

Komplexe zyklischer π -Perimeter mit fluorierten Substituenten

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Darina HEINRICH
aus Bad Muskau

2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. D. LENTZ am Institut für Chemie und Biochemie, Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie der Freien Universität Berlin von April 2012 bis Februar 2016 angefertigt. Sie ist zum Teil aus der Masterarbeit mit dem Titel „Koordinationschemie von Trifluorvinylferrocen und 1,1'-Bis(trifluorvinyl)ferrocen“ vom 30. November 2011 hervorgegangen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieter LENTZ

2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian HASENSTAB-RIEDEL

Disputation am 22.04.2016

Teile dieser Arbeit wurden an folgenden Stellen veröffentlicht

Publikationen:

- Darina Heinrich, Axel Haupt, Dieter Lentz *"Synthesis of Cyclopentadiene Ligands with Fluorinated Substituents by Reaction of Cobaltocene with Fluoroalkenes"*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 30, 5103-5106.
DOI: 10.1002/ejic.201402802
- Darina Heinrich, Willi Schmolke, Dieter Lentz *"Coordination Chemistry of Trifluorovinylferrocene Derivatives"* *J. Fluor. Chem.* in preparation

Posterbeiträge:

- „*Coordination Chemistry of Trifluorovinylferrocene Derivatives*“ 2. Berliner Chemie Symposium, JungChemikerForum, **2012**, Berlin.
- „*Coordination Chemistry of Trifluorovinylferrocene Derivatives*“, 11th Ferrocene Colloquium, **2013**, Hannover.
- „*Cobalt Complexes of Cyclic π -Perimeters with Fluorinated Substituents*“, 5th EuCheMS Chemistry Congress, **2014**, Istanbul.

Vorträge:

- „*Koordinationschemie von Trifluorvinylferrocenderivaten*“, 15. Deutscher Fluortag, **2012**, Schmitten/Dorfweil.
- „*Coordination Chemistry of Trifluorovinylferrocene*“, Graduate School GRK1582/1, 30. Kollegseminar, **2013**, Berlin.
- „*Complexes of Cyclic π -Perimeters with Perfluorinated Vinyl Side Chains*“, 17th European Symposium on Fluorine Chemistry, **2013**, Paris.

- *“Cobalt Complexes of Cyclic π -Perimeters with Fluorinated Substituents”*, Graduate School GRK1582/1, 40. Kollegseminar, **2014**, Berlin.
- *„Cobalt-Komplexe von zyklischen π -Perimetern mit fluorierten Substituenten“*, 16. Deutscher Fluortag, **2014**, Schmitten/Dorfweil.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einer Reihe von Menschen danken, ohne deren Hilfe und Unterstützung das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke ganz besonders Herrn Prof. Dr. Dieter LENTZ für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Anregung zur Anfertigung dieser Arbeit, seine immerwährende Unterstützung und Ermutigungen, seine stete Gesprächsbereitschaft und geduldigen Erklärungen zu theoretischen und praktischen Problemen in all den Jahren. Darüber hinaus gebührt ihm mein Dank für die Aufnahme und das Lösen der Einkristallstrukturen.

Bei Herrn Prof. Dr. Sebastian HASENSTAB-RIEDEL möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein besonderer Dank geht an die Mitglieder und Ehemaligen der AG LENTZ und einigen weiteren Institutskollegen anderer Arbeitsgruppen für die wunderbare Arbeitsatmosphäre, die hilfreichen Diskussionen und Motivation vor allem in schwierigen Phasen dieser Arbeit, allen voran Juliane KRÜGER und Dr. Stefanie FRITZ, die mit ihren Ratschlägen, Humor und Verständnis meinen Arbeitsalltag immer bereichert haben. Des Weiteren sei Alma JAEGER, Annika MEYER, Dr. Błażej DUDA, Dr. Max ROEMER, Dr. Bernd SCHMIDT, Dr. Berit TOPOLINSKI, Philip SCHWEIGHÖFER, Felix BROSI, Dr. Heike HALLER, Dr. Alexander HIGELIN, Dr. Christoph BENTZ und nicht zuletzt meinem Laborkollegen Axel HAUPT gedankt.

Während dieser Arbeit haben mich einige Studenten begleitet. Für ihren Einsatz und das Interesse an meiner Arbeit möchte ich meinen Praktikanten und Bachelorstudenten Willi SCHMOLKE, Sylvia OESTREICH, Anna HERRMANN, Wenja MOSCHKOWITSCH, Philipp ROESCH, Axel HAUPT, Moritz KÖLBACH, Simon DELACROIX und Anna ROHLFS danken.

Ein herzlicher Dank geht an die festangestellten Mitarbeiter des Instituts für deren Unterstützung, vor allem Joachim VÖLTER für Ausgaben von Laborutensilien auch außerhalb der Öffnungszeiten der Materialverwaltung, Kaubonbons, Kaffee und

seinen legendären Matrosenpunsch, weiterhin Daniela DOPPELSTEIN und Dr. Florian ASEN für die Hilfe im Bestellwesen- und Bürokratiewahnsinn, Karl BOHL, Jacqueline GREWE, Lamis SIRES, Inge KANAKARIS-WIRTL, Jürgen-Peter BÖTTCHER, Andre HELLER, Peter SCHARMBERG, Dirk BUSOLD, Heinrich GATTNER, Dirk HAUENSTEIN, Markus PESCHKE, Thomas DREWS, Dr. Jelena WIECKO, Dr. Adelheid HAGENBACH und Manuela WIGLEND, die bei Problemen immer hilfsbereit waren.

Ein großer Dank geht an Juliane KRÜGER, Dr. Stefanie FRITZ, Carsten LÜDTKE, Christian WENDE, Felix BROSI, Dr. Heike HALLER, Dr. Alexander HIGELIN, Gene SENEGES, Philip SCHWEIGHÖFER, Joachim VÖLTER, Martin WOZNIAK und Dr. Christoph BENTZ, die diese Zeit für mich besonders und unvergesslich gemacht haben u.a. mit großartigen Feierabenden mit schlechter 90er-Jahre-Musik, dem ein oder anderen Hackbrötchen oder alkoholischen Getränk.

Für ihre wunderbare Freundschaft und Unterstützung in allen Lebenslagen möchte ich besonders Claudia ZIELKE, Andreas POHLMANN, Cathérine MITZENHEIM, Juliane KRÜGER, Dr. Birgit MÜLLER, Ina HALFPAP, Katja KERBER und Dr. Stefanie FRITZ danken.

Schließlich geht mein größter Dank an meine Familie, insbesondere an meine Mama und Christian, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen konnte und die mir vor allem in schwierigen Phasen dieser Arbeit moralisch beigestanden haben.

1. EINLEITUNG	1
1.1. Einführung	2
1.2. Chemie des Trifluorvinylferrocens	4
1.3. Koordinationschemie der Fluorolefine	7
1.4. Bindungsverhältnisse in Olefinkomplexen	10
2. ALLGEMEINER TEIL	13
2.1. Koordinationsverbindungen des Trifluorvinylferrocens (1)	14
2.1.1. Platinkomplexe	14
2.1.2. Nickelkomplexe	25
2.1.3. Mangankomplexe	30
2.1.4. Palladiumkomplexe	35
2.1.5. Reaktivität gegenüber anderen Metallzentren	45
2.2. Cobaltocen-Derivate mit fluorierten Seitenketten	46
2.2.1. Chemie des Cobaltocens	46
2.2.2. Reaktivität Cobaltocens gegenüber Fluoralkenen	50
2.2.3. Charakterisierung der Cyclopentadiencobaltverbindungen	54
2.2.4. Mechanistische Untersuchungen	64
2.2.5. Reaktivität der Cyclopentadiencobaltverbindungen	70
2.2.6. Reaktivität des Perfluorisopropylcyclopentadiens (37)	77
2.2.7. Cyclopentadienylkomplexe mit einem Perfluorisopropylsubstitenten	83
3. ZUSAMMENFASSUNG	87
4. SUMMARY	88
5. EXPERIMENTELLER TEIL	89
5.1. Allgemeines	90
5.1.1. Arbeitsmethoden	90
5.1.2. Chemikalien	90
5.1.3. Messtechnik, Strukturbestimmung	91

5.2. Synthesen	92
5.2.1. Synthese von 11	92
5.2.2. Synthese von 12a/b	93
5.2.3. Synthese von 13a/b	95
5.2.4. Synthese von 14a/b	96
5.2.5. Synthese von 18	98
5.2.6. Synthese von 19a/b	99
5.2.7. Synthese von 25	101
5.2.8. Synthese von 30a	102
5.2.9. Synthese von 30b	103
5.2.10. Synthese von 31a	104
5.2.11. Synthese von 31b	105
5.2.12. Synthese von 32a	107
5.2.13. Synthese von 32b	108
5.2.14. Synthese von 33	109
5.2.15. Synthese von 37	111
5.2.14. Synthese von 43	112
5.2.15. Synthese von 49	113
6. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	115
7. LITERATURVERZEICHNIS	118
8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	129

1. Einleitung

1.1. Einführung

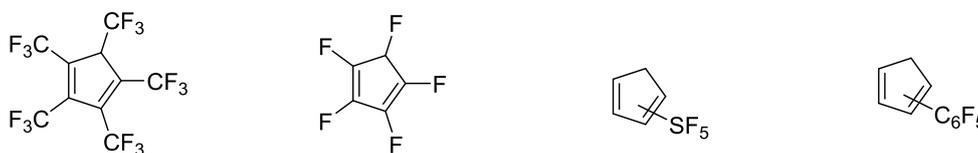
Mit der Entdeckung des Elements Fluor im Jahre 1886 durch MOISSAN wurde der Grundstein zu einer sehr vielfältigen und faszinierenden Chemie gelegt.^[1] Es besteht seit Jahrzehnten ein großes Interesse an fluorhaltigen Verbindungen. Besonders in der chemischen und pharmazeutischen Industrie finden diese unterschiedlichste Anwendungen in Folge ihrer einzigartigen Eigenschaften.^[2-4] Durch die Einführung von Fluor oder fluorierten Substituenten gelang es, anorganische Verbindungen in bis dahin unbekanntem Oxidationsstufen zu erhalten^[5] und die Eigenschaften von organischen Molekülen durch Fluorsubstitution maßgeblich zu verändern.^[6,7]

Die Substitution von Wasserstoff durch Fluor oder Fluoralkylgruppen hat einen drastischen und mitunter auch unerwarteten Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen.^[6,7] Bedingt durch den einzigartigen Charakter der C-F-Bindung. Mit Bindungsdissoziationsenergien bis zu 544 kJ/mol^[8] bildet Fluor die stärkste Einfachbindung zu Kohlenstoff aus, in Zusammenwirken mit der signifikanten Polarität der Bindung, verursacht durch die hohe Elektronegativität Fluors, trägt die C-F-Bindung zur hohen Stabilität der Organofluorverbindungen bei.^[9] Daraus resultieren höhere pK_a-Werte, Lipophilie und unterschiedliches Löslichkeitsverhalten.

Fluorierte Cyclopentadien- bzw. Cyclopentadienyl-derivate sind in Folge ihrer Substitution besonders interessant. So verfügen diese Verbindungen zum Beispiel über eine höhere Acidität (CpH: pK_a = 15.5^[10]; CpH(CF₃)₅: pK_a = ≤ -2^[11]) und Elektronenaffinität basierend auf dem elektronenziehenden Effekt im Vergleich zu ihren Kohlenwasserstoff-Analoga.^[6,7] Darüber hinaus verändern sich die Ligandeneigenschaften in Abhängigkeit von den Fluorsubstituenten, was vor allem im Hinblick auf die Koordinationschemie und Katalyse von Bedeutung ist.^[7,12,13] Fluor besitzt in aromatischen Systemen eine doppelte Wirkung, zum einen Elektronenakzeptor-Eigenschaften über die σ-Bindung und Donoreigenschaften über die π-Bindungen. Dementsprechend handelt es sich bei Perfluorpentamethylcyclopentadien^[11,14] um einen schlechteren σ-Donor- aber um bessere π-Akzeptorliganden, Pentafluor-

cyclopentadien^[15–18] ist hingegen sowohl ein guter Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptor.

Die Einführung fluorierter Substituenten ist jedoch in vielen Fällen problematisch. Beispielsweise ist die Synthese von Cyclopentadienen mit perfluorierten Substituenten auf einige wenige Beispiele begrenzt (Abb. 1).^[11,14,18–20] Die Umsetzung von Nickelocen mit Trifluoridmethan ist bis heute die bewährteste Methode zur Darstellung von Trifluormethylcyclopentadien,^[21] welches als entsprechendes Thalliumsalz auf diverse Metallzentren übertragen werden kann.^[22,23]



Lemal *et al.* 1980^[11] Seppelt *et al.* 1984^[18] Seppelt *et al.* 1994^[20] Deck *et al.* 1996^[19]

Abb. 1: Beispiele für Cyclopentadiene mit fluorierten Substituenten.^[11,18–20]

Gegenstand dieser Arbeit ist es daher, neue Möglichkeiten zur Synthese von Cyclopentadienen bzw. Cyclopentadienylliganden mit fluorierten Substituenten aufzuzeigen und deren Eigenschaften und Koordinationschemie zu untersuchen.

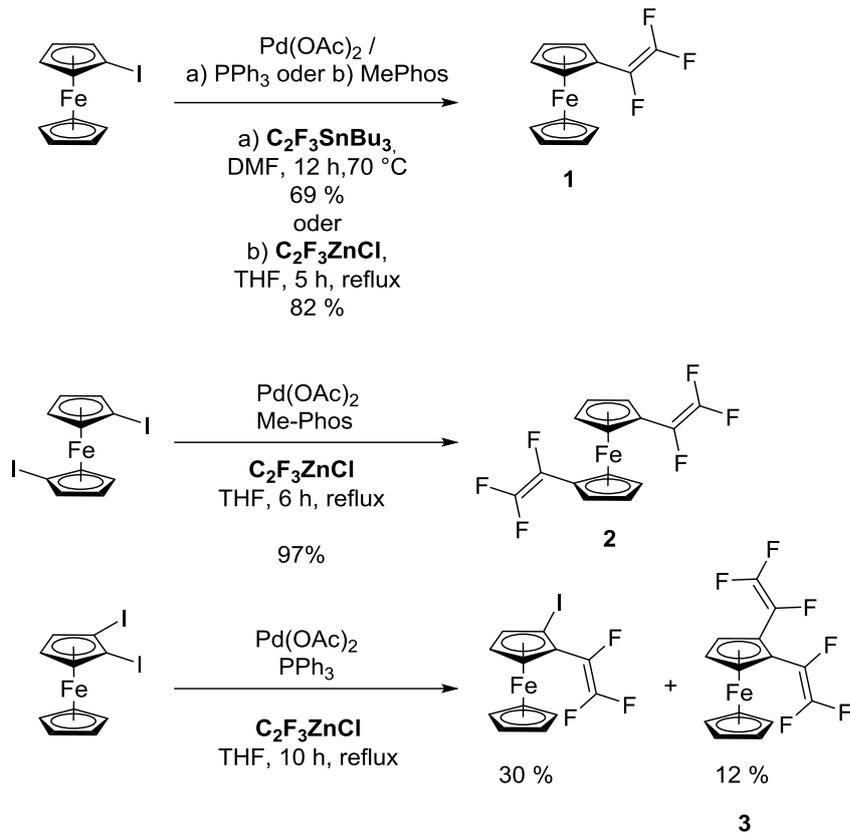
Darüber hinaus sind Cyclopentadienylkomplexe mit einem ungesättigten fluorierten Substituenten nahezu unbekannt. Ein Beispiel hierfür stellt Trifluorvinylferrocen dar, welches infolge der reaktiven C_2F_3 -Einheit ein Ausgangspunkt für eine vielseitige Chemie bildet.^[24,25] Beispielsweise lassen sich durch [2+2]-Cycloadditionen Polymere aufbauen und mittels nukleophiler Substitution ist es möglich, den fluorierten Vinylsubstituenten in β -Position zu derivatisieren.^[26,27] Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Ligandeneigenschaften der perfluorierten Einheit und deren Komplexchemie, um die Reaktivität dieser zu verändern. Aktivierung der C-F-Bindung in α -Position sollte eine Möglichkeit darstellen, Substituenten selektiv an unterschiedlichen Positionen einzuführen.

1.2. Chemie des Trifluorvinylferrocens

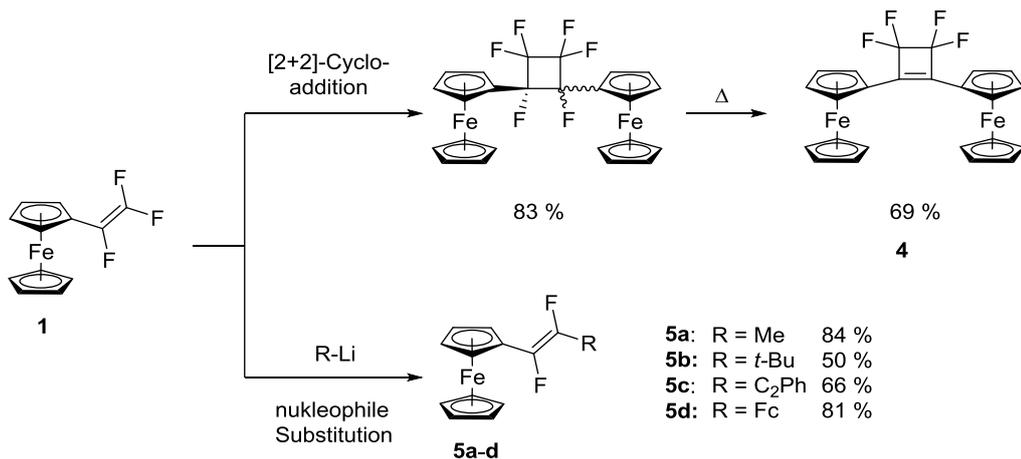
Die Entdeckung Ferrocens im Jahr 1951 eröffnete ein neues Feld in der Organometallchemie.^[28,29] Der redox-aktive Sandwichkomplex zählt zu den wichtigsten und am intensivsten untersuchten Organometallverbindungen.^[30] Gegenüber einer Vielzahl an Ferrocenderivaten, die in den unterschiedlichsten Bereichen wie beispielsweise der Polymerchemie, Elektrochemie und Katalyse Anwendung finden, sind nur wenige Ferrocenverbindungen mit einer perfluorierten Seitenkette wie Trifluormethyl-^[22,31,32] und Perfluorpropenylferrocen^[33] bekannt.

2008 konnte erstmals von LENTZ *et al.* ein Ferrocenderivat mit einem Trifluorvinylsubstituenten durch NEGISHI- oder STILLE-Kupplungen dargestellt werden.^[24,25] Trifluorvinylferrocen (**1**) kann ausgehend von Monoiodferrocen durch Kupplung mit Trifluorvinylzinkchlorid bzw. Trifluorvinylstannan unter Palladiumkatalyse synthetisiert werden (Schema 1). Des Weiteren wurden die disubstituierten Derivate 1,1'-Bis(trifluorvinyl)ferrocen (**2**) und 1,2-Bis(trifluorvinyl)ferrocen (**3**) beschrieben, sowie deren in 3,3'-Position *tert*-Butyl-substituierte Derivate, die eine bessere Löslichkeit und höhere Reaktivität aufweisen. Alle disubstituierten Derivate können ebenfalls mittels NEGISHI-Kupplung erhalten werden.^[24,26,27]

Trifluorvinylferrocenderivate stellen auf Grund des ungesättigten Charakters der Trifluorvinyleinheit einen geeigneten Baustein für Fluor-Kohlenwasserstoff-Polymere dar, welche redox-aktive Ferroceneinheiten beinhalten. Darüber hinaus lässt sich eine vielseitige Chemie durch beispielsweise [2+2]-Cycloaddition^[34] oder Derivatisierung der C₂F₃-Einheit mittels nukleophiler Substitution^[35] entwickeln.

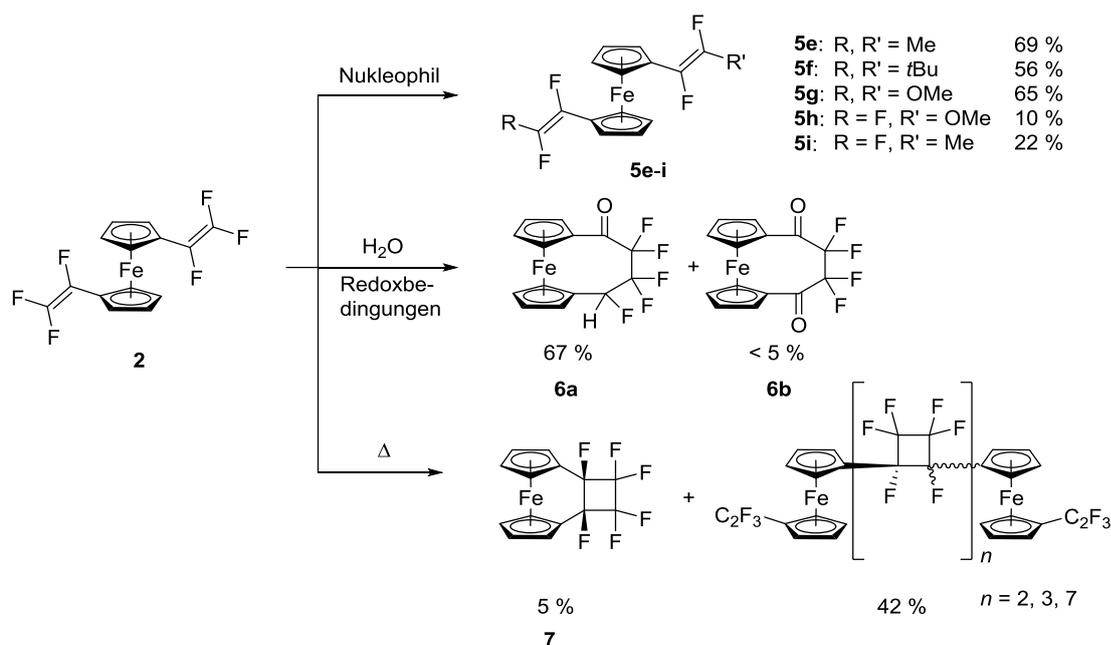


Schema 1: Synthese von Trifluorvinylferrocen (**1**) und Trifluorvinylferrocenderivaten (**2-3**).^[24,25]



Schema 2: Reaktivität von Trifluorvinylferrocen (**1**).^[24,25]

1 dimerisiert bereits bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel; hierbei werden sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomer in gleichen Verhältnissen gebildet (Schema 2).^[25] Durch längeres Erhitzen entsteht unter Fluorideliminierung das Cyclobutenderivat (**4**). Untersuchungen zeigen zudem eine hohe Reaktivität des Trifluorvinylsubstituenten gegenüber Nucleophilen. Bei der Umsetzung mit Organolithiumverbindungen gehen **1** und **2** eine nukleophile Substitution am β -Kohlenstoffatom der C_2F_3 -Gruppe ein. Es werden dabei stereoselektiv die *E*-substituierten Produkte (**5a-i**) in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten gebildet.^[24] Neben **5a-i** werden zudem geringe Mengen an weiteren Stereoisomeren als Nebenprodukte erhalten, die allerdings nicht mittels Säulenchromatographie isoliert werden konnten; das Isomerenverhältnis zwischen den Produkten mit *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-Konfiguration beträgt ca. 24 : 4 : 1.



Schema 3: Reaktivität von 1,1'-Bis(trifluorovinyl)ferrocen (**2**).^[24,27]

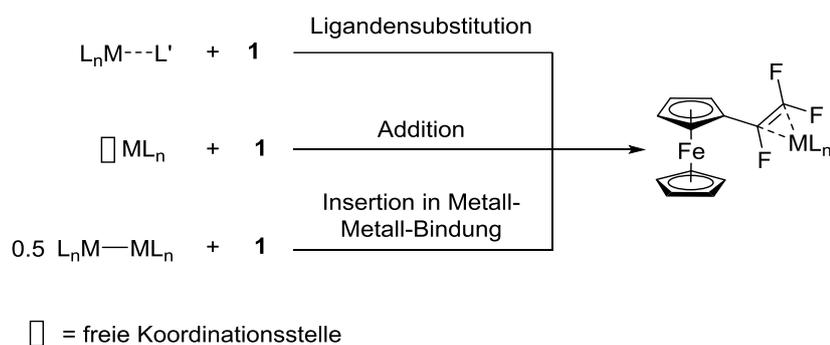
2 ist im Gegensatz zur monosubstituierten Verbindung **1** reaktiver und reagiert bereits bei Kontakt mit Kieselgel oder unter anderen Redoxbedingungen zu verbrückten Ferrocenderivaten, den sogenannten *ansa*-Ferrocenen **6a** und **6b** (Schema 3).^[27] Hierbei wird ein autokatalytischer Redoxmechanismus angenommen, in dem 1,1'-Bis(trifluorovinyl)ferrocen oxidiert wird und darauf in α -Position angegriffen werden kann. Durch den folgenden Ringschluss bildet sich ein Intermediat, welches zunächst protoniert und anschließend nach HF-Eliminierung der C(F)(OH)-Gruppe und

Carbonylbildung von **2** reduziert werden kann. Analog zu der monosubstituierten Verbindung **1** findet beim Erhitzen von **2** eine inter- und intramolekulare [2+2]-Cycloaddition statt. Neben dem intramolekularen Produkt **7** entstehen diverse intermolekular gebildete Oligomere, die durch längeres Erhitzen oder durch Polykondensation mit 1,1'-Dilithioferrocen Fluor-Kohlenwasserstoff-Polymere bilden.^[26,36]

1.3. Koordinationschemie der Fluorolefine

Fluorierte Alkene sind wichtige Grundbausteine für die Polymerchemie. Die industriell synthetisierten Polymere Polytetrafluorethylen (PTFE), Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) zeichnen sich sowohl durch thermische Stabilität als auch chemische Inertheit sowie durch gute dielektrische Eigenschaften aus und finden daher einen weitverbreiteten Anwendungsbereich im alltäglichen Leben (Vertrieb an Fluorpolymeren im Jahr 2000 über 2 Milliarden US-Dollar^[37]).^[38–41] Darüber hinaus sind fluorierte Alkene von großer technischer Bedeutung in der chemischen, elektrotechnischen, Bau- und Automobilindustrie und bieten sich auf Grund ihrer starken π -Akzeptoreigenschaften als Liganden für diverse Metallkomplexe an. Dennoch ist die Organometallchemie von fluorierten Alkenen im Kontrast zu ihren Kohlenwasserstoff-Analoga wenig untersucht. Ein Grund hierfür könnte das unterschiedliche Polymerisationsverhalten von Fluorolefinen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoff-Derivaten sein. Die Polymerisation von Olefinen kann koordinativ oder radikalisch verlaufen, hierbei ist die Verwendung von Metallkatalysatoren energieeffizienter und liefert eine besser Reaktionskontrolle; so können durch den Einsatz von Katalysatoren weniger verzweigte Polymere mit höheren Dichten erzeugt werden.^[42,43] Ein essentieller Zwischenschritt ist hierbei die Koordination des Olefins an das Metallzentrum wie beispielsweise in der ZIEGLER-NATTA-Polymerisation.^[44–48] Fluorierte Olefine hingegen polymerisieren über einen radikalischen Mechanismus ohne die Beteiligung eines Katalysators und bilden lineare Polymere in hohen Molekulargewichten.^[49,50] Die Reaktionskontrolle verläuft hierbei durch den Zusatz von Additiven oder die Wahl der Reaktionsbedingungen.

Bisher sind nur wenige Übergangsmetallkomplexe von nicht zyklischen fluorierten Alkenen mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht worden; diese beziehen sich zumeist auf einfache nichtfunktionalisierte Alkene wie Tetrafluorethen (TFE).^[51–68] Die ersten Beispiele solcher Tetrafluorethen-Komplexe wurden in den 1960er-Jahren von CRAMER *et al.* publiziert.^[69] Neben TFE wurden auch diverse teilfluorierte und länger-kettige Fluorolefine wie Butadien- oder Allenderivate an verschiedene Metallzentren koordiniert.^[70–75] Es gibt allerdings auch detaillierte Untersuchungen zu speziellen Alkenen wie beispielsweise Octafluorocyclooctatetraen.^[76–85] Im Hinblick auf die Problematik der C-F-Bindungsaktivierung rückt seit dem letzten Jahrzehnt die Organometallchemie fluorierter Olefine immer deutlicher in den Fokus der Forschung.^[86–94]

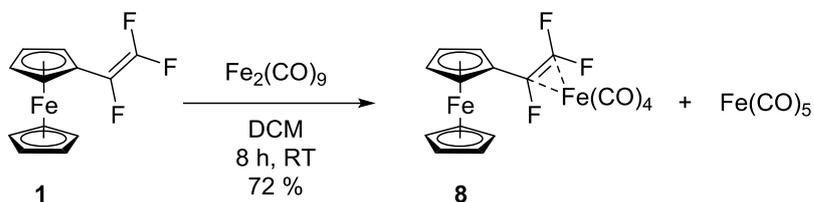


Schema 4: Möglichkeiten der Synthese von Trifluorvinylferrocenkomplexen.

Für die Darstellung von Trifluorvinylferrocenkomplexen gibt es verschiedene Synthesewege, wie beispielsweise durch Ligandenaustauschreaktion; hierbei werden schwach gebundene Liganden wie Ethen oder Solvensmoleküle wie Tetrahydrofuran ersetzt. Zudem ist eine Addition von Trifluorvinylferrocen (**1**) an koordinativ ungesättigte Metallfragmente denkbar. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Insertion von **1** in Metall-Metall-Bindungen (Schema 4).

Bereits in vorangegangenen Untersuchungen im Rahmen der Masterarbeit^[95] wurde $[Fe(CO)_4(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**8**) durch die Addition von **1** an das koordinativ ungesättigte $[Fe(CO)_4]$ -Fragment synthetisiert (Schema 5). Hierbei wird das $[Fe(CO)_4]$ -Fragment und Pentacarbonylisen ausgehend von Dieisennoncarbonyl gebildet.

Umsetzungen mit weiteren Eisencarbonylen wie Dodecacarbonyltri Eisen und Pentacarbonyleisen führen hingegen nicht zur Bildung von **8**.



Schema 5: Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**8**).

In der Festkörperstruktur besetzt der Trifluorvinylferrocenligand eine äquatoriale Position des leicht verzerrten trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeders (Abb. 2). Die Kohlenstoffatome der Trifluorvinylgruppe, das Eisenatom und die äquatorialen Carbonylliganden sind in einer Ebene angeordnet. Die Geometrie ist vergleichbar zu der von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2)]$, die strukturell durch Gaselektronenbeugung untersucht wurde.^[96]

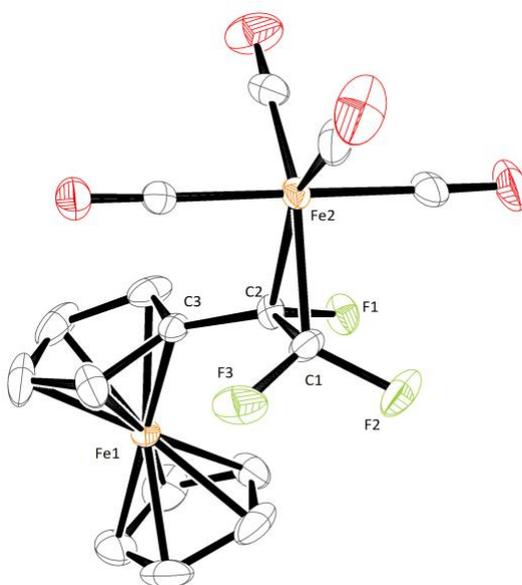


Abb. 2: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**8**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **8**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C(1) – F(3)	1.372(6)	C(2) – C(3)	1.471(5)	F(2) – C(1) – F(3)	106.4(4)
C(1) – F(2)	1.358(5)	Fe(2) – C(1)	1.976(4)	C(1) – C(2) – C(3)	127.1(4)
C(2) – F(1)	1.392(5)	Fe(2) – C(2)	2.068(4)	C(1) – Fe(2) – C(2)	40.8(2)
C(1) – C(2)	1.413(7)				

1.4. Bindungsverhältnisse in Olefinkomplexen

Die Bindungsverhältnisse von Metall-Olefin-Komplexen (sogenannte π -Komplexe) wurden erstmals von DEWAR, CHATT und DUNCANSON beschrieben.^[98,99] Die Bindung zwischen Metallzentrum und Olefin beruht demnach auf zwei Komponenten, der σ -Hinbindung und der π -Rückbindung, die beide voneinander abhängig sind (synergetisch). Die Hinbindung wird durch die Wechselwirkung des HOMOs des Alkens mit symmetrieeigneten unbesetzten Orbitalen des Metalls ausgebildet; dabei entsteht eine Bindung mit σ -Charakter. Die Rückbindung erfolgt durch Abgabe von Elektronendichte aus den besetzten Metall- d_{xy} - oder anderen d_{π} - p_{π} -Hybridorbitalen in antibindende π^* -Orbitale (LUMO) des Olefins (Abbildung 3).

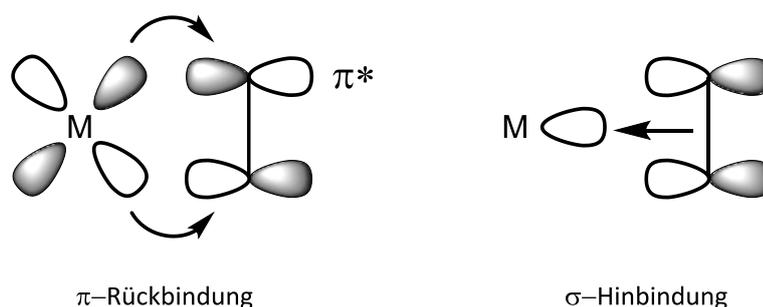


Abb. 3: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD-Modell); σ -Hinbindung (rechts) und π -Rückbindung (links).

Die anteilige Verteilung der Hin- und Rückbindung an der Bindung zwischen Metall und Olefin ist abhängig von mehreren Faktoren:

- elektronischen Zustand des Metallzentrums
- Coliganden am Metall
- Substituenten am Olefin

Generell begünstigt eine hohe Elektronenaffinität des Metalls die σ -Hinbindung (guter σ -Akzeptor) und eine geringe Promotionsenergie die π -Rückbindung (guter π -Donor). Coliganden mit starkem π -Akzeptorcharakter wie beispielsweise Carbonyl- oder Phosphanliganden konkurrieren mit dem Olefin um die Elektronendichte am Metall; dies führt zu einer Schwächung der π -Rückbindung, vor allem wenn der Coligand sich in *trans*-Stellung zum Olefin befindet (*trans*-Einfluss). σ -Donorliganden hingegen stärken die Rückbindung, da Elektronendichte an das Olefin abgegeben wird. Substituenten am Olefin haben ebenfalls Einfluss auf die Koordination. Olefine mit stark elektronegativen Substituenten wie beispielsweise Tetrafluorethen oder Tetracyanethen bewirken eine starke π -Akzeptor- aber schwache σ -Donorfähigkeit des Olefins.

Ein starker π -Rückbindungsanteil hat Einfluss auf die Geometrie des Komplexes. Die stärkere Besetzung des π^* -Orbitals des Olefins hat zur Folge, dass die C-C-Doppelbindung aufgeweitet wird im Vergleich zum freien Liganden. Darüber hinaus wird bei einem starken π -Rückbindungsanteil eine Verkürzung der Metall-Ligand-Bindung beobachtet. Bei der Koordination eines Olefins kommt es außerdem zur Abweichung von der Planarität des Olefins; diese nimmt mit steigender Elektronegativität der Substituenten zu, da mit höherer Elektronegativität der Substituenten stärkere Bindungen ausgebildet werden, wenn diese über einen größeren p-Charakter verfügen (BENT'sche Regel).^[100] Daraus resultiert eine Absenkung der Energie des LUMOs, die zu einer energetisch günstigeren Überlappung der d- und p-Orbitale führt und somit die π -Rückbindung stärkt.^[101] Bei Fluorolefinen trägt ein weiterer Effekt zur Stabilisierung der Koordination bei. Durch die Pyramidalisierung nimmt die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Fluors mit den Orbitalen der C-C-Doppelbindung ab.^[102]

Bei Komplexen in denen die Abweichung von der Planarität des Liganden sehr groß ist, ähnelt die Struktur eher einem Metallacyclopropan (Abb. 4). Die Bindungen zwischen Metall und Olefin werden im Metallacyclopropan-Modell als zwei lokalisierte $2e2c-\sigma$ -Bindungen mit dem Alken als biradikalischen zweizähnigen Liganden beschrieben. Sowohl DCD-als auch Metallacyclopropan-Modell stellen Grenzfälle dar.

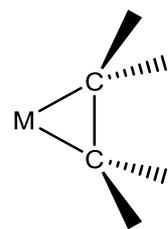


Abb. 4: Metallacyclopropanmodell eines Alken-Komplexes.

Untersuchungen von HOFFMANN *et al.* zeigen hingegen, dass die realen Bindungsverhältnisse in Metall-Olefin-Komplexen zwischen diesen beiden Modellen liegen.^[103]

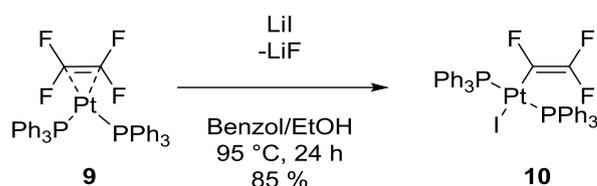
Bei vielen Olefinkomplexen kann mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie beobachtet werden, dass das Alken um die Metall-Alken-Achse rotiert. Die Rotation um die Doppelbindung des Alkens ist hingegen nicht möglich, daher spricht man von einer sogenannten gehinderten Ligandenbewegung oder Propeller-Rotation. Diese ist abhängig von der π -Rückbindung. Der π -Rückbindungsanteil bestimmt die Orientierung des Olefins, um die optimale Überlappung der d- und p-Orbitale zu ermöglichen. Durch die Position des Olefins bezüglich des Metalls hat die Propeller-Rotation Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes, z.B. auf die Regioselektivität metallkatalysierter Reaktionen.^[52] Eine starke π -Rückbindung wie beispielsweise für Tetrafluorethen erlaubt keine Rotation oder führt zu einer sehr hohen Energiebarriere für die Propeller-Rotation. Sowohl der Ligand als auch die Elektronenkonfiguration des jeweiligen Metalls hat Einfluss auf die Höhe der Energiebarriere der Rotation um die Alken-Metall-Achse. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass Komplexe mit einem d^6 -Metall als Zentralatom niedrige Energiebarrieren aufweisen.^[103] Die Ligandenbewegung ist an einer Vielzahl von Olefinkomplexen untersucht worden wie beispielsweise $[\text{RhCp}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)_2]$,^[104] $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ ^[105] und $[\text{CrCp}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ ^[105,106].

2. Allgemeiner Teil

2.1. Koordinationsverbindungen des Trifluorvinylferrocens (1)

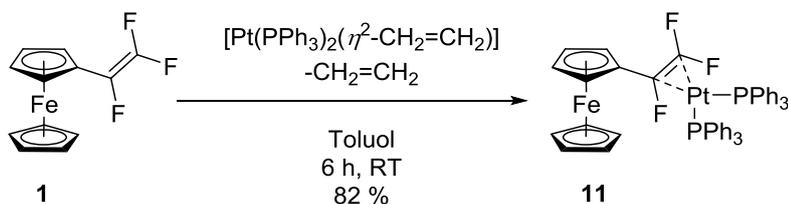
2.1.1. Platinkomplexe

Platin bildet mit Fluorolefinen eine Vielzahl an stabilen Komplexen, deren Synthese und Reaktivität bereits in den 70er-Jahren von STONE *et al.* [63,107–110] und KEMMITT *et al.* [111,112] intensiv untersucht wurde. Anhand dieser Platin(0)-Verbindungen wurde u.a. die durch BRÖNSTED- bzw. LEWIS-Säuren initiierte elektrophile Addition des Olefins an das Platinzentrum unter C-F-Aktivierung studiert. [111,113–115] 1973 gelang es erstmals, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{CF}_2)]$ (**9**) durch Umsetzung mit Lithiumiodid in die entsprechende Pt(II)-Perfluorvinylspezies **10** zu überführen (Schema 6). [115]



Schema 6: Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CF}_2=\text{CF}_2)]$ (**9**) mit Lithiumiodid unter Bildung der Perfluorvinylspezies **10**. [115]

Bereits in früheren Untersuchungen im Rahmen der Masterarbeit [95] wurde durch Substitution des schwachgebundenen Ethenliganden in $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ der Platin(0)-Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**11**) synthetisiert (Schema 7).



Schema 7: Synthese von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**11**).

Die Metallkoordinationsgeometrie des Pt(0)-Komplexes **11** ähnelt den von STONE *et al.* beschriebenen Komplexen diverser Fluoralkene mit dem $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ -Strukturmotiv. [109] Anhand der Einkristallstrukturanalyse werden die unter Kapitel 1.4. aufgeführten Einflüsse der Koordination auf **1** ersichtlich, u.a. eine Pyramidalisierung der Trifluorvinyleinheit um den p-Charakter in der C-F-Bindung zu maximieren (Abb.

5). Dies deutet auf einen großen π -Rückbindungsanteil vom Metallzentrum zum antibindenden π^* -Orbital der C_2F_3 -Einheit hin. Außerdem wird eine Aufweitung der C-C-Doppelbindung beobachtet (1.447(6) Å) im Vergleich zu **1** (1.311(2) Å).^[25] Die Koordinationsgeometrie des Platinzentrums ist leicht verzerrt trigonal planar bzw. Y-förmig, wenn der Mittelpunkt der C-C-Doppelbindung der Trifluorvinylgruppe als Koordinationszentrum angenommen wird.

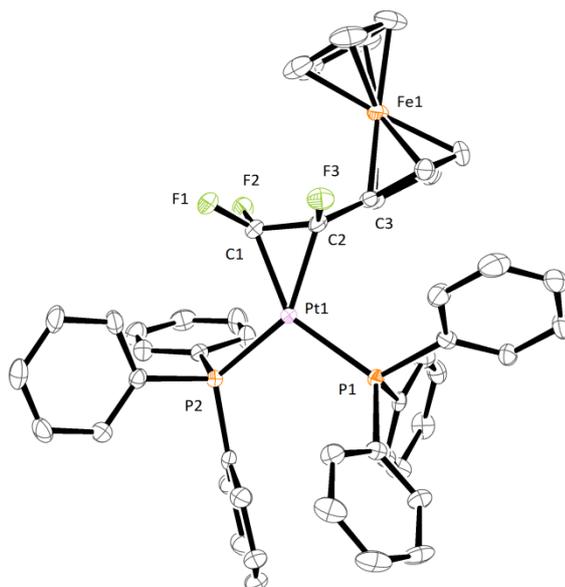


Abb. 5: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**11**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **11**.

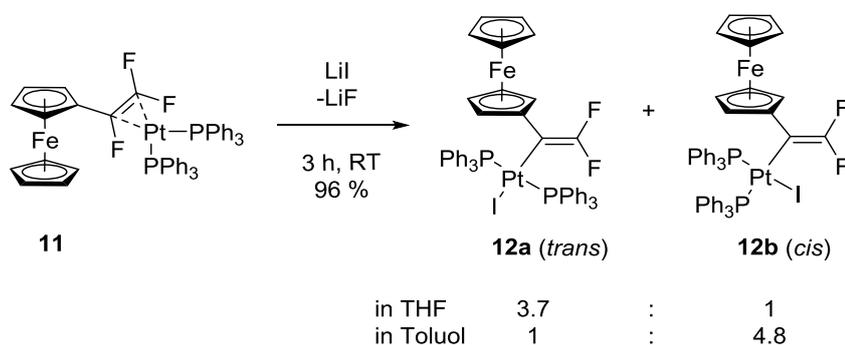
Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
Pt – C(1)	2.019(4)	C(1) – C(2)	1.447(6)	C(1) – Pt – C(2)	41.2(2)
Pt – C(2)	2.093(4)	C(1) – F(1)	1.379(5)	P(2) – Pt – P(1)	105.7(4)
Pt – P(1)	2.311(1)	C(1) – F(2)	1.365(5)	F(2) – C(1) – F(1)	120.1(3)
Pt – P(2)	2.313(1)	C(2) – F(3)	1.399(5)	C(1) – C(2) – C(3)	123.7(4)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von **11** gegenüber LEWIS-Säuren und die Möglichkeit einer C-F-Aktivierung untersucht. Eine Umsetzung von **11** mit Zinntetrachlorid führt zur Bildung eines farblosen Niederschlages der durch IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen als

$[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[116,117] charakterisiert werden konnte. Die Bildung einer Difluorvinylplatin(II)-Spezies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Verwendung von Lithiumiodid anstelle von Zinntetrachlorid als LEWIS-Säure könnte die Fähigkeit zur Fluorideliminierung verbessern und somit die C-F-Aktivierung unterstützen, da die hohe Gitterenergie von Lithiumfluorid die oxidative Addition thermodynamisch begünstigen könnte.

Die Reaktion von **11** mit Lithiumiodid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führt zur oxidativen Addition unter C-F-Bindungsaktivierung in α -Position (Schema 8). Es werden infolge der quadratisch planaren Koordinationssphäre des Platin(II)-Zentrums zwei Isomere (**12a/12b**) in einem Verhältnis von 1 : 3.7 (*cis:trans*) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Das Isomerenverhältnis scheint abhängig vom Lösungsmittel zu sein; führt man die Reaktion in Toluol durch, so wird bevorzugt das *cis*-Isomer **4b** gebildet (4.8:1/*cis:trans*).

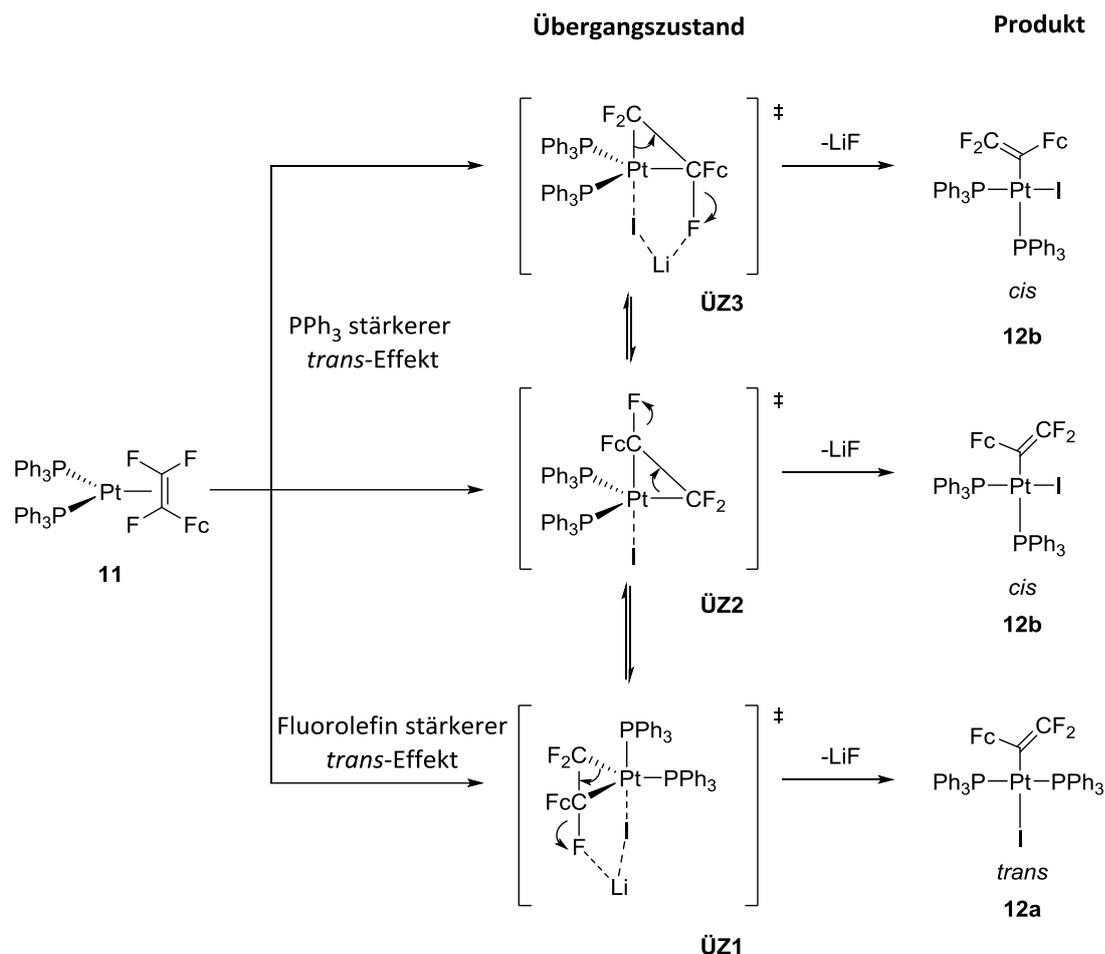


Schema 8: Synthese von **12a** und **12b** durch oxidative Addition in Gegenwart von Lithiumiodid.

Die Bildung des *cis*-Isomers **12b** ist überraschend, da bei ähnlichen oxidativen Additionen von Platin-Komplexen mit Tetrafluor-, Chlortrifluor- oder Bromtrifluorethen als Liganden in unterschiedlichen Lösungsmitteln ausschließlich das *trans*-Isomer gebildet wird.^[113,118,119] Dies könnte im Zusammenhang mit den *trans*-Effekten der Liganden stehen, diese sind vor allem bei quadratisch planaren Komplexen von großer Bedeutung und üben sowohl thermodynamische als auch strukturelle Einflüsse auf die Komplexe aus.^[120] Der *trans*-Effekt ist in erster Linie ein kinetischer Effekt, da nicht immer das thermodynamisch stabilere Produkt gebildet

wird. Im Allgemeinen verfügen gute π -Akzeptoren und σ -Donoren über einen hohen *trans*-Effekt, dabei ist der *trans*-Effekt von Fluorolefinen gegenüber von Phosphanen größer.^[121] Dieses zeigt sich in der oxidativen Addition der Platin-Komplexe mit Chlortrifluor- oder Bromtrifluorethen als Liganden, die zur Bildung der *trans*-Produkte führt. In dieser Reaktion üben die Fluorolefine den dirigierenden Einfluss aus und deuten somit auf einen stärkeren *trans*-Effekt der Fluorolefine gegenüber der Phosphanliganden hin. Die Fluorolefin-Platin(0)-Komplexe können hierbei als quadratisch planar angenommen werden, wenn man von einem Metallocyclopropan ausgeht (vgl. Kapitel 1.4.). Die Bildung beider Isomere **12a/b** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel spricht für ähnlich starke *trans*-Effekte der Phosphanliganden und Trifluorvinylferrocens. TFE, Chlortrifluor- und Bromtrifluorethen haben als bessere π -Akzeptoren anscheinend stärkere *trans*-Effekte auf Grund der vier stark elektronegativen Substituenten.

Von entscheidender Bedeutung für die Bildung der Produkte ist die Geometrie des Übergangszustandes, der nach CHATT und ORGEL als trigonal bipyramidal angenommen wird. Die Liganden mit dem größeren *trans*-Effekt sind hierbei in der äquatorialen Position angeordnet.^[122,123] Die Anordnung der Liganden im Übergangszustand scheint entscheidend für die Stereochemie des Produktes zu sein (Schema 9). Besetzen die Phosphanliganden zwei äquatoriale Positionen der trigonalen Bipyramide (ÜZ1 und ÜZ2) wird das Additionsprodukt in *cis*-Konfiguration gebildet. Der Trifluorvinylferrocenligand kann sich hierbei unterschiedlich anordnen, zum einen befindet sich die CF₂-Gruppe und zum anderen die CFFc-Gruppe in der axialen bzw. äquatorialen Position. Aus diesen beiden Anordnungen ergeben sich zwei Enantiomere in *cis*-Konfiguration. Übt hingegen das Fluorolefin den stärkeren *trans*-Effekt aus, so besetzt **1** zwei Positionen in der äquatorialen Ebene (ÜZ3), dies führt zur Bildung des *trans*-Isomers **12a**. Die Übergangszustände ÜZ1-3 stehen wahrscheinlich mittels Berry-Pseudo-Rotation im Gleichgewicht zueinander. Dies würde die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung möglicherweise erklären. Demnach stabilisiert Toluol eher die Übergangszustände ÜZ1 und 2, während Tetrahydrofuran ÜZ3 stabilisiert.



Schema 9: Vermuteter Mechanismus der oxidativen Addition an **11**.

Die Isomere **12a** und **12b** sind bei Raumtemperatur und bis 50 °C nicht ineinander überführbar, wie ¹⁹F-NMR-Messung bei 20 bis 50°C zeigen. Das bedeutet, dass nicht von einem einzigen Übergangszustand ausgegangen werden kann, aus dem sich das kinetisch favorisierte Isomer bildet und sich anschließend in das thermodynamisch stabilere Produkt umwandelt. Das lösungsmittelabhängige Isomerenverhältnis kann demnach nicht auf die Bildung und Stabilisierung eines kinetischen und thermodynamischen Produktes zurückgeführt werden.

Führt man die Reaktion von **11** mit einem Überschuss an Lithiumiodid in Tetrahydrofuran bei 30 °C durch, kann die Bildung einer dritten F₂C=CFc-Platinspezies (**12c**) beobachtet werden. Dabei handelt es sich nicht um einen Fluoridokomplex, da die entsprechende ¹⁹F-NMR-Resonanz nicht im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Aus den Integralverhältnissen im ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektrum ist es

ebenfalls auszuschließen, dass es sich um $trans$ -[Pt(η^1 -CF₂=CFc)₂(PPh₃)₂] handelt. Wahrscheinlicher ist es, dass es sich um eine $trans$ -[Pt(η^1 -CF₂=CFc)X(PPh₃)₂] handelt, wobei X ein weiteres Halogen darstellen könnte, oder um ein [Pt(η^1 -CF₂=CFc)I₂(PPh₃)]-Anion durch die Substitution eines Phosphanliganden.

Die Festkörperstruktur des $trans$ -Isomers **12a** ist in Abbildung 7 gezeigt. Geeignete Kristalle des cis -Isomers **12b** für eine Einkristallstrukturanalyse konnten hingegen nicht erhalten werden. Das Platinzentrum weist wie zu erwarten eine leicht verzerrte quadratisch planare Koordinationsgeometrie auf; die Triphenylphosphanliganden stehen hierbei in $trans$ -Position zueinander und die Difluorvinyleinheit ist η^1 über das C1-Atom an das Metallzentrum gebunden. In Folge der oxidativen Addition und dem damit verbundenen veränderten Bindungsmodus liegen die Kohlenstoffatome und die Fluoratome der Difluorvinyleinheit in einer Ebene und es liegt keine Pyramidalisierung wie im Alkenkomplex **11** vor. Der Neigungswinkel α zwischen den

Cyclopentadienyleinheiten des Ferrocens beträgt 0.59°. Die beiden Cyclopentadienylliganden befinden sich in annähernd ekliptischer Position zueinander; die Abweichung β beträgt 0.79°.

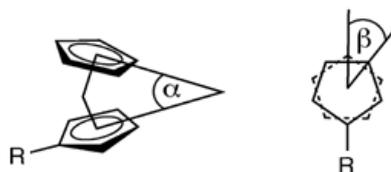


Abb. 6: Neigungswinkel α , Abweichung von der ekliptischen Position β

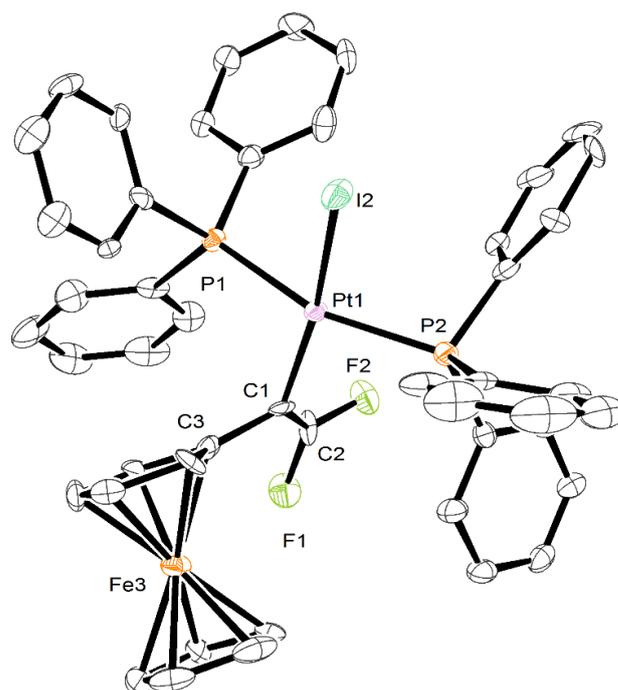


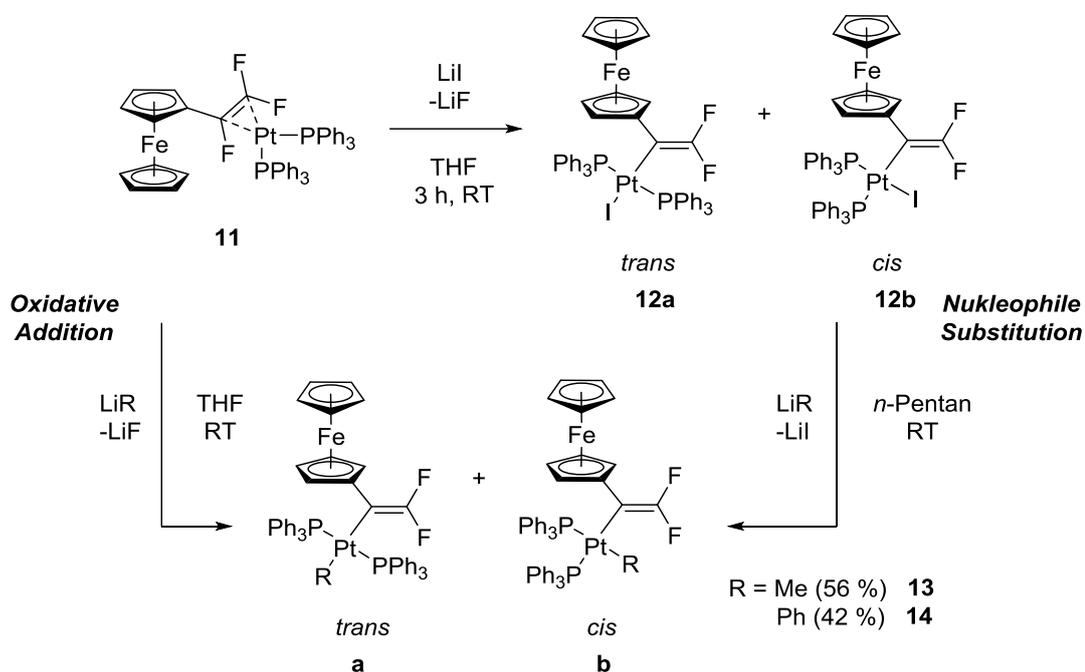
Abb. 7: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $[\text{PtI}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-difluorvinylferrocen})]$ (**12a**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **12a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
Pt(1) – C(1)	2.016(12)	C(1) – C(2)	1.279(13)	C(1) – Pt – P(1)	91.6(3)
Pt(1) – I(2)	2.661(12)	C(2) – F(1)	1.380(11)	C(1) – Pt – I(2)	163.4(3)
Pt(1) – P(1)	2.296(8)	C(2) – F(2)	1.330(11)	F(2) – C(2) – F(1)	106.7(7)
Pt(1) – P(2)	2.297(9)	C(1) – C(3)	1.532(14)	C(2) – C(1) – C(3)	122.1(8)

Neben Lithiumiodid können auch Nukleophile verwendet werden, um durch oxidative Addition Platin(II)-Komplexe darzustellen. Die Umsetzung von **1** mit den Lithiumorganylen Methyllithium und Phenyllithium führt ebenfalls zu Isomerengemischen der Platin(II)-Komplexe $[\text{PtMe}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-difluorvinylferrocen})]$ (**13a/13b**) bzw. $[\text{PtPh}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-difluorvinylferrocen})]$ (**14a/14b**). Alternativ können **13a/13b** und **14a/14b** ausgehend von dem Isomerengemisch **12a/12b** durch Umsetzung mit Methyllithium bzw. Phenyllithium erhalten werden (Schema 10). Hierbei wird der Iodid-Liganden durch eine Methyl- bzw. Phenylgruppe ersetzt. Eine

Spaltung der Platin-Kohlenstoff-Bindung und die Einführung eines Substituenten in α -Position der Difluorvinyleinheit findet hierbei nicht statt.

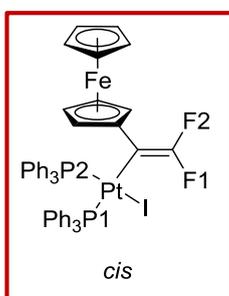


Schema 10: Synthese der Difluorvinylverbindungen **13a/13b** und **14a/14b**.

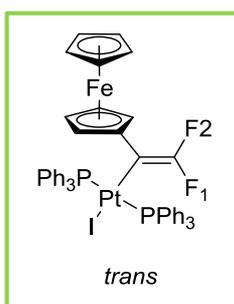
Es zeigt sich für die Phenyl- bzw. Methylanaloga die gleiche Tendenz der Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerenverteilung wie für **12a/12b**. Die *cis*-Form (**13b/14b**) wird bevorzugt in unpolaren Lösungsmitteln (*n*-Pentan oder Toluol) und die *trans*-Form (**13a/14a**) bevorzugt in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran gebildet. Die Reaktion von **11** mit Methylolithium bzw. Phenyllithium führt zu keinem quantitativen Umsatz; auch eine Verlängerung der Reaktionszeit von 3 h auf 48 h hat keinen Einfluss auf die Ausbeute. Der Grund hierfür ist möglicherweise die Bildung von $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können die Signale bei 29.1 ppm ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1874 \text{ Hz}$) bzw. 20.1 ppm ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1736 \text{ Hz}$) den Verbindungen *cis*- $[\text{PtMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (27.7 ppm; $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1900 \text{ Hz}$)^[124] bzw. *cis*- $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (18.4 ppm; $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1763 \text{ Hz}$)^[125] zugeordnet werden. Die Nebenreaktion steht somit in Konkurrenz zur oxidativen Addition.

Für die Platin(II)-Komplexe **12a/b**, **13a/b** und **14a/b** werden im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Resonanzen mit AB-Aufspaltungsmuster und ^{195}Pt -Satelliten beobachtet. Die

Zuordnung der Signale ist über die F-P-Kopplungskonstanten möglich. Das *cis*-Isomer zeigt eine große (ca. 30 Hz) und eine kleine F-P-Kopplung (ca. 5 Hz), wohingegen im Fall des *trans*-Isomers die Fluoratome zu beiden Phosphoratomen mit kleinen Kopplungskonstanten (ca. 5 Hz) koppeln (Abb. 8). Die unterschiedlichen F-P-Kopplungskonstanten für *cis*- und *trans*-Isomer werden ebenfalls von STONE *et al.* exemplarisch in den Komplexen *cis*-[(Et₃P)₂Pt(CF=CF₂)Br] (23/34 Hz) und *trans*-[(Et₃P)₂Pt(CF=CF₂)Br] (6/4 Hz) beobachtet.^[109] Generell weist der in *trans*-Stellung zum Vinyligenanden stehende Phosphanligand eine höhere F-P-Kopplungskonstante auf, dies wird in der Literatur mit dem *trans*-Effekt der Phosphanliganden begründet.^[119] Die F-F-Kopplungskonstante beträgt ca. 60 Hz für alle Pt(II)-Komplexe und ist charakteristisch für eine geminale F-F-Kopplung; dies weist auf eine oxidative Addition in α -Position der Trifluorvinylgruppe hin. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind exemplarisch für die beiden Isomere des Iodido-Komplexes **12a/12b** in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt. Die ¹⁹⁵Pt-Resonanzen konnten aufgrund der geringen Löslichkeit der Platinkomplexe nicht bestimmt werden.

Tabelle 4: ¹⁹F-NMR und ³¹P{¹H}-NMR Daten für **12b** (*cis*).

	δ [ppm]	J [Hz]				
		¹⁹ F ₁	¹⁹ F ₂	³¹ P ₁	³¹ P ₂	¹⁹⁵ Pt
¹⁹ F ₁	-73.9		60	34	4	122
¹⁹ F ₂	-79.2	60		5	4	191
³¹ P ₁	12.8	34	5		17	2016
³¹ P ₂	14.9	4	4	17		3995
¹⁹⁵ Pt		122	191	2016	3995	

Tabelle 5: ¹⁹F-NMR und ³¹P{¹H}-NMR Daten für **12a** (*trans*).

	δ [ppm]	J [Hz]			
		¹⁹ F ₁	¹⁹ F ₂	³¹ P	¹⁹⁵ Pt
¹⁹ F ₁	-75.3		60	5	172
¹⁹ F ₂	-80.8	60		4	199
³¹ P	17.7	5	4		2952
¹⁹⁵ Pt		172	199	2952	

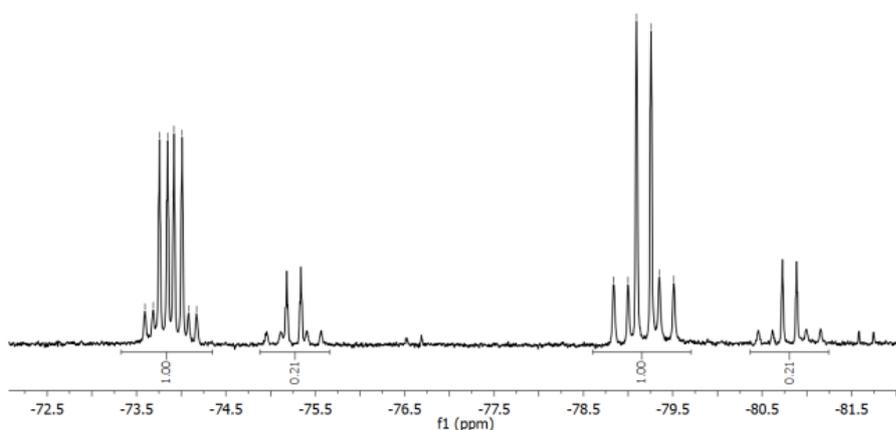


Abb. 8: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktion von **3** mit Lithiumiodid in Toluol zu **12a/12b**.

Die Diastereomere können zudem eindeutig im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anhand ihres Aufspaltungsmusters voneinander unterschieden werden. Für das *trans*-Isomer wird auf Grund der chemischen Äquivalenz der Phosphoratome ein Tripletts bzw. ein Dublett von Dublett mit gleicher Kopplungskonstante zwischen Fluor- und Phosphorkern beobachtet. Das *cis*-Isomer zeigt hingegen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen mit einem ddd-Aufspaltungsmuster, verursacht durch die Kopplung zwischen den Phosphoratomen und den Kopplungen zu den beiden inäquivalenten Fluoratomen der Difluorvinylgruppe (Abb. 9). Die P-Pt-Kopplungskonstanten unterscheiden sich erheblich für die beiden Isomere, so sind diese für die *cis*-Verbindungen bedeutend größer. VENANZI *et al.* untersuchten anhand von Pt-P-Kopplungen die Art des *trans*-Effekts in Platinkomplexen und erklären die höheren Pt-P-Kopplungskonstanten in *cis*-Platin-Isomeren mit einer Stärkung der Pt-P-Bindung in Folge eines höheren s-Anteils an der σ -Bindung.^[126] Beispielsweise beträgt die Pt-P-Kopplung in *trans*-[PtCl₂(PBu₃)₂] 2380 Hz, in der analogen *cis*-Verbindung jedoch 3508 Hz.

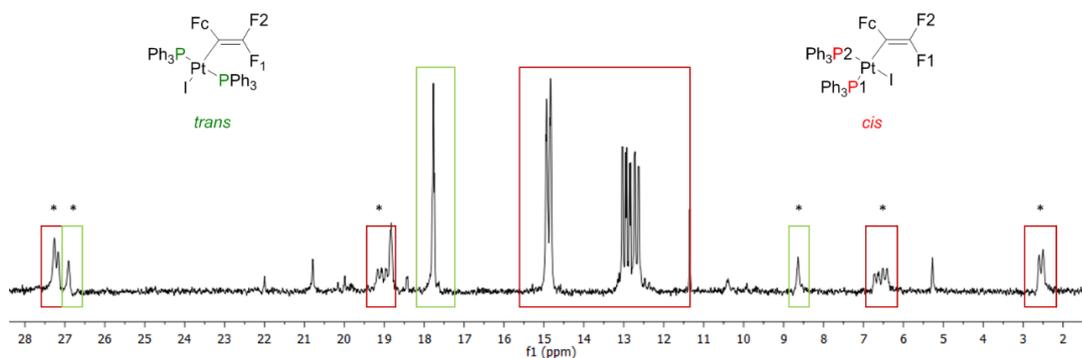


Abb. 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12a** (grün) und **12b** (rot) (* ^{195}Pt -Satelliten).

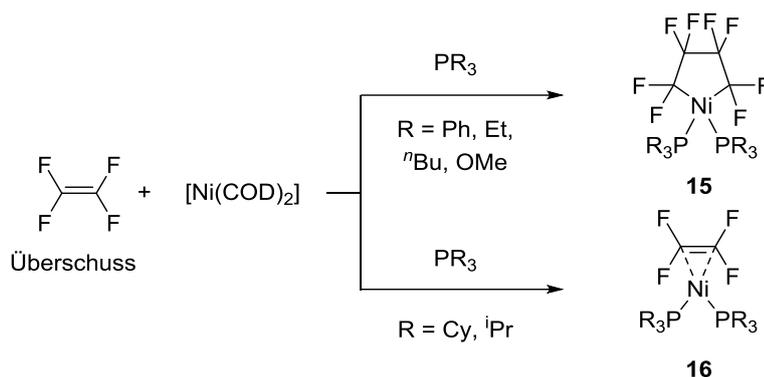
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen und die Einkristallstrukturanalyse von **12a** zeigen, dass die C-F-Aktivierung in α -Position der Trifluorvinylgruppe erfolgt. Wohingegen **1** mit Organolithiumverbindungen eine nukleophile Substitution am β -Kohlenstoffatom der C_2F_3 -Einheit eingeht (vgl. Kapitel 1.2.).^[24,25] Für die oxidative Addition ist die Polarität und Stärke der C-F-Bindungen maßgebend für die Regioselektivität.^[35] Dieser Zusammenhang wird auch beim Betrachten der Molekülstruktur des Platin(0)-Komplexes **11** deutlich; die $\text{C}(\alpha)\text{-F}$ -Bindung ist die längste der drei C-F-Bindungen und deutet somit auf eine schwächere C-F-Bindung hin. Im Falle der nukleophilen Substitution ist allerdings der größere elektrophile Charakter des β -Kohlenstoffatoms entscheidend für die Substitution in β -Position.

Die Umsetzungen des Isomerengemisches von **12a/12b** mit Methyl- bzw. Phenyllithium führen nicht zur α -Substitution der Trifluorvinyleinheit unter Spaltung der Pt-C-Bindung, stattdessen erfolgt eine nukleophile Substitution unter Lithiumiodidbildung und die entsprechenden Platin-Alkylverbindungen **13a/b** bzw. **14a/b** werden gebildet.

2.1.2. Nickelkomplexe

Nickel stellt ein weiteres Element der Gruppe 10 dar und bildet eine Vielzahl von Komplexen, bevorzugt in den Oxidationsstufen 0 und +II. Koordinationsverbindungen, bei denen fluorierete Alkene an Nickel in der Oxidationsstufe 0 koordinieren, sind hingegen selten publiziert. Die ersten Beispiele für Nickel(0)-Komplexe mit Tetrafluorethen als Liganden wurden 1970 von STONE *et al.* publiziert, ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{CDT})]$.^[127]

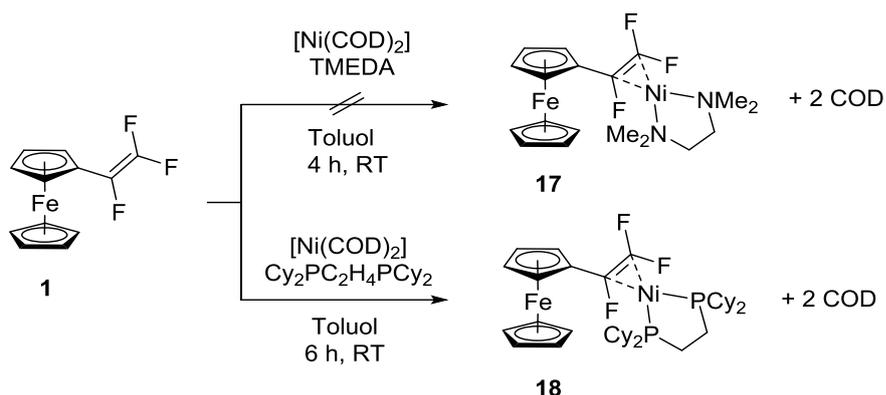
Die Stabilität des Komplexes ist hierbei abhängig von der Wahl des Liganden. $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ reagiert in Gegenwart von Triphenylphosphan und Tetrafluorethen ausschließlich zu einem Octafluortetramethylnickel-Komplex (**15**), der durch eine oxidative Zyklisierung mit einem zweiten Tetrafluorethenmolekül gebildet wird. Hierbei wird das Nickelzentrum oxidiert und eine reduktive C-C-Bindungsknüpfung findet statt.^[128] Durch die Verwendung des besseren σ -Donor Liganden Tricyclohexylphosphan erfolgt anstelle einer oxidativen Zyklisierung die Bildung des $\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2$ -Nickelkomplexes (**16**) (Schema 11). OHASHI *et al.*^[87] konnten zeigen, dass die Bildung des Tetrafluorethen-Komplexes vom sterischen Anspruch der Phosphanliganden abhängt.^[87] Tricyclohexylphosphan und Triisopropylphosphan weisen einen größeren Kegelwinkel von über 160° ^[129] auf und begünstigen die Bildung von $\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2$ -Nickelkomplexen. Im Fall der weniger sperrigen Liganden PPh_3 (145°), PEt_3 (132°), P^nBu_3 (130°) und $\text{P}(\text{OMe})_3$ (107°) wird bevorzugt der Octafluortetramethylnickel-Komplex gebildet unabhängig von der π -Akzeptorstärke der Phosphane.^[129] Die Phosphane P^tBu_3 und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ reagieren hingegen nicht zu einer tetrafluorethenhaltigen Verbindung, möglicherweise aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden, deren Kegelwinkel 182° (P^tBu_3) bzw. 194° ($\text{P}(o\text{-Tol})_3$) betragen (Schema 10).^[129] Die Abhängigkeit der Bildung eines Tetrafluorethen-Nickel-Komplexes von der Größe der Phosphanliganden korreliert mit den Beobachtungen von TOLMAN, der die Stabilität von Ni(0)-Komplexen der Zusammensetzung NiL_4 (L = Phosphan) durch Substitutionsreaktionen untersucht hat. Auch in diesem System bilden die Phosphane P^tBu_3 und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ die instabilsten Ni(0)-Komplexe, was durch den großen sterischen Anspruch begründet wird.^[129]



Schema 11: Unterschiedliche Reaktivität von [Ni(COD)₂] mit Tetrafluorethen in Abhängigkeit der Phosphane.^[87,128]

Verwendet man statt Tetrafluorethen das funktionalisierte Analogon, Trifluorvinylferrocen (**1**), als π-Akzeptorligand in der Umsetzung mit [Ni(COD)₂] und PCy₃ bzw. PPh₃, wird lediglich die Abscheidung von schwarzem Nickel beobachtet. Die Stabilität eines Trifluorvinylferrocen-Nickel-Komplexes scheint demnach nicht ausschließlich von der Größe des Phosphanliganden abzuhängen. Daher resultierte die Überlegung, dass im Falle von Trifluorvinylferrocen zweizählige Liganden wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Bis(dicyclohexyl-phosphino)ethan (Cy₂P(CH₂)₂PCy₂), die Stabilität eines Trifluorvinylferrocen-Nickel-Komplexes durch einen Chelateffekt zusätzlich unterstützen könnten. [Ni(η²-CF₂=CF₂)(TMEDA)] konnte erstmals von PÖRSCHKE *et al.* durch die Reaktion von [Ni(COD)₂], TMEDA und Tetrafluorethen erhalten werden.^[56] **1** zeigt hingegen auch unter diesen Bedingungen keine Reaktion.

Allerdings reagiert **1** unter der Verwendung von Cy₂P(CH₂)₂PCy₂ zu [Ni(η²-trifluorvinylferrocen)(Cy₂P(CH₂)₂PCy₂)] (**18**) (Schema 12). Aufgrund der Tendenz zur autokatalytischen Zersetzung unter Bildung von elementarem Nickel konnte der Komplex nicht in analytisch reiner Form isoliert werden.



Schema 12: Bildung von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**).

Die Verbindung zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein typisches ABC-Aufspaltungsmuster für die drei chemisch nicht äquivalenten Fluoratome der Trifluorvinylgruppe mit zusätzlicher Aufspaltung durch die Kopplung mit den ^{31}P -Kernen (Abb. 10). Im Vergleich zu **1** führt die Koordination zu einer drastischen Vergrößerung der geminalen Kopplungskonstante ($^2J(^{19}\text{F}_1\text{-}^{19}\text{F}_2) = 189 \text{ Hz}$) und infolge der Pyramidalisierung der Trifluorvinyleinheit zu einer Verringerung der vicinalen Kopplungskonstante ($^3J(^{19}\text{F}_1\text{-}^{19}\text{F}_3) = 83 \text{ Hz}$) (Tabelle 6).^[25] Die *cis*- $^3J(^{19}\text{F}_2\text{-}^{19}\text{F}_3)$ -Kopplungskonstante ist zu klein, um sie im Spektrum beobachten zu können. Für Trifluorvinylferrocen beträgt diese 30 Hz.^[25] Die F-F-Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit denen des Eisen und Platin(0)-Komplexes **8** und **11** (Tabelle 7).

Tabelle 6: ^{19}F -NMR und ^{31}P -NMR-Daten für **18**.

	δ [ppm]	F ₁	F ₂	F ₃	P	P
F₁	-106.9		189	83	14	33
F₂	-113.0	189		X	38	52
F₃	-187.1	83	X		33	19
P	64.2	14	38	33		52
P	56.0	33	52	19	52	

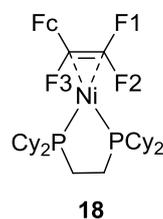
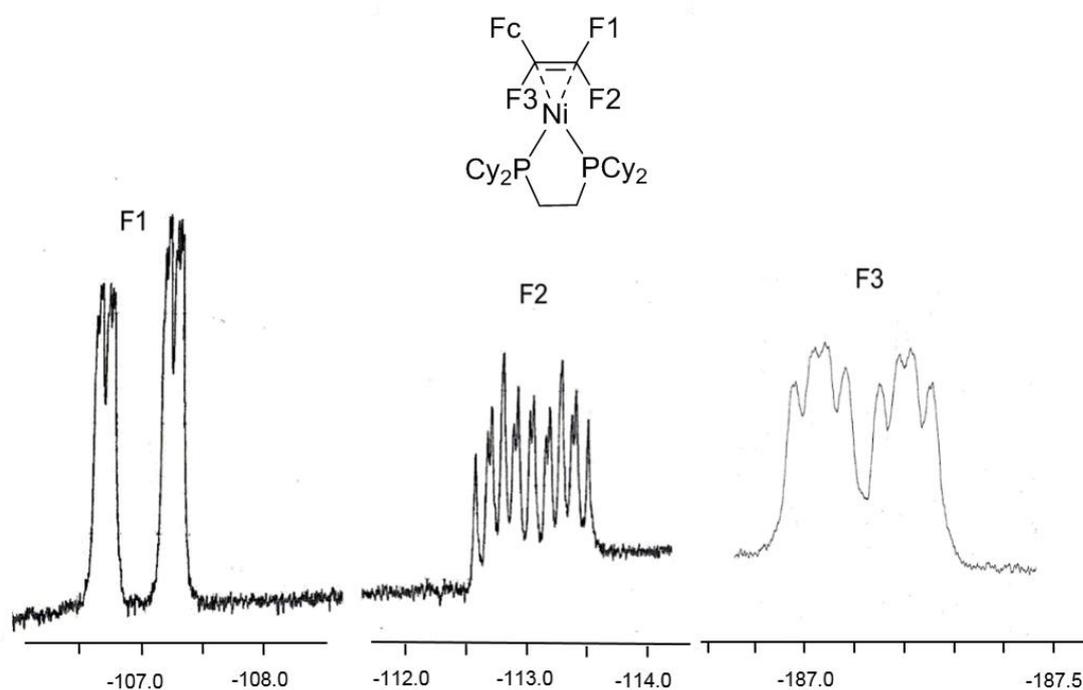


Tabelle 7: Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten für **18** zu Trifluorvinylferrocen (**1**)^[25] (δ [ppm], J [Hz]).

	δ F ₁	δ F ₂	δ F ₃	$^2J_{12}$	$^3J_{23}$	$^3J_{13}$
1	-118.5	-101.0	-172.5	80	111	30
8	-89.4	-92.4	-137.7	136	69	X
11	-106.9	-118.4	-177.9	184	57	X
18	-106.9	-113.0	-187.1	189	83	X

**Abb. 10:** ^{19}F -NMR-Resonanzen der Trifluorvinyleinheit von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**).

Dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann man entnehmen, dass die beiden Phosphoratome nicht äquivalent sind (Abb. 11). Die beiden Phosphorkerne zeigen jeweils eine dddd-Aufspaltung mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten, die in Tabelle 6 aufgeführt sind. Die Fluor-Phosphor-Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 14 bis 52 Hz und sind somit vergleichbar zu der P-F-Kopplungskonstante von 28 Hz in $[\text{Ni}(\text{TFE})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$.^[87] Eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen zu den chemisch inäquivalenten Phosphoratomen kann aus den NMR-spektroskopischen Daten allerdings nicht getroffen werden.

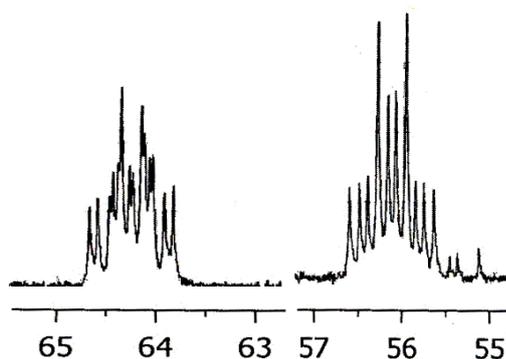


Abb. 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**).

Die chemische Inäquivalenz der beiden Phosphoratome deutet infolge der starken Rückbindung vom Nickel zum antibindenden π^* -Orbital der Trifluorvinyleinheit auf eine gehinderte Propellerrotation des Trifluorvinylferrocenliganden hin. Dies spricht für ein Vorliegen eines Metallacyclopropanrings (vgl. Kapitel 1.3.). Zudem liegt Nickel in diesem Komplex in d^{10} -Konfiguration vor, wie THORN *et al.* zeigten liegt die Energiebarriere der Rotation um die Alken-Metall-Achse generell bei trigonal planaren Alken- ML_2 -Komplexen und insbesondere bei Nickel(0)-Komplexen höher als bei Komplexen, in denen das Metallzentrum eine d^6 -Konfiguration aufweist.^[103] Eine Einkristallstrukturanalyse wurde durchgeführt; der Datensatz ist allerdings nicht vollständig, so dass die Strukturverfeinerung nicht ausreichend ist, um Bindungslängen und Bindungswinkel im Detail zu diskutieren. Dennoch zeigt die Festkörperstruktur eine Pyramidalisierung der C_2F_3 -Einheit entsprechend des höheren p-Charakters der Hybridorbitale der C-Atome (Abb. 12). Dies steht im Einklang mit der Annahme eines Metallacyclopropan.

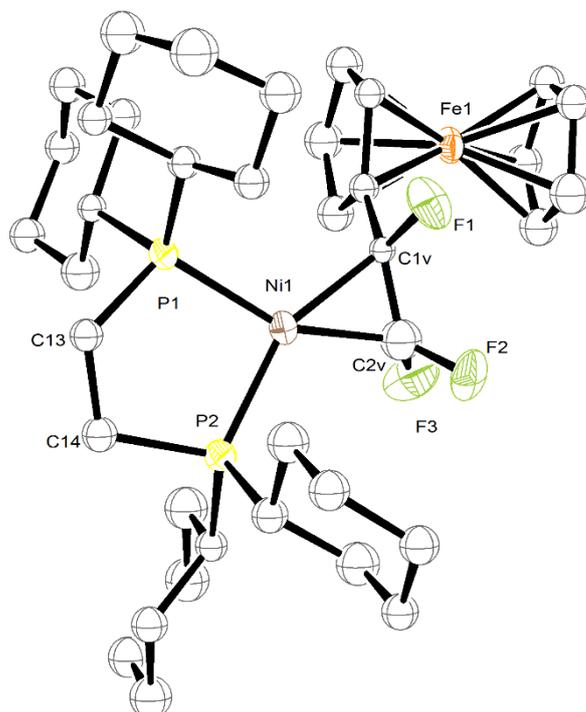


Abb. 12: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorovinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2.1.3. Mangankomplexe

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I) (Cymantren) und seine Derivate zeigen eine vielseitige Koordinationschemie, da eine oder mehrere freie Koordinationsstellen unter photochemischer Abstraktion von Carbonylliganden leicht zugänglich sind. Die Anzahl literaturbekannter Mangankomplexe mit einer η^2 -Olefin- oder Alkinkoordination ist hingegen sehr gering. Die einzigen bislang charakterisierten Fluorolefin-Mangankomplexe enthalten eine per- oder teilfluorierte Allen-^[130] bzw. Butadieneinheit^[72] (Abb. 13). Interessanterweise sind Mangankomplexe mit Tetrafluorethen oder Trifluorvinylderivaten nicht bekannt, obwohl viele Übergangsmetallkomplexe nur mit TFE als Fluorolefin publiziert wurden.

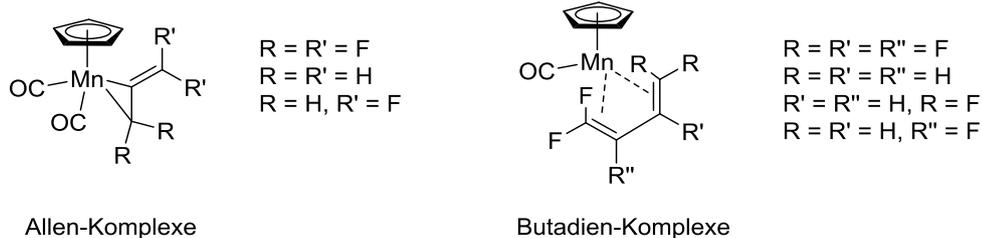
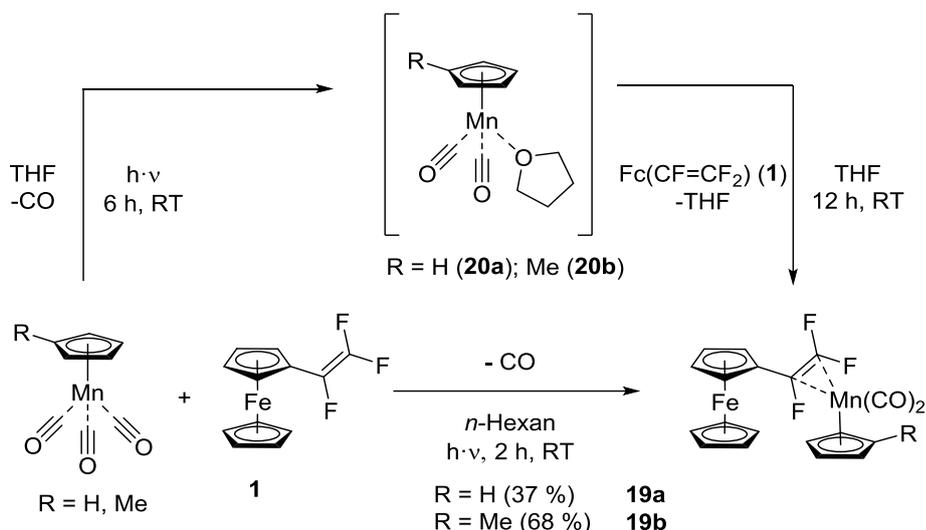


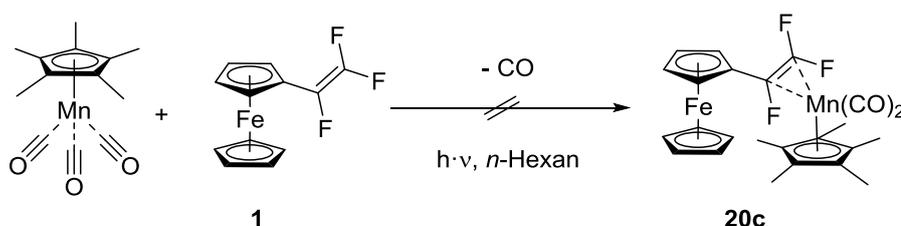
Abb. 13: Literaturbekannte Mangankomplexe mit Allen- bzw. Butadienliganden.^[72,130]

Zur Darstellung des Trifluorvinylmangankomplexes **19a** wird in Anlehnung an die Literatur Cymantren in Tetrahydrofuran mit UV-Licht bestrahlt und anschließend **1** zugegeben. Im intermediär gebildeten Solvenskomplex $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\text{THF})]$ (**20a**) ist Tetrahydrofuran nur schwach gebunden; dieses sollte einen Ligandenaustausch mit **1** leicht ermöglichen. Auf diesem Syntheseweg lassen sich sowohl Fluorolefine wie Tetrafluorallen als auch Alkine wie Ethin^[131] oder Cyclooctin^[132] an das Manganzentrum koordinieren. Dennoch ergibt die Auswertung der NMR-Spektren, dass sich unabhängig von der Reaktionsdauer zu keiner Zeit isolierbare Mengen des Mangankomplexes $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**19a**) bilden (Schema 13). Eine Änderung der Reaktionstemperatur führt entweder zur Verringerung der Ausbeute ($T \leq 20^\circ\text{C}$) oder zur Zersetzung von **1** ($T \geq 30^\circ\text{C}$).



Schema 13: Synthese der Mangankomplexe **19a/19b**.

Die Bestrahlung von Cymantren mit einer Hochdruckquecksilberdampfampe in direkter Anwesenheit von **1** führt hingegen zu deutlich höheren Umsätzen. Eine säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel hat die Zersetzung von **19a** zur Folge. Das Produkt wurde als roter Feststoff durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 37 %iger Ausbeute erhalten. Der Mangankomplex **19b** kann unter gleichen Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 68 % dargestellt werden. Die Darstellung des Pentamethylderivates **19c** auf dem gleichen Syntheseweg gelingt hingegen nicht (Schema 14). Die direkte Bestrahlung führt zur Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]$. Die Umsetzung über den Solvenskomplex $[\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\text{THF})]$ (**20c**) ist nicht möglich, da dieser bei Raumtemperatur spontaner CO-Eliminierung unterliegt und einen zweikernigen Komplex $[\text{Mn}_2(\text{Cp}^*)_2(\text{CO})_3]$ bildet.^[133]



Schema 14: Versuchte Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3]$ mit Trifluorvinylferrocen führt nicht zur Bildung von **20c**.

Die Mangankomplexe **19a** und **19b** sind als Feststoffe mäßig luftstabil und zersetzen sich in Lösung zu paramagnetischen Abbauprodukten, was zu einer deutlichen Linienverbreiterung im ^{19}F -NMR-Spektrum führt. Aufgrund der Chiralität der Ferroceneinheit ergeben sich für die Cp-Ringe der Verbindungen **19a** und **19b** im ^1H -NMR-Spektrum fünf Signale (5:1:1:1:1), eine Resonanz für den unsubstituierten und vier Resonanzen für den substituierten Cyclopentadienylring der Ferroceneinheit. Zusätzlich kann ein weiteres Singulett für den Cyclopentadienylliganden am Manganatom (**19a**) bzw. ein Singulett und zwei Signale (3:2:2) mit einem AA'BB'-Aufspaltungsmuster für den Cp'-Liganden (**19b**) beobachtet werden.

Für die Trifluorvinylgruppe von **19a** und **19b** werden drei Signale mit einem Aufspaltungsmuster Dublett vom Dublett im ^{19}F -NMR-Spektrum erwartet. In Folge der kleinen $\text{cis-}^3J(^{19}\text{F}_2\text{-}^{19}\text{F}_3)$ -Kopplungskonstante werden neben einem Dublett von

Dublett für F1 zwei breite Dubletts für die Fluoratome F2 und F3 beobachtet (Abb. 14). Die starke Linienverbreiterung wird verursacht durch das große Quadrupolmoment des benachbarten Manganzentrums. Dies führt dazu, dass die *cis*- $^3J(^{19}\text{F}_2\text{-}^{19}\text{F}_3)$ -Kopplung im Spektrum nicht beobachtet werden kann. Im Vergleich zu **1** sind alle Resonanzen zu höheren Frequenzen verschoben (Tabelle 8).^[25] Wie für die Trifluorvinylferrocen-Komplexe **8**, **11** und **18** zeigt sich ebenfalls für die Mangankomplexe, dass die Koordination zu einer drastischen Vergrößerung der geminalen Kopplungskonstante und zu einer Verringerung der vicinalen Kopplungskonstanten führt.

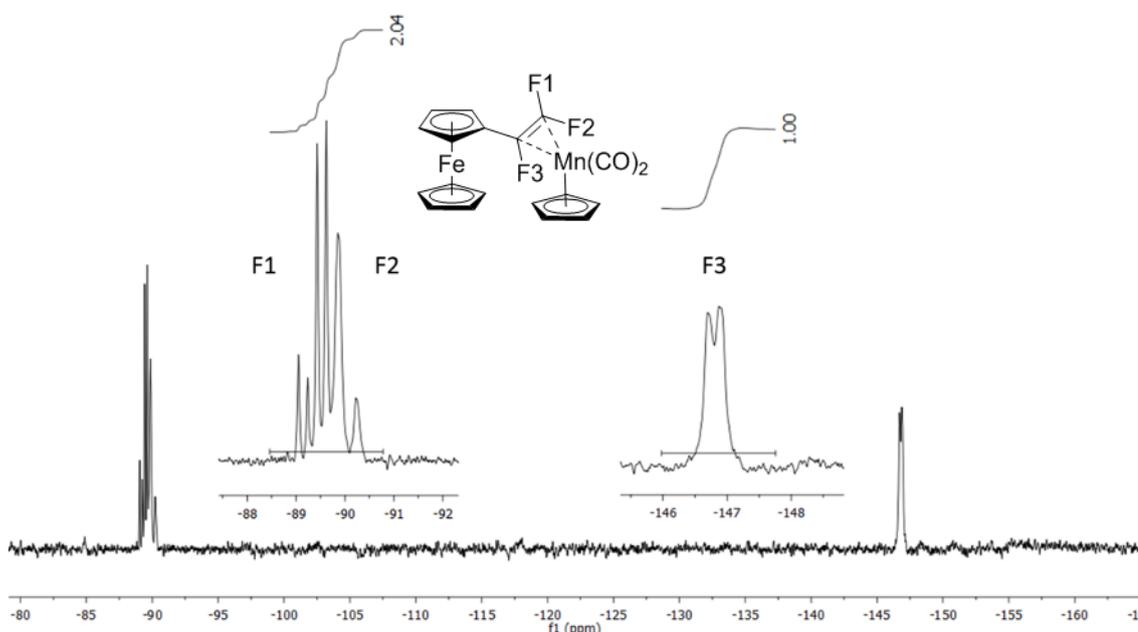
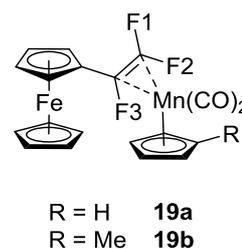


Abb. 14: ^{19}F -NMR-Resonanzen von $[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**19a**).

Tabelle 8: ^{19}F -NMR-Daten der Mangankomplexe **19a** und **19b** im Vergleich zu Trifluorvinylferrocen (**1**)^[25] (δ [ppm], J [Hz]).

	δ F1	δ F2	δ F3	$^2J_{12}$	$^3J_{13}$	$^3J_{23}$
1	-118.5	-101.0	-172.5	80	111	30
8	-89.4	-92.4	-137.7	136	69	X
11	-106.9	-118.4	-177.9	184	57	X
18	-106.9	-113.0	-187.1	189	83	X
19a	-89.0	-90.1	-146.9	142	71	X
19b	-90.2	-90.8	-147.7	143	68	X



Im IR-Spektrum von **19a** und **19b** werden zwei starke Absorptionsbanden im charakteristischen Bereich für CO-Valenzschwingungen von Metallcarbonylen beobachtet (**19a**: 1986, 1926 cm^{-1} ; **19b**: 1989, 1929 cm^{-1}). Die Wellenzahlen korrelieren mit der CO-Kraftkonstante, was Rückschlüsse auf die Ligandeneigenschaften und die π -Akzeptorfähigkeit des Trifluorvinylferrocenliganden zulässt. Je höher die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen, desto größer ist der π -Rückbindungsanteil vom Mangan zum antibindenden π^* -Orbital des Trifluorvinylferrocens. Durch die Koordination wird Elektronendichte vom Manganzentrum abgezogen und schwächt somit die π -Rückbindung zwischen Carbonylligand und Mangan. Dies erhöht die CO-Bindungsordnung bzw. -stärke und führt zu einer höheren Kraftkonstante k und somit zu einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Je stärker der π -Akzeptor-Charakter des Trifluorvinylferrocens, desto größer ist auch die Kraftkonstante, die sich nach COTTON und KRAIHZANZEL aus den experimentellen Daten (Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen) der IR-Spektren berechnen lässt.^[134] Die angegebenen CO-Valenzschwingungen wurden im Festkörper aufgenommen und sind daher nicht mit den Werten von IR-Spektren in Lösung zu vergleichen. Die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen der Komplexe **19a** und **19b** sind in der Tabelle 9 mit den Werten der literaturbekannten $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ -Komplexe dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der IR-Daten (KBr) der CO-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}(\text{CO})$.

$[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{L}]$	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
$[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2\text{=C=CF}_2)]^{[130]}$	2024, 1980
$[\text{MnCp}'(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CFFc})]$ (19b)	1989, 1929
$[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CFFc})]$ (19a)	1986, 1926
$[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CH}_2)]^{[75]}$	1972, 1910
$[\text{MnCp}(\text{CO})_3]^{[135]}$	1925, 1895

↑
 π -Akzeptor-
fähigkeit
nimmt zu

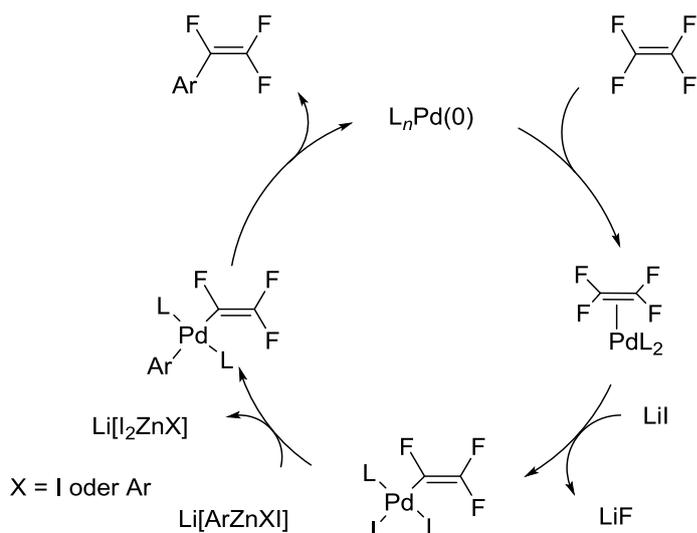
Ein Vergleich der CO-Schwingungen deutet darauf hin, dass **1** ein stärkerer π -Akzeptorligand als Propadien ist. Tetrafluorallen besitzt hingegen einen noch

stärkeren π -Akzeptor-Charakter, der sogar den des Carbonylliganden übersteigt. Im Falle der Propadienderivate wird deutlich, dass die π -Akzeptorfähigkeit mit steigendem Grad der Fluorsubstitution zunimmt wie in Kapitel 1.3. beschrieben.

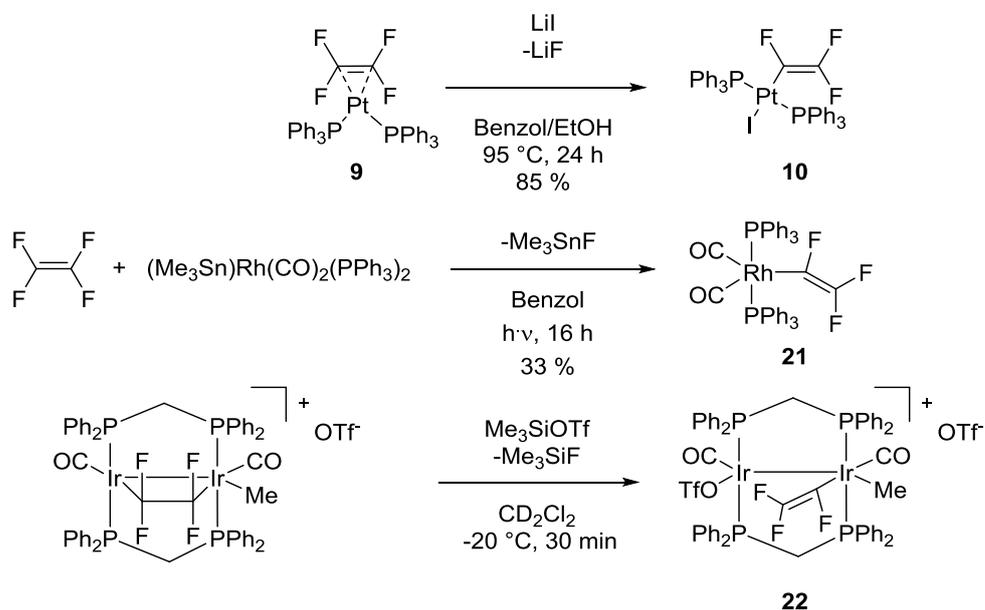
2.1.4. Palladiumkomplexe

Palladiumkomplexe werden in vielfältigen Reaktionen als Katalysator eingesetzt und können u.a. selektiv C-F-Aktivierungen katalysieren.^[51,136,137] Im Vergleich zu den d^{10} -Metallen Nickel und Platin bietet Palladium die Vorteile, dass es zum einen luftstabile Pd(0)-Komplexe bildet und zum anderen gleichzeitig eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweist. Daher werden Palladiumkomplexe in diversen C-C-Reaktionen wie u.a. NEGISHI-, HECK-, STILLE- und SUZUKI-MIYAJURA-Kupplungsreaktionen als Katalysator eingesetzt.^[136–151] Die Synthese von Trifluorvinylferrocen-Palladiumkomplexen stellt somit eine Möglichkeit der C-F-Aktivierung und einer Derivatisierung der Trifluorvinyleinheit unter katalytischer C-C-Bindungsknüpfung dar.

Die katalytische Bindungsfunktionalisierung von Tetrafluorethen (TFE) durch C-F-Aktivierung des Fluorolefins unter Palladiumkatalyse und anschließender C-C-Bindungsknüpfung mit Arylzinkverbindungen wurde erstmals 2011 von OHASHI *et al.* publiziert (Schema 15).^[51] Bis dato waren nur einige wenige stöchiometrische Umsetzungen von TFE unter C-F-Aktivierung bekannt, u.a. die durch Lithiumiodid initiierte oxidative Addition von TFE an Pt(0) von KEMMITT *et al.*^[115] Weitere Beispiele der stöchiometrischen C-F-Aktivierung von TFE lieferten HASZELDINE *et al.*^[152] und COWIE *et al.*^[153] unter der Verwendung von dinuklearen Rhodium- bzw. mononuklearen Iridium-Komplexen (Schema 16). Bei diesen Umsetzungen werden Additive wie Lithiumiodid oder Silyltriflate eingesetzt, um die Bildung der thermodynamisch günstigeren Li-F- oder Si-F-Bindung gegenüber der C-F-Bindung auszunutzen.

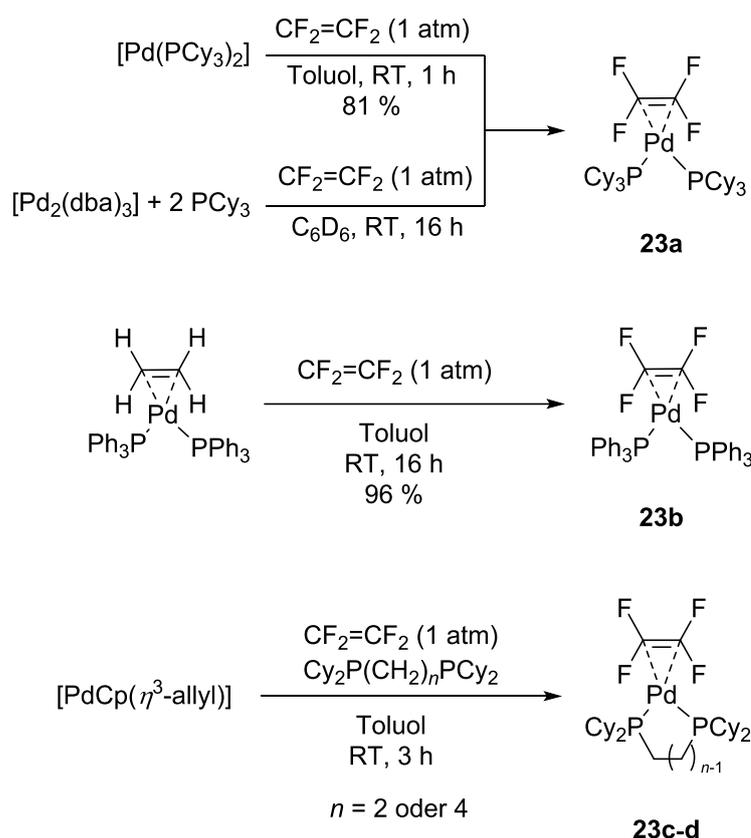


Schema 15: Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Tetrafluorethen mit Arylzinkverbindungen.^[51]



Schema 16: Literaturbekannte Beispiele stöchiometrischer C-F-Aktivierung von Tetrafluorethen.^[115,152,153]

Ausgehend von Pd(0)-Quellen und geeigneten Phosphanliganden lassen sich stabile Tetrafluorethen-Palladium-Komplexe darstellen (Schema 17).^[154] $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ (**23a**) kann in Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ oder $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und PCy_3 durch Umsetzung mit TFE synthetisiert werden. Die Verwendung von Triphenylphosphan anstelle von Tricyclohexylphosphan führt hingegen zu einem Produktgemisch bestehend aus $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**23b**) und $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PPh}_3)_2]$. Mittels Substitution des Ethenliganden in $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ durch Tetrafluorethen kann **23b** allerdings quantitativ erhalten werden. Ebenfalls können zweizählige Phosphanliganden wie beispielsweise Bis(dicyclohexylphosphino)ethan oder Bis(dicyclohexylphosphino)butan η^2 -TFE-Palladium-Komplexe stabilisieren und die entsprechenden Produkte (**23c-d**) zugänglich machen.

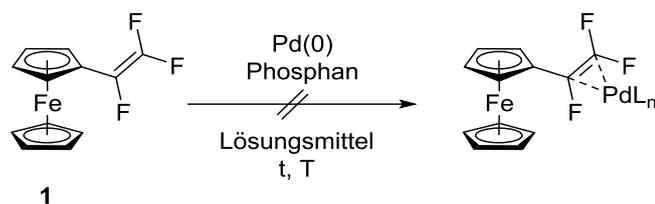


Schema 17: Synthese von $(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2)$ -Palladium-Komplexen **23a-d**.^[154]

Die mögliche Darstellung von Palladium-Komplexen mit einem Trifluorvinylferrocenliganden wurde unter Verwendung verschiedenster Pd(0)-

Quellen, teilweise unter Zugabe diverser Phosphane, untersucht. Es kann allerdings keine Koordination zwischen dem Trifluorvinylferrocenliganden und dem Palladiumzentrum beobachtet werden, unabhängig von der Wahl des Phosphanliganden, der Palladiumquelle und den Reaktionsbedingungen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen von **1** nach der Reaktion und keine Zersetzungsprodukte des Fluorolefins. In Tabelle 10 sind die durchgeführten Synthesen aufgeführt.

Die Wahl des Phosphanliganden scheint keinen Einfluss auf die Bildung eines Trifluorvinylferrocen-Palladium-Komplexes zu haben. Sowohl weniger sterisch anspruchsvolle Phosphanliganden mit kleinem Kegelwinkel wie PEt_3 (137°) als auch Phosphanliganden mit großem Kegelwinkel wie P^iPr_3 (160°) führen nicht zur Koordination. Des Weiteren scheinen die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Phosphanliganden, seien es π -Akzeptor-Liganden z.B. PPh_3 oder σ -Donor-Liganden PCy_3 , keine Rolle zu spielen. Der zweizählige Ligand Bis(dicyclohexylphosphino)ethan unterstützt ebenfalls nicht die Bildung eines Trifluorvinylferrocen-Palladium-Komplexes durch einen stabilisierenden Chelateffekt, wie im Falle der Synthese des Nickelkomplexes $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**) gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 2.1.5.). Die Synthese des Olefinkomplexes kann auch nicht durch Substitution des labil gebundenen Ethenliganden in $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ erzielt werden, was die analoge Platin-Spezies $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**11**) zugänglich machte. Außerdem ist es nicht möglich, durch Addition an das koordinativ ungesättigte $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ -Fragment eine Koordination zwischen Fluorolefin und Metallzentrum zu erhalten. Allerdings sind für Tetrafluorethen ebenfalls keine Palladium- und Nickelkomplexe mit Tri-*tert*-butylphosphanliganden bekannt, möglicherweise aufgrund des sterischen Anspruches der *tert*-Butylgruppen. Im Unterschied zu **1** wird in der literaturbekannten Synthese von TFE-Palladiumkomplexen Tetrafluorethen als Gas in einem enormen Überschuss von 1 atm eingesetzt.^[154]

Tabelle 10: Versuche zur Koordination von Trifluorvinylferrocen an ein Palladiumzentrum.

Pd-Quelle	Phosphan	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]
[Pd(PPh ₃) ₄]		THF	RT	10
[Pd(PPh ₃) ₄]		THF	50	4
[Pd(PPh ₃) ₄]		THF	70	4
[Pd(PPh ₃) ₄]		Toluol	RT	10
[Pd(PPh ₃) ₄]		Toluol	100	5
[Pd ₂ dba ₃]	PPh ₃	Toluol	RT	12
[Pd ₂ dba ₃]	PPh ₃	THF	40	5
[Pd ₂ dba ₃]	PCy ₃	THF	RT	12
[Pd ₂ dba ₃]	PCy ₃	THF	70	5
[Pd ₂ dba ₃]	PEt ₃	THF	RT	12
[Pd ₂ dba ₃]	PEt ₃	THF	70	5
[Pd ₂ dba ₃]	Cy ₂ PC ₂ H ₄ PCy ₂	THF	RT	12
[Pd ₂ dba ₃]	P ⁱ Pr ₃	THF	RT	48
[Pd ₂ dba ₃]	MePhos	THF	70	6
[Pd(η ² -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃) ₂]		THF	RT	12
[Pd(η ² -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃) ₂]		Toluol	RT	48
[Pd(η ² -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃) ₂]		Toluol	100	5
[Pd(P ^t Bu ₃) ₂]		Toluol	RT	8
[PdCp(η ³ -allyl)]	Cy ₂ PC ₂ H ₄ PCy ₂	Toluol	RT	14

Eine mögliche Erklärung, warum **1** nicht an das Palladiumzentrum koordiniert, könnte im elektronischen Zustand des Metallzentrums begründet liegen. Wie bereits im Kapitel 2.1.3. aufgeführt, ist neben den Coliganden am Metallzentrum und den Substituten am Olefin der elektronische Zustand des Metallzentrums entscheidend für die Stabilität des Komplexes und für den Anteil der σ -Hinbindung und π -Rückbindung. Dies erklärt u.a. die unterschiedliche Stabilität des Platin- **11** und des Nickelkomplexes **18**.

Tendenzen zur Komplexbildung lassen sich über σ -Akzeptor/ π -Donorcharakter des Metallzentrums abschätzen. Diese korrelieren mit der Elektronenaffinität (EA) und der Promotionsenergie (PE). Eine hohe Elektronenaffinität des Metalls stärkt die σ -Hinbindung, demzufolge ist Pt(0) ein besserer σ -Akzeptor als Ni(0) und Pd(0). Die Promotionsenergie, welche die Energie beschreibt, die benötigt wird ein Elektron in ein höherenergetisches Orbital anzuregen ($nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p^1$), ist andererseits entscheidend für die Stärke der π -Rückbindung. Demnach ist Ni(0) ein sehr guter π -Donor und die Metallzentren Pd(0) und Pt(0) bilden eher schwächere π -Rückbindungen aus (Tabelle 11).

Tabelle 11: Promotionsenergien (PE) und Elektronenaffinitäten (EA) der Elemente der 10. Gruppe.^[155]

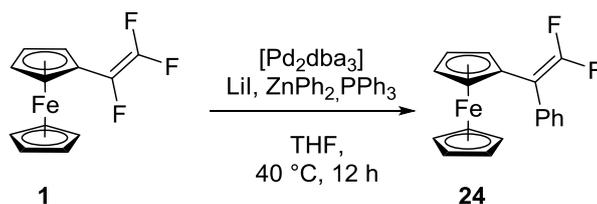
Atom	Elektronische Konfiguration	PE [eV]	EA [eV]
Ni(0)	d ¹⁰	1.72	1.2
Pd(0)	d ¹⁰	4.23	1.3
Pt(0)	d ¹⁰	3.28	2.4
Pd(II)	d ⁸	3.05	18.56

Die Stabilität eines Komplexes wird demnach hauptsächlich von zwei Komponenten beeinflusst: Dem elektronischen Zustand des Metalls und der π -Akzeptorstärke fluorierter Olefine. Dies zeigt sich an der Stabilität des Platinkomplexes **11**; bedingt durch die hohe EA des Platins wird eine starke σ -Hinbindung und durch die hohe π -Akzeptorfähigkeit des Fluorolefins eine starke π -Rückbindung ausgebildet. So lässt sich ebenfalls die geringere Stabilität des Nickel(0)komplexes **18** gegenüber **11** erklären. Einerseits sollte eine starke π -Rückbindung infolge der π -Akzeptorstärke des

Olefins und der geringen PE des Metallzentrums vorliegen, andererseits ist aber der σ -Hinbindungsanteil sehr gering aufgrund der niedrigen Elektronenaffinität des Nickels und verringert somit die Stabilität des Komplexes.

Pd(0) ist weder ein guter σ -Akzeptor noch ein guter π -Donor, daher können wahrscheinlich keine thermodynamisch stabilen Trifluorvinylferrocenkomplexe mit Palladium gebildet werden. Die Stabilität der Tetrafluorethenkomplexe liegt an der sehr großen π -Akzeptorstärke von TFE. Wie bereits in Kapitel 1.3. beschrieben steigt die π -Akzeptorfähigkeit mit dem Fluorsubstitutionsgrad des Olefins und Trifluorvinylferrocen ist demnach ein schlechterer π -Akzeptorligand als Tetrafluorethen.

Aufgrund der hohen Elektronenaffinität von Pd(II) können bedeutend stabilere Palladiumkomplexe mit dem Metallzentrum in der Oxidationsstufe +II ausgebildet werden. Daher wurde die Möglichkeit untersucht, einen Palladium(0)-Komplex mit **1** *in situ* zu generieren, der einer sofortigen oxidativen Addition in Gegenwart von Lithiumiodid unterliegt. Durch Zugabe der Arylzinkverbindung Diphenylzink wurde versucht, einen Phenylsubstituenten in α -Position der Trifluorvinylgruppe einzuführen (Schema 18). Dies würde beweisen, dass die Substitution des Fluors durch eine Pd (II)-Spezies stattfinden kann.



Schema 18: Darstellung von 1,1-Difluor-2-ferrocenyl-2-phenylethen (**24**).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten auf die Bildung von sechs Difluorvinylspezies hin, da alle sechs Verbindungen (**a-f**) zwei Resonanzen mit einem AB-Aufspaltungsmuster mit charakteristischen geminalen F-F-Kopplungskonstanten von 42 bis 67 Hz zeigen. Die Verbindung **e** zeigt ein Dublett von Dublett (42, 28, 3 Hz), dies weist auf eine $\text{CF}_2=\text{CHR}$ -Spezies ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Fc}$) hin. Darüber hinaus kann im ESI-

Massenspektrum ein Molekülionenpeak $\text{CF}_2=\text{CHFc}$ zugeordnet werden. Bei dem Signal **f** kann es sich möglicherweise um die Zielverbindung **24** handeln, da die Phenyl- und die Ferrocenylgruppe einen ähnlichen aromatischen Charakter besitzen und daher über einen vergleichbaren Einfluss auf die Fluoratome ausüben. Dies könnte demnach zu den zwei beobachteten Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 38 Hz und einer ähnlichen chemischen Verschiebung führen. Die Zuordnung der verbleibenden Verbindungen **a-d** ist nicht eindeutig. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Palladium(II)-Derivate $[\text{PdPh}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{dl}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ und deren Isomere, da die chemischen Verschiebungen vergleichbar mit denen der Platin(II) Derivate **12a-14b** sind.

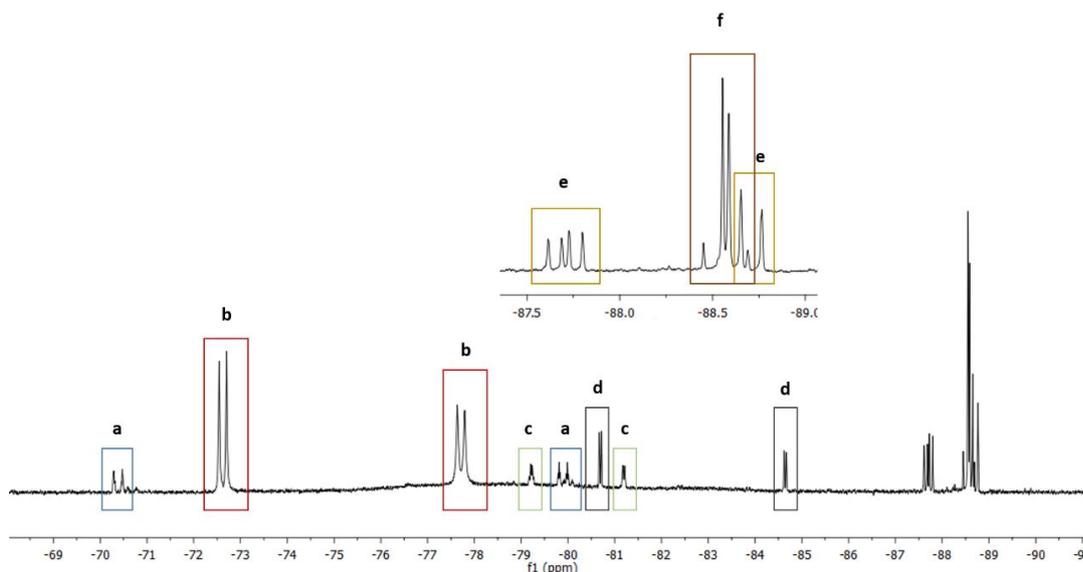
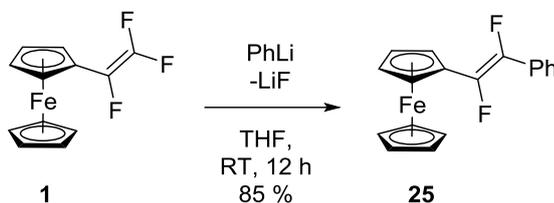


Abb. 15: Ausschnitt des ^{19}F -NMR-Spektrums der Umsetzung von **1** mit Lithiumiodid, Diphenylzink, Triphenylphosphan und $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$.

Die phenylsubstituierte Spezies **24** konnte allerdings nicht isoliert werden. Mehrmalige Filtration und Umkristallisation aus diversen Lösungsmitteln, sowie säulenchromatographische Aufreinigung führen lediglich zur Zersetzung von **24**.

Um die Regioselektivität zu untersuchen, wurde **1** mit Phenyllithium umgesetzt, um die Trifluorvinylgruppe in β -Position zu substituieren. Wie im Kapitel 1.2. beschrieben, geht **1** mit Organolithiumverbindungen eine nukleophile Substitution am β -Kohlenstoffatom ein unter stereoselektiver Bildung des *E*-Isomers. Die Umsetzung

von Trifluorvinylferrocen mit Phenyllithium führt unter Bildung von Lithiumfluorid zur gewünschten *trans*-substituierten Verbindung (**25**) in sehr guter Ausbeute von 85 % (Schema 19).



Schema 19: Synthese von *trans*-1,2-Difluor-1-ferrocenyl-2-phenylethen (**25**).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **25** können zwei Dubletts im Verhältnis 1:1 für die zwei Fluoratome bei -146.6 und -156.6 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante von 123 Hz ist charakteristisch für eine vicinale *trans*-¹⁹F-¹⁹F-Kopplung und vergleichbar mit dem methylsubstituierten Derivat **5a** (123 Hz).^[25] Es konnten geeignete Kristalle in *n*-Pentan bei -30 °C für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 16 gezeigt.

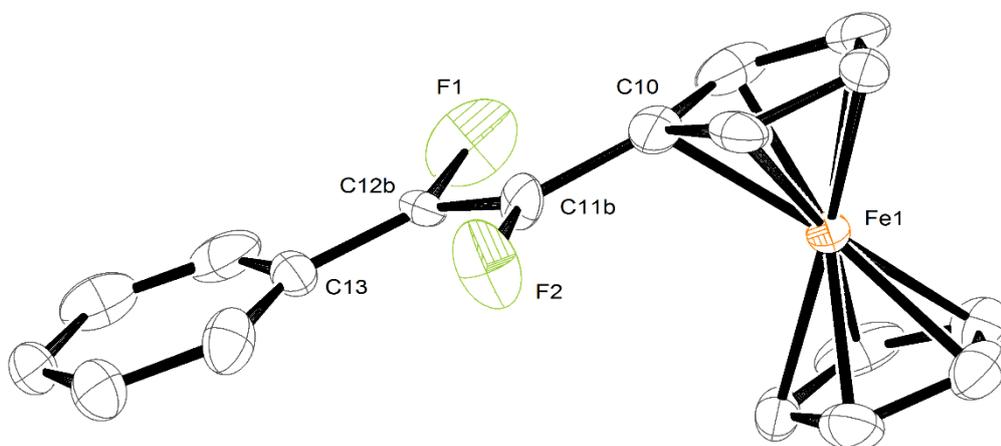
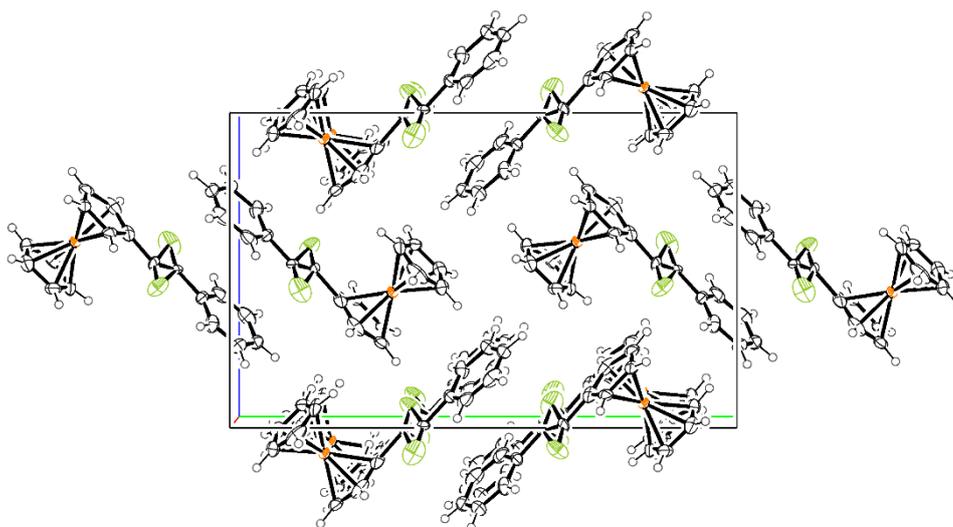


Abb. 16: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von *trans*-1,2-Difluor-1-ferrocenyl-2-phenylethen (**25**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **25**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C10 – C11b	1.592(15)	C11b – F2	1.439(9)	C10 – C11b – C12b	126.2(10)
C11b – C12b	1.197(13)	C12b – F1	1.436(10)	C10 – C11b – F2	116.6(9)
C12b – C13	1.515(12)			C13 – C12b – F1	132.0(11)

**Abb. 17:** ORTEP^[97]-Darstellung der Elementarzelle von *trans*-1,2-Difluor-1-ferrocenyl-2-phenylethen (**25**) mit dem Blick entlang der a-Achse. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aufgrund der gehinderter Rotation um die C-C-Einfachbindung im Festkörper liegen Rotationsisomere vor, die eine Fehlordnung der C-C-Doppelbindung der Trifluorvinyleinheit im Einkristall verursachen, daher können keine exakten Angaben der Bindungslängen und Bindungswinkel gemacht werden. Die Festkörperstruktur bestätigt die Ergebnisse der ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Untersuchung, die auf die Einführung eines Phenylsubstituenten in β -Stellung durch nukleophile Substitution hinweist. In der Elementarzelle, die in Abbildung 16 dargestellt ist, erkennt man, dass intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen π -System der Phenylgruppe und der elektronenarmen C-C-Doppelbindung der Difluorvinylgruppe ausgebildet werden. Der Abstand der beiden π -Systeme beträgt 3.820 Å.

2.1.5. Reaktivität gegenüber anderen Metallzentren

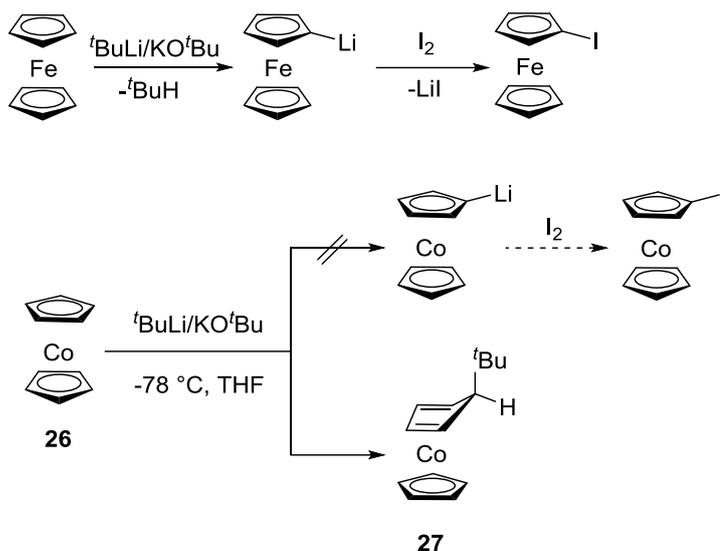
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde weiterhin versucht, Trifluorvinylferrocen (**1**) an die folgenden Metallzentren durch Substitution eines schwächer gebundenen Liganden, Insertion in eine Metall-Metall-Bindung oder Addition an koordinativ ungesättigte Metallzentren zu koordinieren. Die Versuche, durch Insertion in die Metall-Metall-Bindungen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]_2$ die entsprechenden Trifluorvinylferrocenkomplexe darzustellen blieben erfolglos. Es konnte außerdem keine Addition von Trifluorvinylferrocen an die koordinativ ungesättigten Metallzentren der 16-Valenzelektronenkomplexe $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ (VASKA-Komplex), $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$ und $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ beobachtet werden. Die Substitution der schwachgebundenen Liganden Cycloocta-1,5-dien (COD) und Cycloocten (COE) in $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ bzw. $[\text{IrCl}(\text{COE})]_2$ durch Trifluorvinylferrocen blieb ebenfalls erfolglos. Bei allen Umsetzungen konnten keine neuen fluorolefinhaltigen Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden.

2.2. Cobaltocen-Derivate mit fluorierten Seitenketten

2.2.1. Chemie des Cobaltocens

Die Chemie des 19-Valenzelektronenkomplexes Cobaltocen (**26**) ist in erster Linie bestimmt durch das Bestreben, ein Elektron abzugeben und das stabile Cobaltocenium-Kation zu bilden. Daher wird **26** als Ein-Elektron-Reduktionsmittel in der Synthesechemie verwendet und steht somit in einer Reihe mit den gängigen Reagenzien wie Samariumiodid oder Natrium in Ammoniak.^[156] Beispielsweise wird Fulleren C₆₀ in Gegenwart von Cobaltocen entweder zum Mono- oder Dianion reduziert.^[157,158] Das dabei entstehende Cobaltocenium-Ion fungiert zudem gleichzeitig als schwachkoordinierendes Kation. In Folge der Reversibilität des Co(C₅H₅)₂⁺/Co(C₅H₅)₂-Redoxpaares (E° = -1.33 V vs. Ferrocen in DCM) findet **26** ebenfalls Anwendung als interner Standard in der zyklischen Voltammetrie.^[156] Die permethylierte Spezies Decamethylcobaltocen stellt auf Grund des induktiven Effekts der Methylgruppen ein noch stärkeres Reduktionsmittel dar (E° = -1.94 V vs. Ferrocen in DCM).^[159] Ein Vorteil in der präparativen Chemie beider Cobaltocen-Derivate besteht in der guten Löslichkeit in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln.

Cobaltocen (**26**) unterscheidet sich in Folge der Elektronenkonfiguration nicht nur hinsichtlich seiner Stabilität sondern auch mit Blick auf seine Reaktivität enorm von Ferrocen. Die Cyclopentadienylringe des Ferrocens können mittels elektrophiler und nukleophiler Substitution modifiziert werden; dies beinhaltet meist eine Lithiierung durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen.^[30,160] Die Einführung von anderen reaktiven oder funktionellen Gruppen kann anschließend durch eine Salzmetathese der lithiierten Spezies erfolgen. Die Funktionalisierung der Cyclopentadienylringe des Cobaltocens kann mittels elektrophiler oder nukleophiler Substitution allerdings nicht erfolgen. Bedingungen zur elektrophilen Substitution führen zur Oxidation von **26** und somit zur Bildung des Cobaltocenium-Ions.



Schema 20: Reaktivität von Ferrocen und Cobaltocen (**26**) gegenüber *tert*-Butyllithium.^[160]

Umsetzungen von **26** mit Organolithiumverbindungen liefern substituierte Cyclopentadien-Cobaltkomplexe; eine Lithiierung findet hierbei nicht statt (Schema 20). Versetzt man Cobaltocen mit *tert*-Butyllithium und Kalium-*tert*-Butanolat so kann die Bildung von **27** beobachtet werden. Die Festkörperstruktur zeigt, dass das *exo*-Additions-Produkt gebildet wird (Abb. 18).

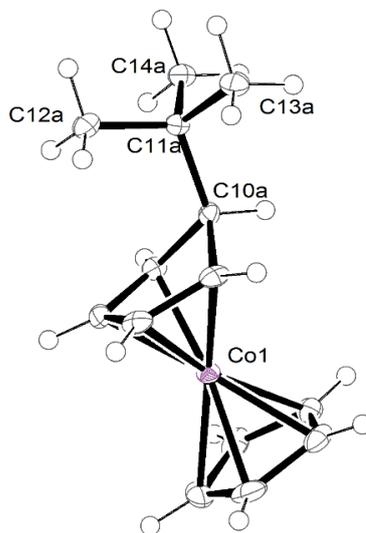
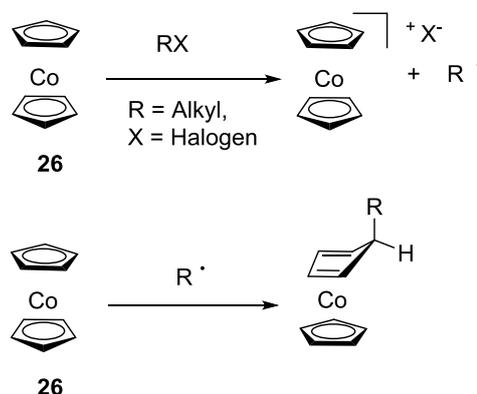


Abb. 18: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-(tert-butyl)-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$ (**27**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

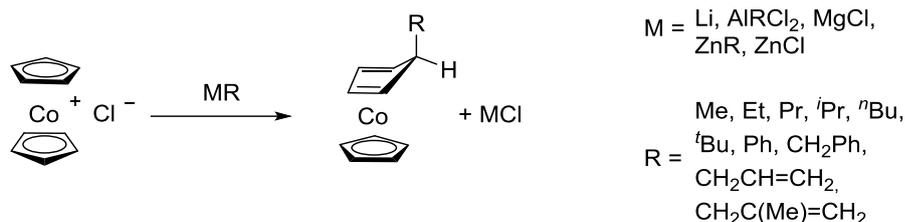
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **27**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(10a) – C(11a)	1.564(3)	C(9a) – C(10a) – C(11a)	117.51(18)
C(11a) – C(13a)	1.523(3)	C(6a) – C(10a) – C(11a)	117.76(19)
C(11a) – C(14a)	1.528(3)	C(13a) – C(11a) – C(14a)	109.43(19)
C(11a) – C(12a)	1.528(3)	C(14a) – C(11a) – C(10a)	107.56(18)

Die Addition kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Entweder findet zunächst eine Oxidation des Cobaltocens zum Cobaltocenium-Ion statt, beispielsweise mit Halogenalkanen, wobei das resultierende Alkylradikal an ein weiteres Cobaltocenmolekül addiert.^[161] Zu dem kann Cobaltocen als Radikal direkt mit anderen Radikalen in einer *exo*-Addition unter Bildung eines Cyclopentadien-Cobaltkomplexes reagieren (Schema 21).

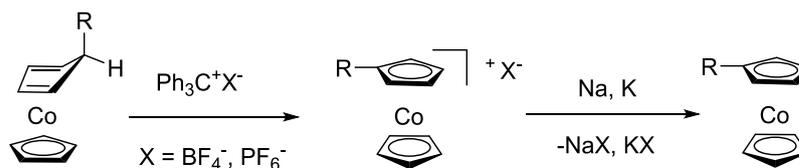
**Schema 21:** Reaktion von Cobaltocen mit Halogenalkanen und Radikalen.^[161]

Eine weitere Möglichkeit der Addition besteht in der Umsetzung von Cobaltocenium-Ionen mit Nucleophilen unter Addition in *exo*-Position. LEHMKUHL und NEHL untersuchten in den 1980er Jahren ausführlich die Umsetzungen von Cobaltoceniumchlorid mit diversen Metallorganylanen (Schema 22).^[162] Es stellte sich dabei heraus, dass Metallorganylanen im Wesentlichen zum *exo*-Additionsprodukt führen.



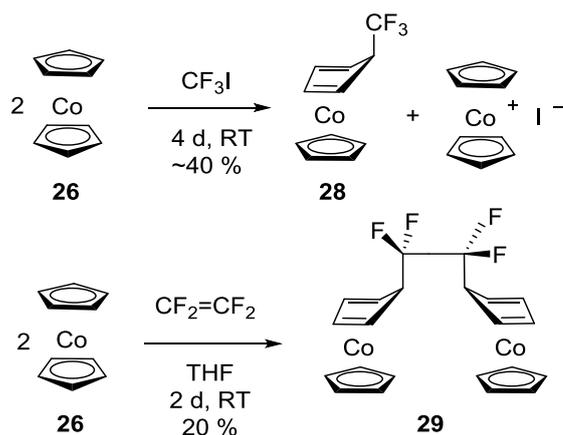
Schema 22: Umsetzung von Cobaltoceniumchlorid mit Metallorganyle.^[162]

Die Abspaltung des *endo*-Wasserstoffs als Hydrid kann durch Umsetzung mit Triphenylcarbonium-Salzen erfolgen.^[163–165] Dabei entsteht zunächst ein Cobaltocenium-Ion, welches mit einem geeigneten Reduktionsmittel, beispielsweise Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, zum substituierten Cobaltocen reduziert werden kann. Im Fall von Natrium kann auch dessen Amalgam verwendet werden (Schema 23).



Schema 23: Hydridabstraktion an Cyclopentadien-Cobaltkomplexen.^[163–165]

Bereits vor 50 Jahren publizierten WILKINSON *et al.* die bis heute einzigen Umsetzungen von **26** mit fluorierten Kohlenwasserstoffen.^[166] Sowohl bei der Reaktion von **26** mit Trifluoriodmethan als auch bei der Reaktion mit Tetrafluorethen werden Cyclopentadien-Cobaltkomplexe mit perfluorierten Alkylsubstituenten erhalten (Schema 24). Das Halogenalkan Trifluoriodmethan oxidiert zunächst Cobaltocen zum Cobaltoceniumiodid und bildet ein CF_3 -Radikal, welches an ein weiteres Cobaltocenmolekül addiert. Die Umsetzung mit Tetrafluorethen liefert einen zweikernigen Cobaltkomplex mit einer $[\text{CF}_2]_2$ -Brücke. In beiden Fällen wird das jeweilige *exo*-Additionsprodukt gebildet.



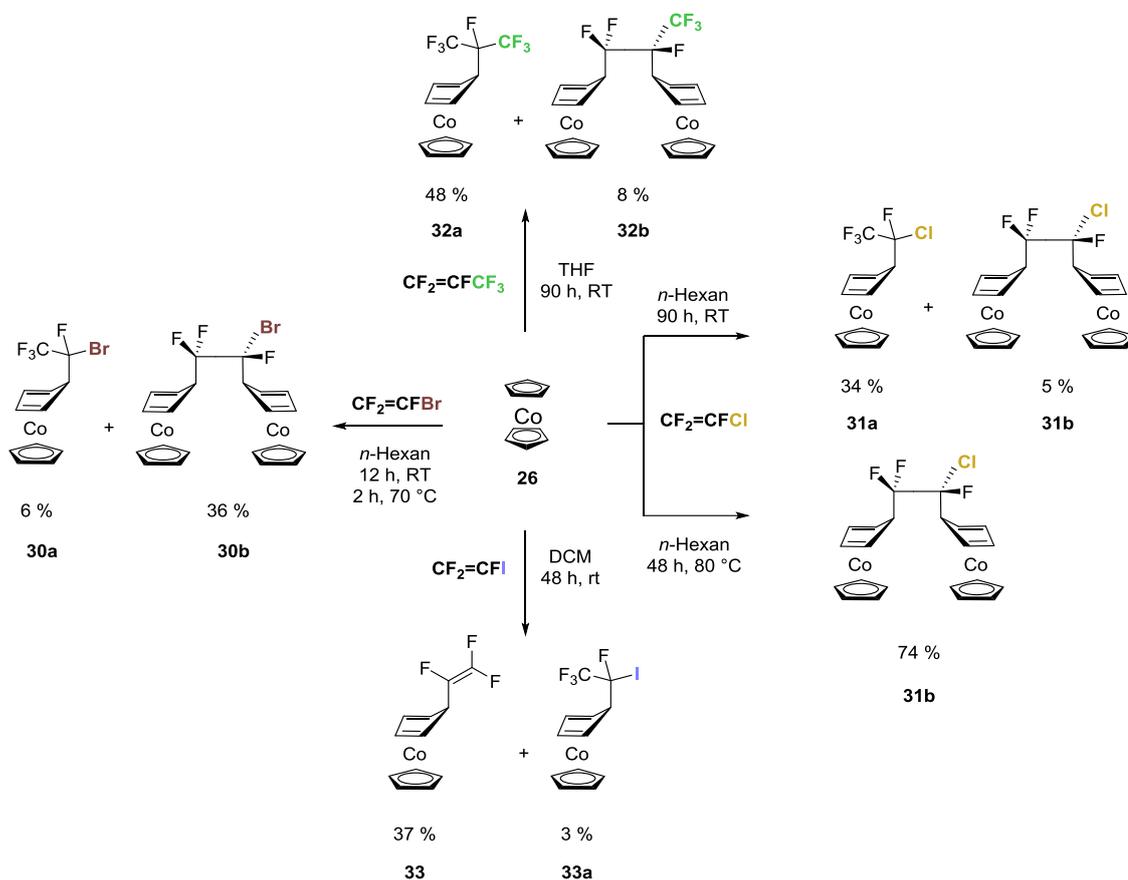
Schema 24: Umsetzung von **26** mit Trifluoriodmethan und Tetrafluorethen.^[166]

2.2.2. Reaktivität Cobaltocens gegenüber Fluoralkenen

Die Einführung fluorierter Substituenten am Cyclopentadienylring des Cobaltocens stellt eine Herausforderung dar, da es keinen geeigneten Syntheseweg gibt Monoiodcobaltocen darzustellen, welches als Precursor für NEGISHI-Kupplungen oder weitere Palladium-katalysierte C-C-Knüpfungen fungieren könnte, um fluorierter Substituenten einzuführen. Die Tatsache, dass Fluorolefine leicht nukleophil angegriffen werden können, in Kombination mit dem ungepaarten Elektron des 19-VE-Komplexes stellt eine Möglichkeit der Einführung von fluorhaltigen Gruppen am Cp-Ring dar. Daher wurde die Reaktivität von **26** gegenüber diversen Fluorolefinen untersucht.

Setzt man **26** mit den Fluorolefinen Bromtrifluorethen, Chlortrifluorethen und Hexafluorpropen um, so werden zwei Produkte erhalten. Zum einen wird die Bildung eines zweikernigen Cobaltkomplexes (**30b/31b/32b**), in dem das Ethenderivat eine Ethandiyl-Brücke zwischen den beiden $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclopentadien})\text{cobalt}$ -Spezies ausbildet, beobachtet. Dieses Strukturmotiv ist ähnlich zu der von WILKINSON *et al.* untersuchten Verbindung **29** mit einer $[\text{CF}_2]_2$ -Brücke (vgl. Schema 24).^[166] Im Unterschied zu der Umsetzung mit Tetrafluorethen wird zusätzlich jeweils die Bildung eines einkernigen Cyclopentadien-Cobaltkomplexes

(**30a/31a/32a**) beobachtet (Schema 25). 1,1`-Difluorethen reagiert hingegen nicht mit **26**.



Schema 25: Überblick der durchgeführten Umsetzungen von **26** mit diversen Fluorolefinen.

Sowohl bei den einkernigen **30a/31a/32a** als auch bei den zweikernigen Cobaltkomplexen **30b/31b/32b** handelt es sich in reiner Form um oxidations- und hydrolyseunempfindlich Komplexe, die sich teilweise in Lösung zersetzen. **30b** und **31b** fallen beim Abkühlen der Reaktionslösung aus *n*-Hexan als rotbraune Feststoffe aus und können durch Umkristallisation in reiner Form erhalten werden. **32b** liegt ebenfalls nach Umkristallisation als rotes Öl vor. Die Nebenprodukte **30a/31a/32a**, welche in Lösung verbleiben, können säulenchromatographisch isoliert und in Ausbeuten von 6 -48 % als rotes Öl isoliert werden.

Für die Chlorderivate **31a/b** fällt die Temperaturabhängigkeit der Produktbildung auf. Bei Raumtemperatur wird **31a** als Hauptprodukt gebildet und lediglich Spuren von **31b** können NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Führt man die Reaktion hingegen bei höheren Temperaturen (80 °C) durch wird ausschließlich die Bildung des zweikernigen Cobaltkomplexes **31b** in guten Ausbeuten beobachtet.

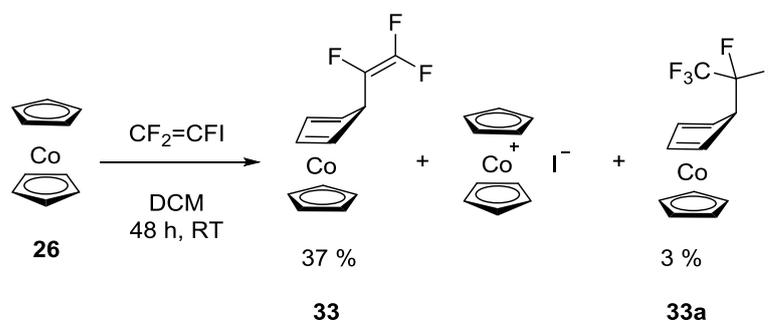
Auf Grund der NMR-charakteristischen Daten der Perfluorisopropylgruppe wurde anhand der Umsetzung von **26** mit Hexafluorpropen der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Produktverhältnis von **32a** und **32b** untersucht (Tabelle 14). Abhängig von der Temperatur und dem Lösungsmittel werden die Verbindungen **30a/31a/32a** und **30b/31b/32b** in unterschiedlichen Verhältnissen und Ausbeuten gebildet. Generell führen höhere Temperaturen und polare Lösungsmittel zu einer Erhöhung der Ausbeute der dinuklearen Derivate **30b/31b/32b**. Auffällig ist im Falle der Reaktion mit Hexafluorpropen, dass **32b** niemals auch nicht bei höheren Temperaturen als Hauptprodukt gebildet wird.

Tabelle 14: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von **26** mit Hexafluorpropen.

Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute (32a) [%]	Ausbeute (32b) [%]
<i>n</i> -Hexan	25	90	38.5	-
<i>n</i> -Hexan	25	5	25.4	-
Toluol	25	90	30.5	4.7
Toluol	100	6	26.3	-
THF	25	90	47.5	7.5
THF	80	90	42.5	8.4

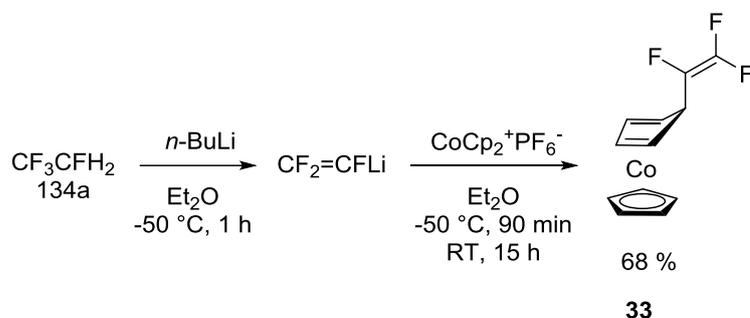
Interessanterweise reagiert Iodtrifluorethen mit **26** nicht in erster Linie zu einem Cyclopentadien-Cobalt-Komplex mit einer CFICF₃-Gruppe sondern zu einem Cyclopentadienylcobaltkomplex mit einem Trifluorvinylsubstituenten (**33**) und Cobaltoceniumiodid im Verhältnis 1:1. Es können zudem Spuren des Nebenproduktes **33a** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 26). Die Reaktion kann sowohl in Dichlormethan als auch in *n*-Hexan durchgeführt werden, allerdings ist es fraglich, ob das halogenierte Lösungsmittel nicht eventuell zu einem geringen Anteil

selbst mit Cobaltocen reagiert (vgl. Kapitel 2.1.1. Schema 21). Trotz vielfacher Versuche **33** zu kristallisieren konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Schema 26: Umsetzung von **26** mit Iodtrifluorethen.

Wie bereits in Kapitel 2.1.1. beschrieben lassen sich *exo*-Substituenten auch mittels nukleophiler Addition von Organolithiumverbindungen an Cobaltocenium-Ionen einführen.^[162] Daher wurde alternativ auf diesem Syntheseweg versucht **33** darzustellen, um die Bildung des Nebenproduktes **33a** zu vermeiden. Als Cobaltoceniumsalz wurde das entsprechende Hexafluorophosphat mit Trifluorvinylolithium zur Reaktion gebracht (Schema 27). Die Organolithiumverbindung wird dabei ausgehend von 1,1,1,2-Tetrafluorethan (**134a**) und *n*-Butyllithium generiert und direkt mit Cobaltoceniumhexafluorophosphat umgesetzt, da sie in Diethylether oberhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nicht stabil ist. Auf diesem Syntheseweg lässt sich die Trifluorvinylverbindung in höheren Ausbeuten und ohne Bildung weiterer Cobaltspezien als Nebenprodukte darstellen.



Schema 27: Synthese von **33** ausgehend von Cobaltoceniumhexafluorophosphat.

2.2.3. Charakterisierung der Cyclopentadiencobaltverbindungen

Kristallographische Untersuchungen

Geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse konnten von den zweikernigen Verbindungen **30b** und **32b** sowie von dem einkernigen Cobaltkomplex **32a** erhalten werden. Die Molekülstrukturen machen deutlich, dass die Alkylsubstituenten die *exo*-Position der Cyclopentadienylringe besetzen bzw. im Fall der zweikernigen Derivate die *exo*-Positionen verbrücken.

Die Molekülstruktur des Bromderivates **30b** ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Bindungen zwischen der Ethandiyl-Brücke und den Cyclopentadienringen betragen 1.558(9) (C1-C1a) bzw. 1.596(10) Å (C2-C1b) und sind somit etwas länger als die interne C1-C2-Bindung (1.486(11) Å), welche für eine klassische C-C-Einfachbindung etwas zu kurz ist. Der Bindungsabstände der Fluoratome der CF₂-Gruppe sind ähnlich (1.362(8) und 1.390(8) Å), während der C-F-Bindungsabstand bei der CFBr-Einheit 1.474(9) Å beträgt. Weiterhin sind die Winkel zwischen der Ethandiyl-Brücke und dem jeweiligen *endo*-Wasserstoff mit 108.6(5) ° (C1a) bzw. 111.0(5) ° (C1b) annähernd ein Tetraederwinkel. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel zeigen, dass das Fluoralken zum Alkan umgesetzt wurde. Die Cyclopentadienringe befinden sich annähernd in *anti*-Konformation zueinander.

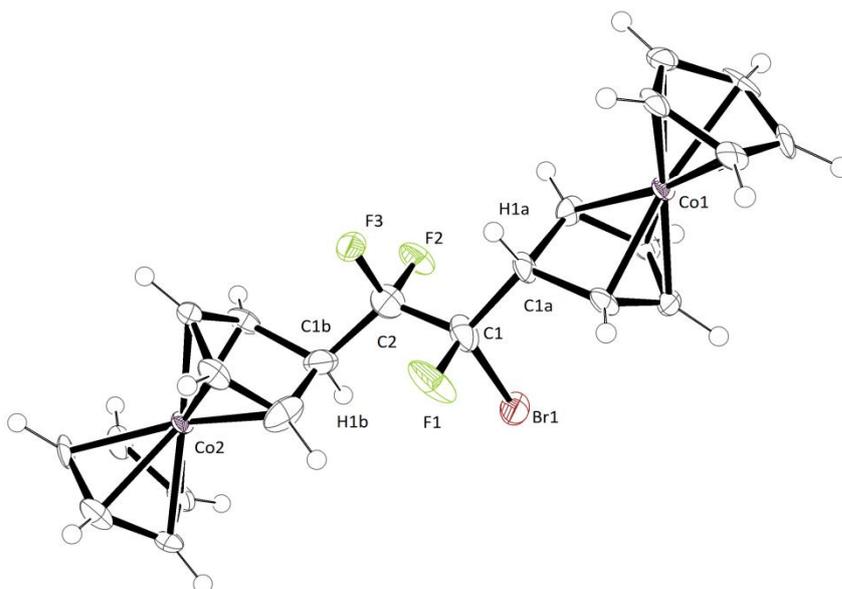


Abb. 19: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4 , η^4 -*exo*-5,5'-(bromtrifluoethan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**30b**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **30b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1a-C1 1.558(9)	C2-F2 1.390(8)	F1-C1-Br1 106.9(5)	H1a-C1a-C1 108.6 (5)
C1-C2 1.486(11)	C2-C1b 1.596(10)	C1a-C1-C2 116.6(6)	H1b-C1b-C2 111.0(5)
C1-F1 1.474(9)	C1-Br1 1.904(7)	C2-C1-C1a 120.3(6)	
C2-F3 1.362(8)		F2-C2-F3 108.5(6)	

In der Festkörperstruktur des zweikernigen Cobaltkomplexes **32b** (Abb. 20) findet man im Wesentlichen ähnliche Bindungslängen und –winkel wie für das entsprechende Bromanalogon **30b**. Der Abstand der Cyclopentadien-Ringe zur Ethandiyl-Brücke beträgt hier 1.546(3) (C5-C6) bzw. 1.564(3) Å (C7-C8). Die Bindung innerhalb der Brücke (C6-C7) ist mit 1.552(3) Å wesentlich länger als für die Bromverbindung (1.486(11) Å). Innerhalb der [CF₂CFCF₃]-Einheit liegen alle C-F-Bindungen im Bereich von 1.338(3) - 1.405(2) Å. Der *exo-endo*-Bindungswinkel hat mit je etwa 110° ebenfalls etwa den gleichen Wert wie Verbindung **30b**. Die Cyclopentadienringe befinden sich in *gauche*-Konformation zueinander im Gegensatz zum Bromderivat **30b**, in dem die Cp-Ringe in *anti*-Konformation zueinander stehen.

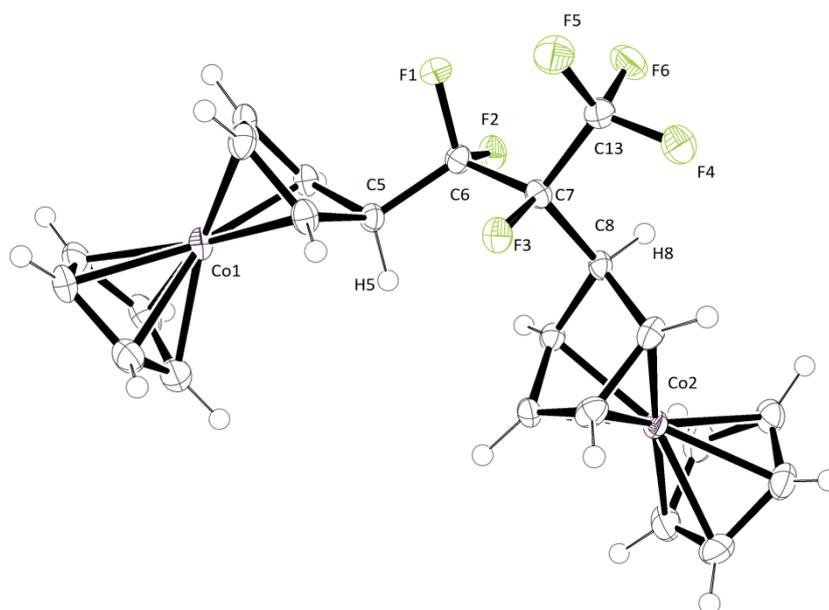


Abb. 20: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4 , η^4 -*exo*-5,5'-(hexafluoropropan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**32b**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **32b**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
C5-C6	1.546(3)	C7-F3	1.405(2)	F3-C7-C6	106.60(17)	C6-C5-H5	110.4
C6-F1	1.378(3)	C7-C13	1.545(3)	F1-C5-F2	104.61(17)	C13-C7-C8	109.77(18)
C6-F2	1.384(2)	C7-C8	1.564(3)	C5-C6-C7	116.50(18)	C6-C7-C8	114.19(17)
C6-C7	1.552(3)			F3-C7-C13	104.17(17)	C7-C8-H8	110.2

Die C-C-Bindung vom Cyclopentadienring zur Isopropylgruppe (C10-C11) im Heptafluorisopropyl-Derivat **32a** beträgt 1.5575(14) Å und ist somit länger als die C-C-Bindungen innerhalb der Perfluorisopropylgruppe mit 1.5355(15) Å (C11-C12) bzw. 1.5397(15) Å (C11-C13). Der Bindungswinkel zwischen *exo*-Substituent und *endo*-Wasserstoff ist mit 109.99(8) ° nahezu ein Tetraederwinkel, wie ebenfalls der Winkel zwischen den beiden Trifluormethylgruppen mit 110.79(8) °. Anhand der Festkörperstruktur wird deutlich, dass die Einführung der Perfluorisopropylgruppe in

exo-Position stattfindet und das Vorliegen von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die durch Einfachbindungen verknüpft sind, innerhalb des Fluorsubstituenten.

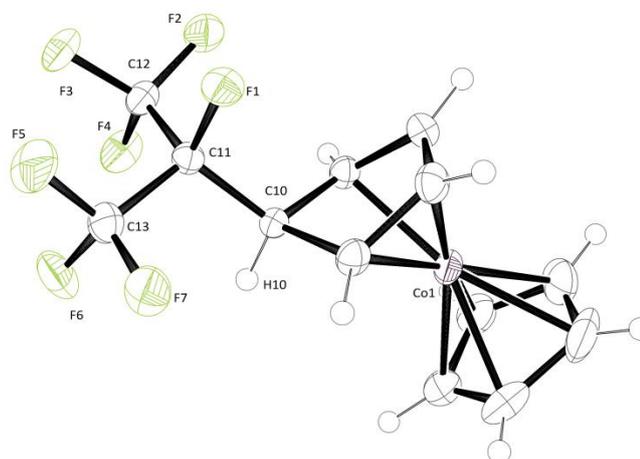


Abb. 21: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-(heptafluorisopropyl)-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$ (**32a**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **32a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(10) – C(11)	1.5575(14)	C(11) – C(10) – H(10)	109.99(8)
C(11) – F(1)	1.3775(11)	C(12) – C(11) – F(1)	104.72(8)
C(11) – C(13)	1.5355(15)	C(10) – C(11) – F(1)	110.77(8)
C(11) – C(12)	1.5397(15)	C(10) – C(11) – C(13)	111.10(8)

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Alle Cyclopentadien-Cobalt-Komplexe wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Ausgewählte chemische Verschiebungen der ^{19}F , ^{13}C - und ^1H -NMR-Resonanzen und charakteristische Kopplungskonstanten sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Für die mononuklearen Verbindungen **30a/31a/32a** werden zwei Signale im Verhältnis 3:1 für **30a** und **31a** bzw. 6:1 für **32a** im ^{19}F -NMR-Spektrum erwartet

(Abb. 21). Die Signale der CF₃-Gruppen spalten in ein Dublett auf und befinden sich bei charakteristischen chemischen Verschiebungen für Trifluormethylgruppen (-76.4 (**30a**), -78.7 (**31a**) und -73.5 (**32a**) ppm). Die Resonanz für das Fluoratom am sekundären (**30a/31a**) bzw. tertiären (**32a**) Kohlenstoffatom ist ins Hochfeld verschoben und koppelt sowohl mit der CF₃-Gruppe bzw. im Fall von **32a** mit beiden CF₃-Gruppen als auch zu dem benachbarten Wasserstoffatom in *endo*-Position des Cyclopentadienringes. Daraus ergibt sich für **30a** und **31a** das Aufspaltungsmuster eines Dublett von Quartetts und für **32a** in Folge der Äquivalenz der beiden Trifluormethylgruppen ein Dublett von Septett (Abb. 22).

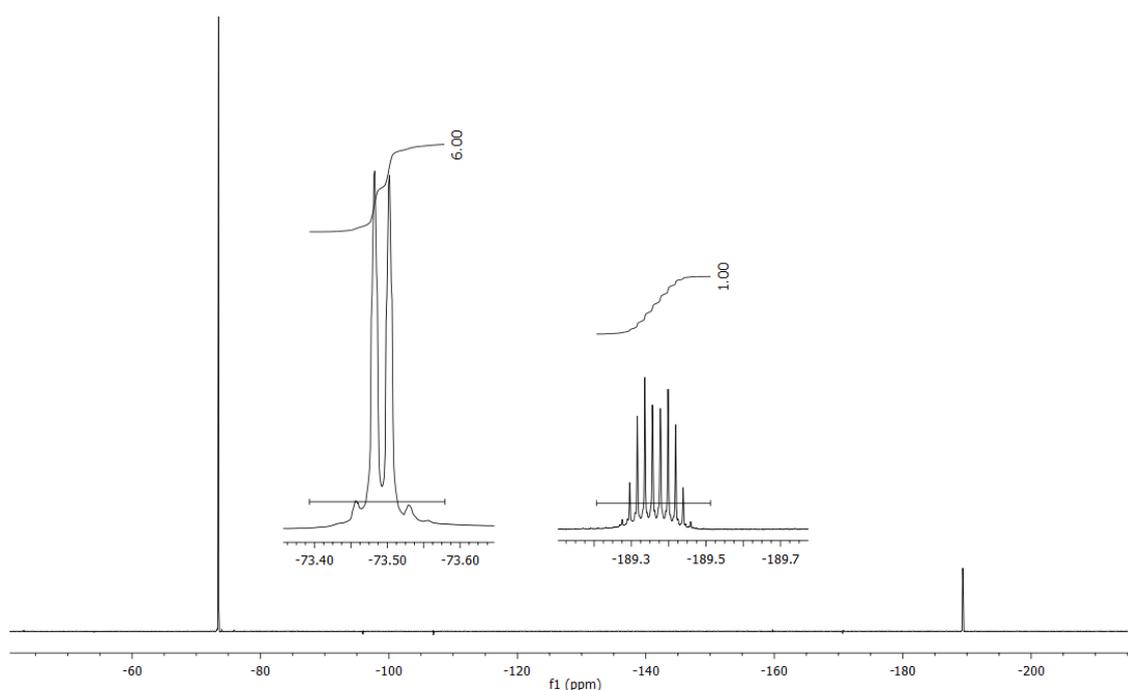


Abb. 22: ¹⁹F-NMR-Spektrum von **32a**.

Für alle Verbindungen **30a/31a/32a** können im ¹H-NMR-Spektrum vier Signale im Integralverhältnis 5:2:2:1 beobachtet werden. Ein Singulett für die fünf Wasserstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, zwei Multipletts für jeweils zwei Wasserstoffatome des Cyclopentadienringes und ein Dublett für das *endo*-Wasserstoffatom mit einer ¹H-¹⁹F-Kopplungskonstante von ca. 20 Hz. Eine Kopplung zu den Fluoratomen der CF₃-Gruppen kann jedoch nicht beobachtet werden.

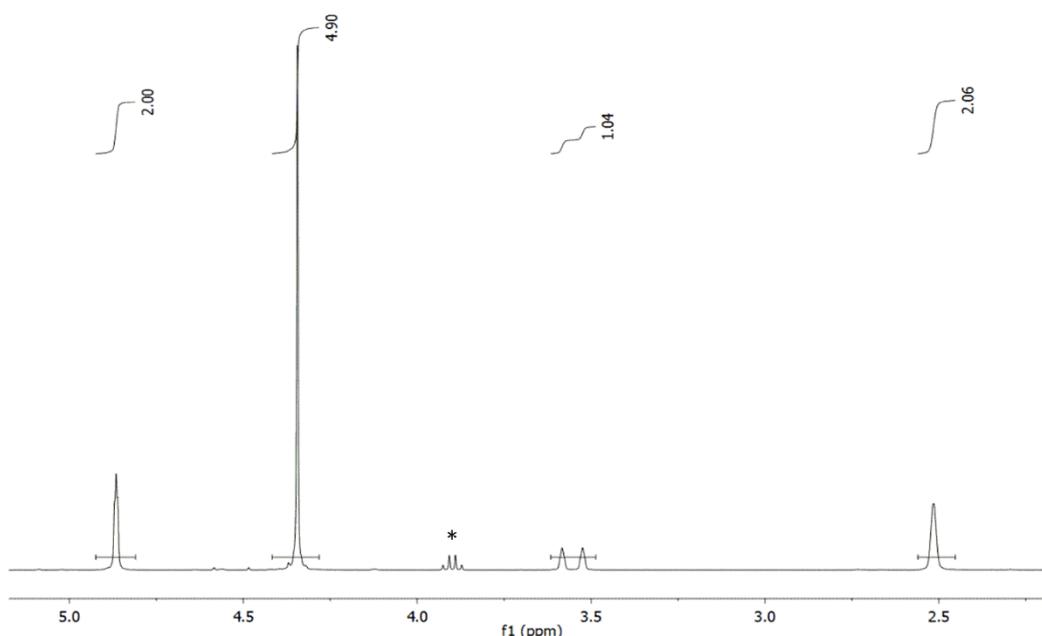


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von **32a**; (* Ethylacetat).

Die Fluoratome der CF_2 -Gruppe der verbrückenden Derivate **30b**, **31b** und **32b** sind in Folge der C_1 -Symmetrie der Verbindungen chemisch inäquivalent und zeigen ein AB-Aufspaltungsmuster mit zusätzlicher Kopplung zum verbleibenden Fluoratom (Abb. 24). Dieses Fluoratom spaltet in ein Dublett von Dublett für **30b** und **31b** und zeigt eine weitere Kopplung zur CF_3 -Gruppe für **32b**. Demnach lassen sich drei Signale für **30b** und **31b** und vier Signale für **32b** im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachten. Anhand der Kopplungskonstante (254 Hz (**30b**), 255 Hz (**31b**) und 275 (**32b**) Hz) für die F-F-Kopplung über zwei Bindungen lassen sich entsprechend die beiden Signale im Tieffeld der CF_2 -Gruppe zuordnen. Eine exakte Zuordnung der beiden Fluoratome ist allerdings nicht möglich.

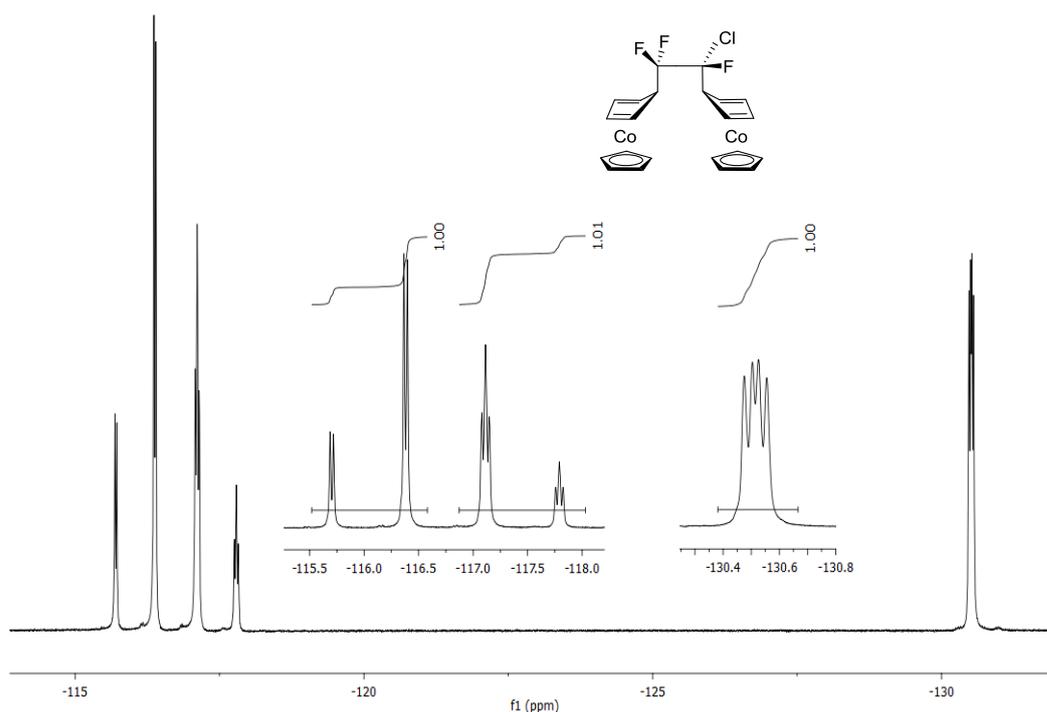
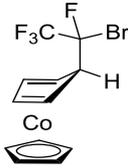
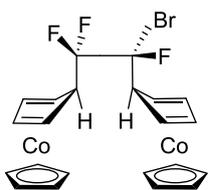
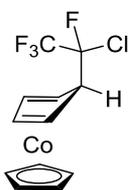
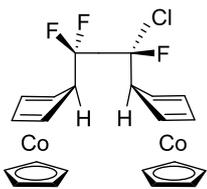
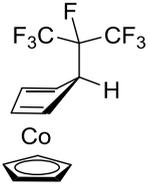
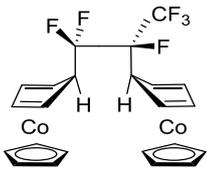


Abb. 24: ^{19}F -NMR-Spektrum von **31b**.

Die ^1H -NMR-Spektren der dinuklearen Verbindungen **30b/31b/32b** zeigen zwei Singuletts für jeweils fünf Wasserstoffatome der unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, im Fall von **31b** liegen diese beiden Signale bei der gleichen chemischen Verschiebung (4.73 ppm). Die Cyclopentadiensubstituenten sind infolge der C_1 -Symmetrie der Verbindung chemisch nicht äquivalent und erzeugen dennoch für die Protonen an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienringe für **31b** und **32b** jeweils zwei Multipletts im Integralverhältnis 4:4. Das Bromderivat **30b** zeigt hingegen drei Multipletts (4:2:2) für die acht Wasserstoffatome der Cyclopentadienringe. Durch Kopplung der Wasserstoffatome in *endo*-Position spalten diese zum einen in ein Dublett von Dublett (**30b**) bzw. Triplett (**31b**) für das Wasserstoffatom, welches sich in Nachbarschaft zur CF_2 -Gruppe befindet, und zum anderen in ein Dublett für das Wasserstoffatom des verbliebenen Cyclopentadienrings. Die F-H-Kopplungen liegen im Bereich von 12 bis 20 Hz und können ebenfalls im ^{19}F -NMR-Spektrum der jeweiligen Verbindung beobachtet werden.

Tabelle 18: Ausgewählte chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Verbindungen **30a-32b**.

		Chemische Verschiebungen (^1H , ^{19}F bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ in ppm)	Kopplungskonstanten
30a		$\delta(\text{F})$: -76.4 (m, CF_3), -134.5 (m, CF)	
		$\delta(\text{H})$: 3.42 (d, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 20.3 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{C})$: 121.3 (qd, CF_3)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31.1 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 285.1 \text{ Hz}$
		99.1 (dq, CF)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30.8 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 269.9 \text{ Hz}$
30b		$\delta(\text{F})$: -112.7 (ddd, CF_2), -114.8 (ddd, CF_2), -129.3 (dddd, CF)	$^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 253.6 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 13.6 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{H})$: 3.84 (dd, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 12.0 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 14.8 \text{ Hz}$
		3.60 (dd, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 22.0 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{C})$: 112.9 (ddd, CF_2)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.3 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 259.1 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 258.8 \text{ Hz}$
31a		$\delta(\text{F})$: -78.7 (d, CF_3), -133.9 (dq, CF)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 6.6 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{H})$: 3.43 (d, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 18.4 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{C})$: 121.8 (qd, CF_3)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32.4 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 285.8 \text{ Hz}$
		102.6 (dq, CF)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32.2 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 259.2 \text{ Hz}$

31b		$\delta(\text{F})$:	-116.0 (dd, CF ₂), -117.5 (dt, CF ₂), -130.5 (dd, CF)	$^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 255 \text{ Hz},$ $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 12 \text{ Hz},$
		$\delta(\text{H})$:	3.40 (t, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 13.4 \text{ Hz}$
			3.30 (d, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 19.4 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{C})$:	113.0 (ddd, CF ₂)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30.5 \text{ Hz},$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 259.2 \text{ Hz},$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 257.4 \text{ Hz}$
		107.1 (ddd, CFCl)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 34.3 \text{ Hz},$ $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31.6 \text{ Hz},$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 260.6 \text{ Hz}$	
32a		$\delta(\text{F})$:	-73.5 (d, CF ₃), -189.4 (dh, CF)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 7.6 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{H})$:	3.48 (d, H)	$^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 22.8 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{C})$:	120.9 (qd, CF ₃)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.3 \text{ Hz},$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 288.6 \text{ Hz}$
			87.8 (dhept, CF)	$^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.9 \text{ Hz}$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 206.7 \text{ Hz}$
32b		$\delta(\text{F})$:	-71.26 (m, CF ₃), -112.0 (dm, CF ₂), -112.9 (dm, CF ₂), -186.9 (m, CF)	$^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 275 \text{ Hz}$
		$\delta(\text{H})$:	3.57 (m, 2 H)	
		$\delta(\text{C})$: ^(a)	122.2 (s, CF ₃), 113.5 (s, CF ₂), 91.0 (s, CF)	

^(a) ¹³C-Spektrum wurde ¹H und ¹⁹F entkoppelt aufgenommen

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **33** zeigt wie zu erwarten drei Resonanzen, welche alle in ein Dublett von Dublett aufgespalten sind (Abb. 25). Das Signal im Hochfeld (F3) weist eine zusätzliche Dublettaufspaltung zum Proton des Cyclopentadienrings auf. Beide Signale im Tieffeld weisen eine Kopplungskonstante von 89 Hz auf, diese kann der geminalen Kopplung der beiden terminalen Fluoratome am β -Kohlenstoffatom der Trifluorvinyleinheit zu geordnet werden. F1 und F2 koppeln mit dem dritten Fluoratom in α -Position mit 32 bzw. 114 Hz. Die höhere der beiden Kopplungskonstanten (114 Hz) ist charakteristisch für die vicinale *trans*-Kopplung. *Trans*-Kopplungen an Doppelbindungen weisen immer eine höhere Kopplungskonstante als ihre entsprechenden *cis*-Analoge auf. Demnach kann das Signal bei 181 ppm dem Fluoratom in α -Position (F3) und das Signal bei 125 ppm dem terminalen Fluoratom, welches sich in *trans*-Position zu F3 befindet, zugeordnet werden.

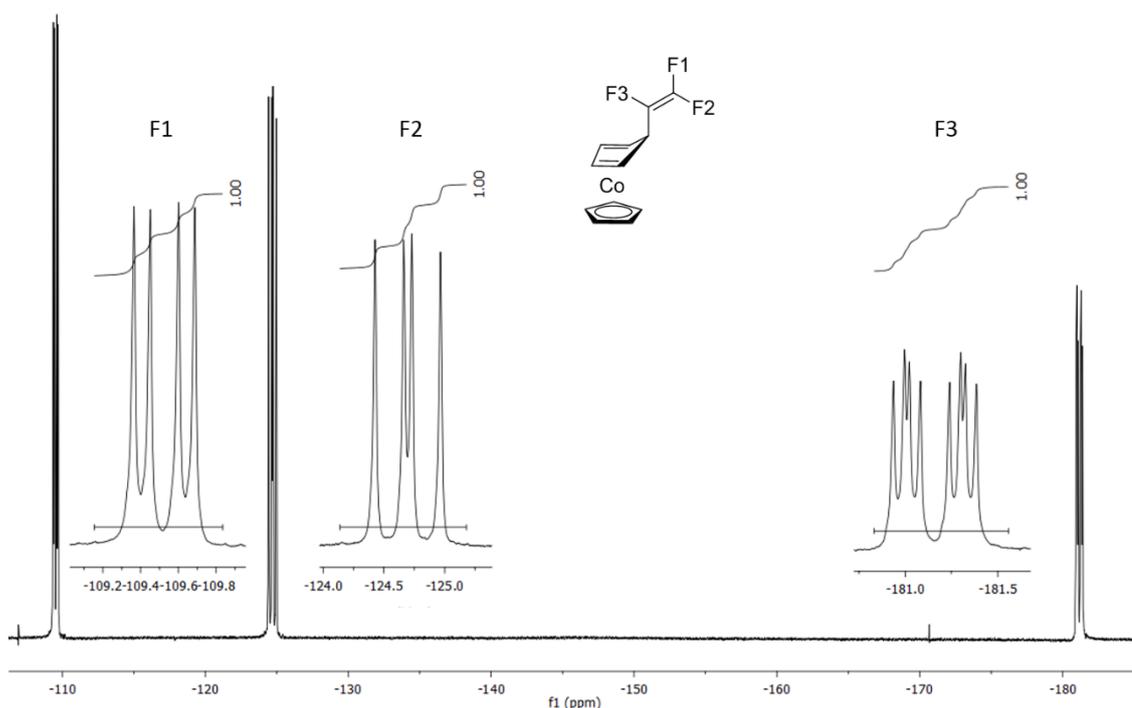
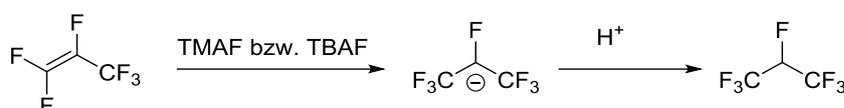


Abb. 25: ^{19}F -NMR-Spektrum von **33**.

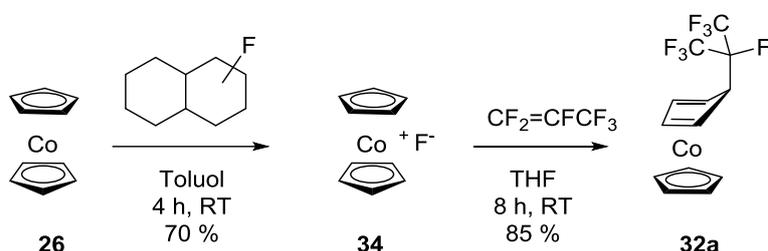
einer Vielzahl an fluorierten Propanderivaten lediglich Spuren von **32a** ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wahrscheinlich reagiert Hexafluorpropen zunächst direkt mit TMAF zu einem Heptafluorisopropylanion, welches anschließend protoniert wird. Die Bildung von Heptafluorisopropylanionen ausgehend von Hexafluorpropen und TMAF oder anderen Fluoridquellen wie TBAF ist hinlänglich bekannt (Schema 29).^[167–169] Die gebildeten Spuren von **32a** können auf die direkte Reaktion von Hexafluorpropen mit Cobaltocen zurückgeführt werden.



Schema 29: Bildung von 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan ausgehend von HFP und Fluoridquellen.^[167–169]

Eine zusätzliche Fluoridquelle beeinflusst demnach das Produktverhältnis zwischen einkernigen und zweikernigen Komplex nicht. Eine *in situ* gebildete Fluoridquelle zwischen Cobaltocen und einem Fluoralken könnte Cobaltoceniumfluorid darstellen, da sich **26** leicht zu einem Cobaltoceniumkation oxidieren lässt.

Cobaltoceniumfluorid, welches mittels C-F-Aktivierung von Perfluordecalin in hohen Ausbeuten dargestellt werden kann,^[170] reagiert mit Hexafluorpropen ausschließlich zu **32a** (Schema 30), dies weist darauf hin, dass **34** während der Reaktion von **26** mit Fluorolefinen gebildet wird.

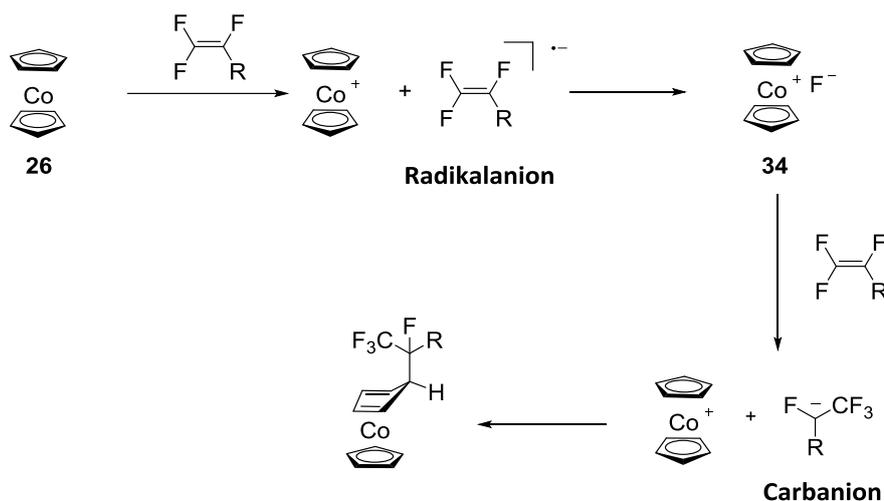


Schema 30: Darstellung von Cobaltoceniumfluorid (**34**) und dessen Umsetzung mit Hexafluorpropen zu **32a**.

Die Bildung von **34** bei der Reaktion von **26** mit einem Fluoralken könnte durch einen single electron transfer (SET) vom Cobaltocen zum Fluoralken initiiert werden,

wodurch ein Cobaltoceniumion und ein Radikalanion generiert werden. Der vermutete SET steht im Einklang mit der geringen Elektronenaffinität von Hexafluorpropen (0.356 eV), die von VIGGIANO *et. al* mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurde. Die Elektronenaffinität von Iodtrifluorethen ist im Vergleich zu HFP bedeutend höher (1.612 eV) und erklärt warum neben dem Trifluorvinylderivates **33** lediglich **33a** als Nebenprodukt erhalten wird.^[171]

Das durch SET gebildete Radikalanion zersetzt sich vermutlich unter Fluoridabspaltung und kann Cobaltoceniumfluorid bilden. Die vermeintliche Zersetzung des Radikalanions unter Fluoridabspaltung wird unterstützt durch massenspektrometrische Untersuchungen von THYNNE *et al.* mittels chemisch negativer Ionisation von Hexafluorpropen, in denen Fluoridionen als häufigstes Fragment beobachtet werden.^[172]



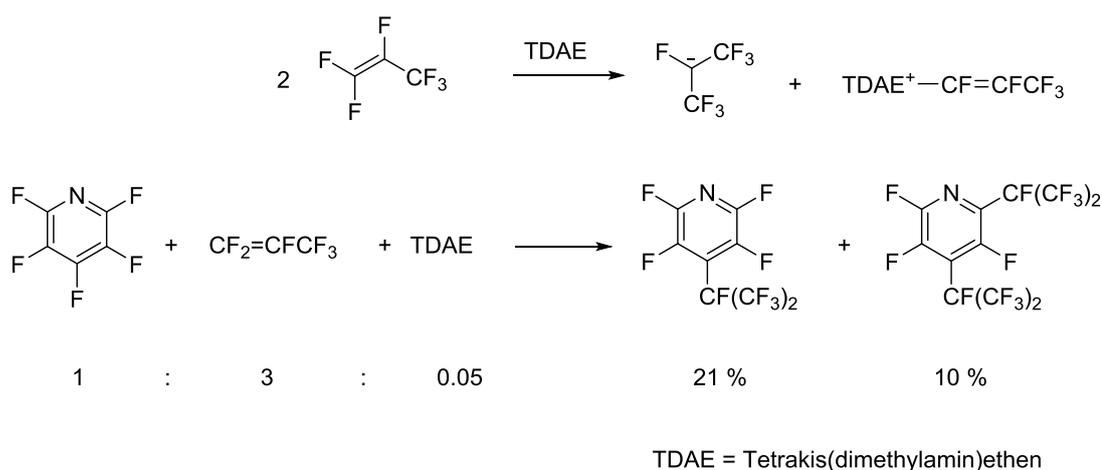
Schema 31: Vermuteter Mechanismus der Bildung der einkernigen Cobaltkomplexe **30a/31a/32a/33a**.

Cobaltoceniumfluorid als starke Fluoridquelle kann anschließend mit einem weiteren Fluorolefinmolekül zu einem Carbanion und Cobaltocenium reagieren, welche durch Rekombination die mononuklearen Produkte **30a/31a/32a/33a** bilden (Schema 31).

In diesem vermuteten Mechanismus wäre der essentielle Schritt die durch SET induzierte Bildung des Radikalanions, welches durch Fluoridabspaltung und Cobaltoceniumfluoridbildung ein Carbanion generiert. Alternativ ist ein Mechanismus

denkbar, der über ein $[\text{CoCp}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3]$ -Kation als reaktive Spezies verläuft. Die Bildung eines solchen Kations durch die Wechselwirkung zwischen dem SOMO des Cobaltocens und dem LUMO des Fluoralkens unter Fluoridabspaltung würde ebenfalls zur Generierung eines Carbanions führen, welches mit Cobaltoceniumionen zu den einkernigen Cobaltkomplexen rekombinieren kann.

Die kationische Perfluoralkenylspezies $\text{TDAE}^+\text{CF}=\text{CFCF}_3$ ist an Fluoridionen-katalysierte Oligomerisierung oder Polyfluoralkylierungen beteiligt, in denen Amine als Initiatoren für eingesetzt werden.^[173] TDAE (Tetrakis(dimethylamin)ethen) fungiert dabei als Elektronendonator und generiert durch die Reaktion mit Hexafluorpropen unter Bildung von $\text{TDAE}^+\text{CF}=\text{CFCF}_3$ und Fluoridionen ein Hepatafluorisopropylanion, welches als Nukleophil den Perfluoraromaten in *para*-Position angreift (Schema 32).



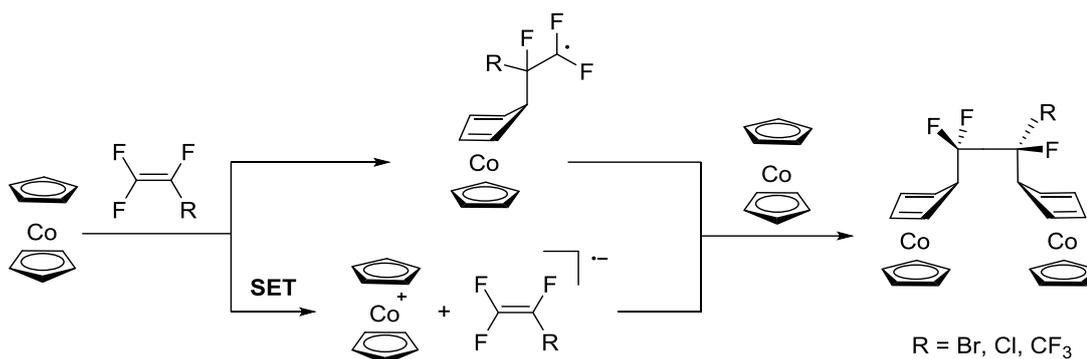
Schema 32: Katalytische Perfluoralkylierung von Pentafluorpyridin mit TDAE.^[173]

Cobaltocen als 19-VE-Elektronenkomplex ist wie TDAE ebenfalls ein Elektronendonator, wenn demnach die Bildung von **32a** über ein $[\text{CoCp}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3]$ -Kation verläuft, müsste **26** analog zu TDAE die Fluoralkylierung von Pentafluorpyridin ebenfalls katalysieren. Dazu wurde Perfluorpyridin mit Hexafluorpropen und katalytische Mengen an Cobaltocen umgesetzt. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70 °C kann keine Bildung eines Perfluorpyridinderivates mit einer oder mehreren Perfluoriso-propylsubstituenten nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnte allerdings **32a** in geringen Mengen beobachtet werden. Cobaltocen scheint demnach die

Fluoralkylierung von Perfluorpyridin nicht zu katalysieren. Was darauf hindeutet, dass Cobaltocen und Hexafluorpropen nicht unter Fluoridabspaltung ein $[\text{CoCp}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3]$ -Kation bilden und demnach nicht an der Bildung von **32a** beteiligt sein kann.

Für die Entstehung der zweikernigen Produkte **30b**, **31b** und **32b** sind zwei Mechanismen denkbar, die entweder auf eine Radikalspezies oder ein Radikalanion als reaktives Intermediat basieren. Die Bildung der Radikalspezies geht von einer Wechselwirkung zwischen SOMO (Cobaltocen) und LUMO (Fluoralken) aus. Das freie Elektron ist hierbei wahrscheinlich an der CF_2 -Gruppe lokalisiert ist, da sich hier das stabilere Intermediat bildet. Dieses wird durch die zwei stark elektronegativen Fluorsubstituenten und zusätzlich durch Hyperkonjugation stabilisiert. Ausgehend von der Radikalspezies durch die Reaktion mit einem weiteren Cobaltocenmolekül führt anschließend zur Bildung des dinuklearen Komplexes (Schema 33). Dieser Mechanismus spielt vor allem bei höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen eine entscheidende Rolle.

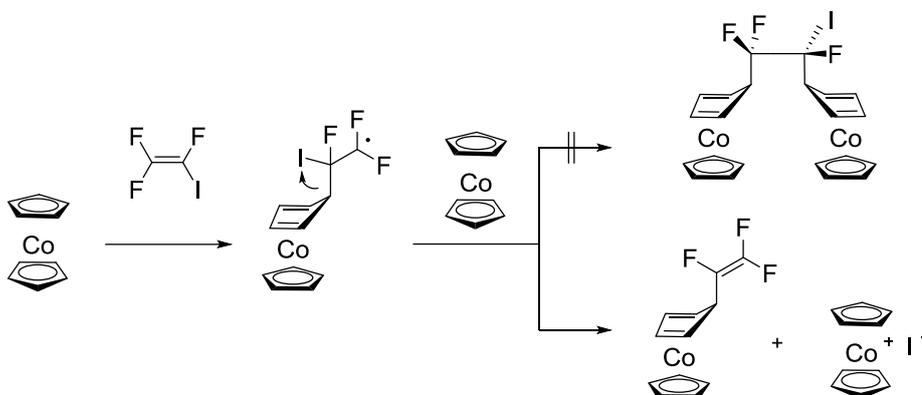
Alternativ könnte ebenfalls ein Radikalanion an der Reaktion beteiligt sein. Das durch SET generierte Radikalanion reagiert vor dessen Zersetzung mit einem Cobaltocenmolekül und einem Cobatoceniumion zu den dinuklearen Komplexe **30b/31b/32b** (Schema 33). Bei diesem postuliertem Mechanismus steht die Bildung der mononuklearen Spezies in Konkurrenz zu der Bildung der verbrückenden Verbindung und ist abhängig von der Stabilität des Radikalanions, welche u.a. durch polarere Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran begünstigt wird.



Schema 33: Möglicher Mechanismen der Bildung der zweikernigen Cobaltkomplexe **30b/31b/32b**.

Ausschließlich Iodtrifluorethen führt im Vergleich zu Bromtrifluorethen, Chlortrifluorethen und Hexafluorpropen zur Bildung eines Trifluorvinylkomplexes. Die Umsetzung von **26** mit Iodtrifluorethen führt zu **33** als Hauptprodukt; **33a** wird lediglich in Spuren erhalten. Daher ist davon auszugehen, dass ein ähnlicher Mechanismus wie für die Bildung der verbrückenden Produkte zu Grunde liegt. Ein auf SET basierender Mechanismus ist weniger wahrscheinlich aufgrund der höheren Elektronenaffinität von Iodtrifluorethen im Vergleich zu Hexafluorpropen.

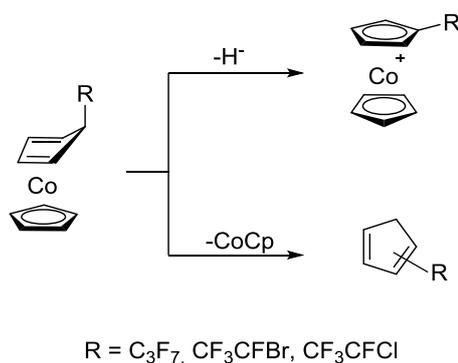
Zunächst wird die Bildung eines Radikals durch Wechselwirkung der Molekülorbitale zwischen Cobaltocen und Fluoralken vermutet. Allerdings ist in diesem Fall die Abspaltung eines Iod-Radikals offenbar schneller und günstiger als die Rekombination des intermediären Radikals mit einem weiteren Cobaltocen-Molekül. Das Iod-Radikal reagiert anschließend, wie in Schema 34 beschrieben, mit Cobaltocen zu Cobaltoceniumiodid. Dies würde erklären, warum bei der Reaktion die Bildung eines zweikernigen Produktes nicht beobachtet wird.



Schema 34: Vermuteter Mechanismus der Reaktion von Cobaltocen mit Iodtrifluorethen.

2.2.5. Reaktivität der Cyclopentadiencobaltverbindungen

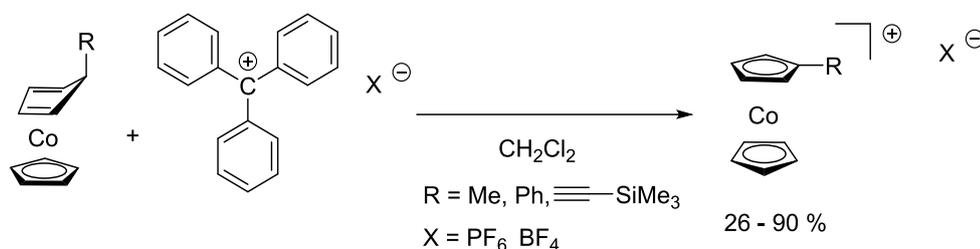
Ausgehend von den synthetisierten Cyclopentadien-Cobaltkomplexen ist es zum einen möglich Cyclopentadiene mit fluorierten Substituenten freizusetzen und zum anderen η^5 -Cyclopentadienylkomplexe darzustellen. In beiden Fällen wird ein Oxidationsmittel benötigt, um entweder eine Demetallierung und damit eine Freisetzung des komplexierten Dienliganden oder eine Hydridabspaltung und die Bildung eines kationischen Cobaltocenderivates zu erzielen (Schema 35).



Schema 35: Angestrebte Verbindungen ausgehend von den synthetisierten Cyclopentadienverbindungen.

Hydridabspaltung

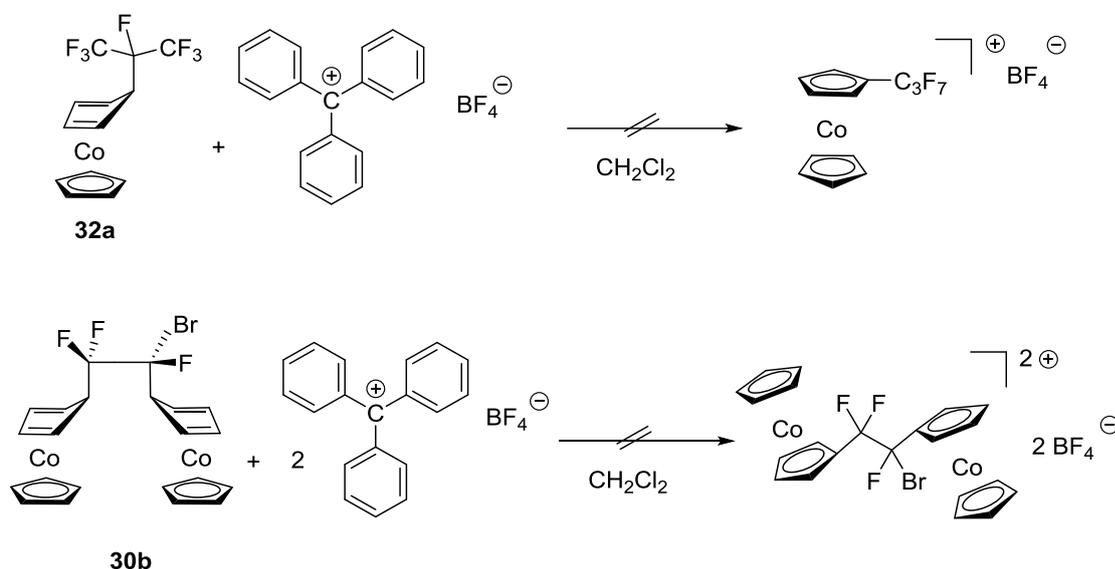
Wie bereits in Kapitel 2.2.1. beschrieben lässt sich Wasserstoff von η^5/η^4 -Cobaltkomplexen mittels Umsetzung mit Tritylsalzen abstrahieren. Es wird das entsprechende Cobaltoceniumsalz durch Hydridabspaltung gebildet. Dies zeigten erstmals EL MURR *et al.* am Beispiel von methylierten bzw. phenylierten Cobalt-Cyclopentadien-Komplexen unter Verwendung von Triphenylcarboniumhexafluorophosphat.^[165] Eine weitere chemoselektive Hydridabspaltung beschreiben BILDSTEIN *et al.* an Hand von Cobaltkomplexen mit einem Trimethylsilylethynyl-Substituenten in *exo*-Position ebenfalls mit Tritylhexafluorophosphat bzw. Trityltetrafluoroborat (Schema 36).^[163]



Schema 36: Umsetzung von Cyclopentadiencobaltkomplexen mit Tritylsalzen.^[163,165]

Die Umsetzung von **32a** bzw. **30b** mit Trityltetrafluoroborat führen zu keiner Hydridabspaltung und Cobaltoceniumsalzbildung, obwohl während der Reaktion Farbumschläge beobachtet werden konnten (Schema 37). Im Vergleich zu literaturbekannten Beispielen wird deutlich, dass anscheinend eine mögliche π -Konjugation unter Beteiligung des *exo*-Substituenten entscheidend für die chemoselektive Hydridabstraktion ist.^[163,174] EL MURR *et al.* beschreiben zwar eine chemoselektive Hydridabspaltung an (*exo*-Methyl- η^4 -cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I) in Gegenwart von Triphenylcarboniumhexafluorophosphat in einer 80 %igen Ausbeute, allerdings sind hierfür keine experimentellen Details angegeben und Versuche von BILDSTEIN *et al.* diese zu reproduzieren scheiterten. Neben Methylcobaltoceniumhexafluorophosphat (24 %) wurden ebenfalls die Produkte Cobaltoceniumhexafluorophosphat, Triphenylmethan und 1,1,1-Triphenylethan erhalten. Daher wird vermutet, dass lediglich Substituenten wie beispielsweise Phenyl, Cyclopentadienyl oder Ethynyl als *exo*-Substituenten eine

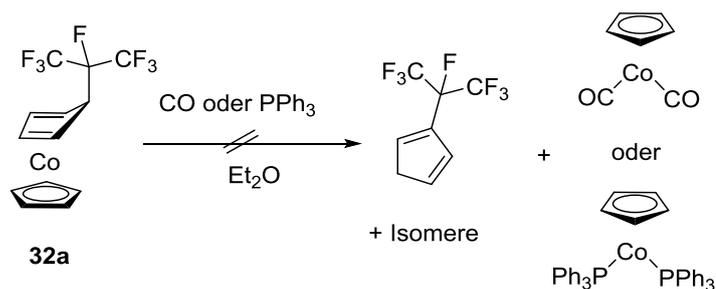
selektive Hydridabspaltung erlauben, da eine π -Konjugation im Produkt vorliegt und dieses stabilisiert. Dies ist allerdings nicht der Fall für die Perfluorisopropylgruppe, so dass Cobaltoceniumderivate nicht stabilisiert werden können.^[163]



Schema 37: Umsetzung der *exo*-substituierten Cobaltocen-Derivate **30b** und **32a** mit Tetryltetrafluoroborat.

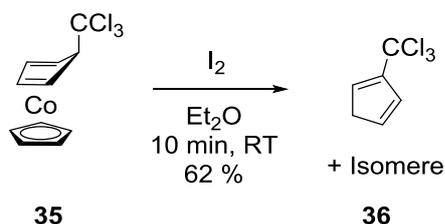
Cyclopentadienabspaltung

Die Freisetzung des Cyclopentadienliganden wurde zunächst durch Umsetzung von **32a** mit Kohlenstoffmonoxid und Triphenylphosphan versucht (Schema 38). Hierbei konnte allerdings keine Cyclopentadienspezies nachgewiesen werden. $[\text{RhCp}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)_2]$ besitzt die gleiche Elektronenkonfiguration wie die Cyclopentadien-Cobaltkomplexe und verhält sich ebenfalls wie **32a** inert gegenüber den nukleophilen Liganden Kohlenstoffmonoxid und Triphenylphosphan. CRAMER *et al.* konnten allerdings an diesem Komplex bereits zeigen, dass Liganden wie Schwefeldioxid, Tetracyanethen oder Iod die Ethenliganden unter Freisetzung von Ethen elektrophil substituieren können.^[175]



Schema 38: Umsetzung von **32a** mit Kohlenstoffmonoxid oder Triphenylphosphan.

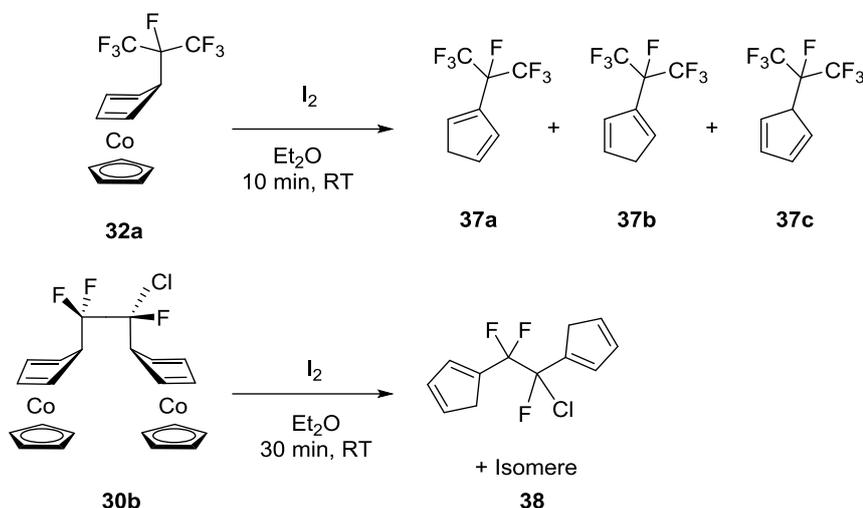
Es gibt darüberhinaus Untersuchungen von MOBERG *et al.* an einem trichlormethylsubstituierten η^5/η^4 -Cobaltkomplex (**35**). Es zeigte sich, dass die Reaktion von **35** mit elementarem Iod zur Freisetzung des Cyclopentadiens **36** mit einem Trichlormethylsubstituenten führt, welches als Isomerengemisch vorliegt.^[176] **36** kann ebenfalls durch die Reaktion des Cobaltkomplexes **35** mit Silbernitrat bzw. Tetracyanethen erhalten werden (Schema 39).



Schema 39: Synthese von Trichlormethylcyclopentadien (**36**).^[176]

Die Umsetzung der Cyclopentadien-Cobaltkomplexe **32a** und **31b** mit elementarem Iod führt zur Abspaltung des substituierten Cyclopentadiens, welches aufgrund von [1,5]-sigmatroper Wasserstoffumlagerung als Isomerengemisch vorliegt (Schema 40). Die Reaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur, wobei die Bildung eines schwarzen Niederschlages zu beobachten ist. Die Zusammensetzung dieses unlöslichen Cobaltkomplexes konnte nicht weiter bestimmt werden, basierend auf den Beobachtungen von BRINTZINGER *et al.* wird von einer [CpCoI₂]₂-Spezies ausgegangen, welche unter Iodabspaltung mit einer [CpCoI]₂-Spezies im Gleichgewicht steht. Weiterhin wird in der Literatur vermutet, dass sich die [CpCoI]₂-Spezies in Gegenwart von koordinierten Lösungsmitteln zu [CpCo(III)I₂]- und [CpCo(I)LM]-Fragmenten zersetzen kann, welche in Abwesenheit von stabilisierenden Lösungsmitteln

Cobaltiodid und Cobaltocen bilden.^[177] Das Isomerengemisch kann durch fraktionierte Kondensation leicht vom schwarzen Rückstand getrennt werden.



Schema 40: Umsetzung von **32a** und **31b** mit elementarem Iod und Freisetzung der Cyclopentadiene **37** und **38**.

Aus den NMR-spektroskopischen Daten von **37** ist ersichtlich, dass die drei Isomere in einem lösungsmittelabhängigen Verhältnis von etwa 75 : 20 : 5 in Diethylether und etwa 59 : 38 : 3 in Tetrahydrofuran vorliegen. Die Zuordnung der Isomere kann anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums nicht vollständig getroffen werden. Es ist aber möglich anhand des Aufspaltungsmusters durch die zusätzliche ³J(¹H-¹⁹F)-Kopplung (42.2 Hz) des Isomers **37c** dieses eindeutig dem Isomer mit der geringsten Häufigkeit zu zuordnen (Abb. 26). Alle Isomere zeigen im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei Signale für die Perfluorisopropylgruppe; im charakteristischen Bereich für Trifluormethylgruppen um -77 ppm ein Dublett für die chemisch äquivalenten Trifluormethylgruppen und im Bereich von -176 bis -217 ppm die Signale (Septett bzw. Dublett vom Septett) für das verbleibende Fluoratom der Perfluorisopropylgruppe. Die F-F-Kopplungskonstanten betragen 8.5 und 9.2 Hz für **37a** und **37b** und 11.2 Hz für **37c**. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum in Tetrahydrofuran ist eine zusätzliche Kopplung zwischen den Fluoratomen des Isomers **37c** mit dem Proton am sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom des Cyclopentadienrings (³J(¹H-¹⁹F) = 42.2 Hz, ⁴J(¹H-¹⁹F) = 5.8 Hz) zu beobachten.

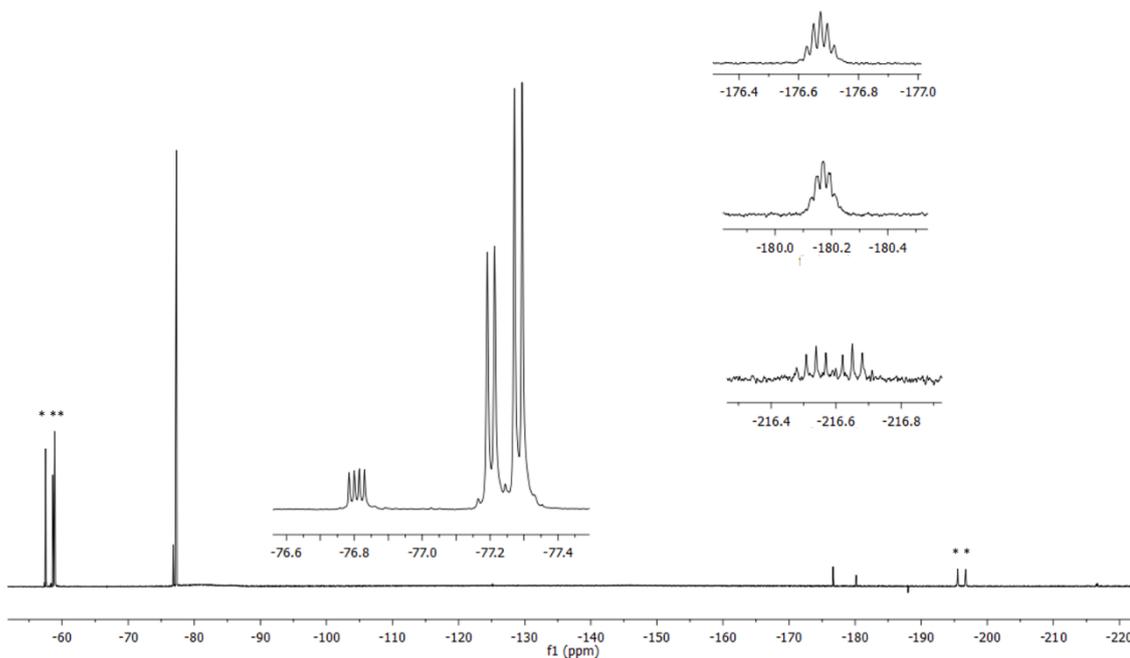
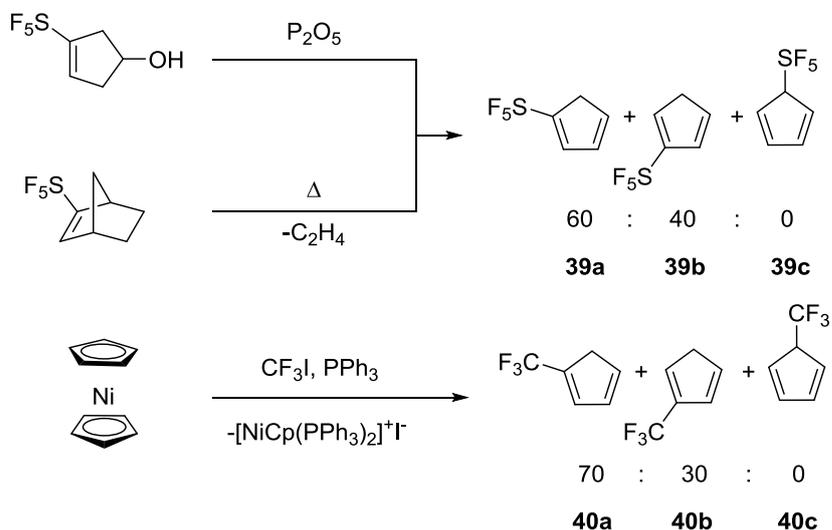


Abb. 26: ^{19}F -NMR-Spektrum von **37** in Tetrahydrofuran. (*Resonanzen des DIELS-ALDER-Produktes **41**)



Schema 41: Darstellung und Isomerenverhältnis von (Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)cyclopentadien (**39**) und Trifluormethylcyclopentadien (**40**).^[20,21]

Analog zu anderen Cyclopentadienderivaten geht **37** ebenfalls eine DIELS-ALDER-Reaktion ein. Interessanterweise dimerisiert perfluorpropylsubstituiertes Cyclopentadien in den niedrigsiedenden Lösungsmittel Diethylether und

Dichlormethan sehr langsam bei Raumtemperatur zu **41**, wohingegen unabhängig von der Polarität der Lösungsmittel in Toluol, Diglyme und Tetrahydrofuran die DIELS-ALDER-Reaktion bereits bei -60°C stattfindet. Das Cyclopentadiengemisch dimerisiert nahezu selektiv zu einem Isomer und vernachlässigbaren Mengen eines zweiten Isomers; sterische und elektronische Effekte der Perfluorisopropylgruppe bewirken anscheinend, dass ausschließlich ein Isomer von 32 denkbaren gebildet wird. Bei der Dimerisierung von **39** wird ebenfalls nur die Bildung eines Isomers beobachtet, während hingegen das verwandte aber weniger sterische anspruchsvolle Trifluormethylcyclopentadien (**40**) zu vier Isomeren dimerisiert.

41 zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum vier Signale mit einem qd-Aufspaltungsmuster für die chemisch inäquivalenten Trifluormethylgruppen, die im Vergleich zu **37** ins Hochfeld verschoben sind (Abb. 27). Die Kopplungskonstanten zwischen den Trifluormethylgruppen betragen 9.2 Hz und 8.4 Hz, während die Kopplungen zu den verbleibenden zwei Fluoratomen der Perfluorisopropylgruppen zwischen 2.0 - 4.5 Hz betragen. Diese Kopplungen können allerdings nur in den CF_3 -Signalen beobachtet werden, da infolge der geringen Auflösung die beiden verbleibenden Signale nicht in die erwarteten Quartetts von Quartetts aufgespalten sind.

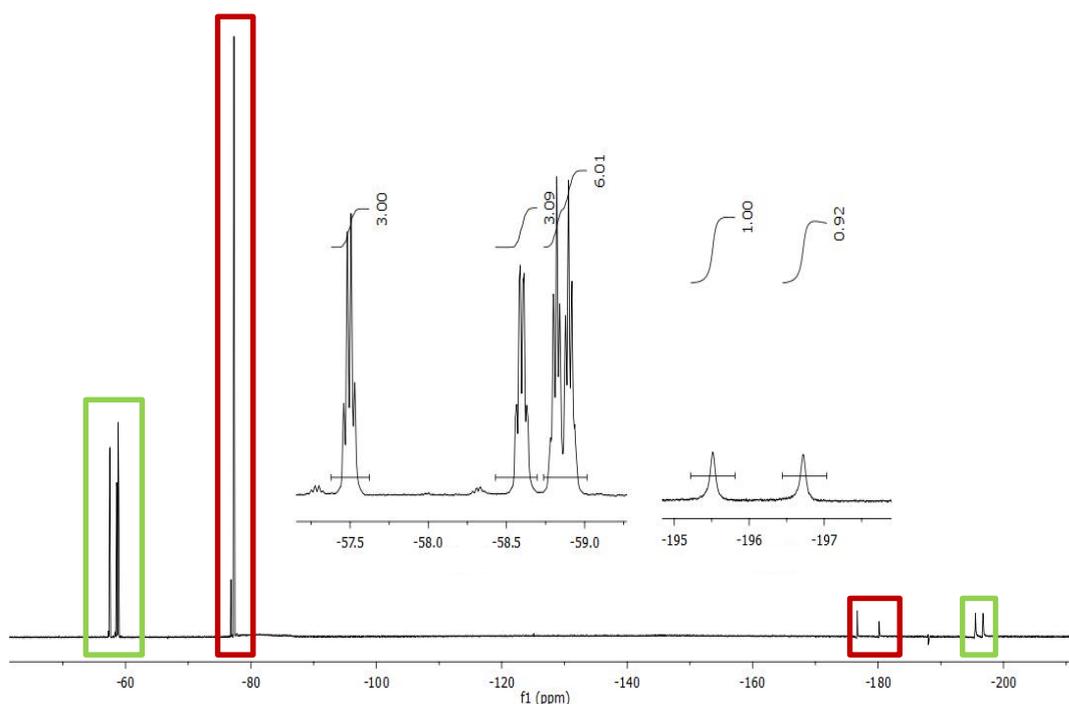
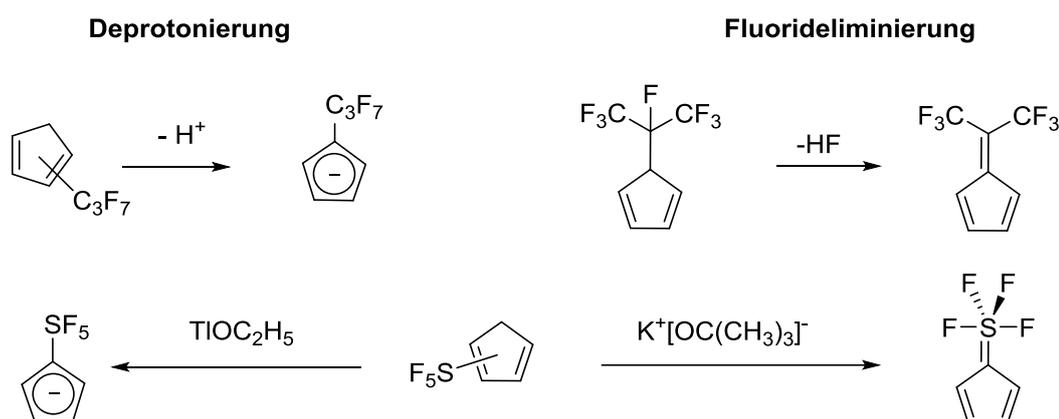


Abb. 27: ^{19}F -NMR-Spektrum von **41** (grün) in Diethylether, **37** (rot).

2.2.6. Reaktivität des Perfluoroisopropylcyclopentadiens (37)

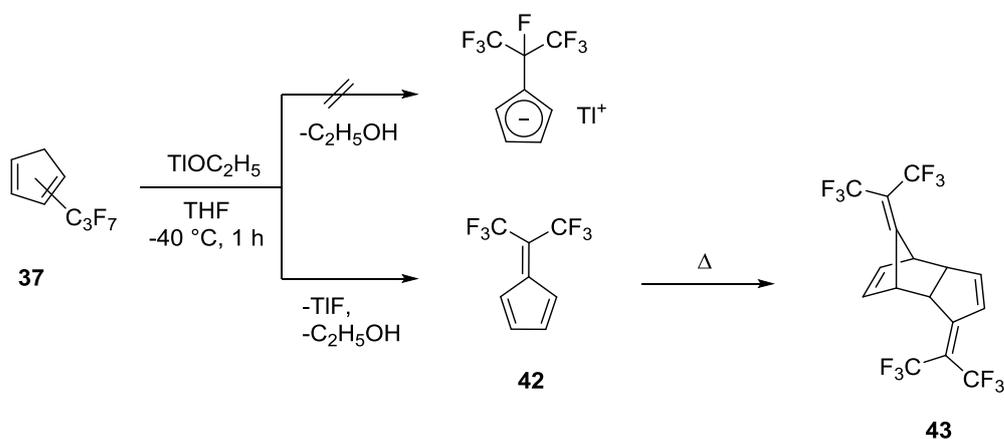
Die Freisetzung von substituierten Cyclopentadienen eröffnet die Möglichkeit, diese als Cyclopentadienylliganden auf andere Metallzentren zu übertragen. Zur Darstellung solcher Komplexe mit einem Perfluoroisopropylcyclopentadienylliganden muss **37** deprotoniert werden. Hierbei ergibt sich die Problematik einer konkurrierenden Fluorideliminierungsreaktion, wie SEPPELT *et al.* am Beispiel von **39** zeigten.^[20] Umsetzung von **39** mit Thalliummethoxid macht das Cyclopentadienylanion als Thalliumsalz zugänglich und lässt sich auf diesem Weg über einfache Methasereaktion in die Komplexe [RhCpSF₅CO] und [RhCpSF₅(CO)₂] überführen. Eine gezielte Fluorideliminierung und die Bildung von Cyclopentadienylidenschwefeltetrafluorid kann durch Zusatz der Base Kalium-*tert*-butanolat erreicht werden (Schema 42).



Schema 42: Deprotonierung und Fluorideliminierung von Cyclopentadienderivaten.^[20]

Versuche zur Deprotonierung des Cyclopentadiens **37** durch Umsetzung mit den Basen Kaliumhydrid, Kalium-*tert*-butanolat, Thalliummethoxid und Di(*n*-butyl)magnesium führen unter Fluorideliminierung zur Bildung von 6,6-Bis(trifluormethyl)fulven (**42**), welches oberhalb von -70 °C zu **43** dimerisiert (Schema 43). Um die Metallfluoridbildung zu vermeiden, welche die Triebkraft der Fluorideliminierung darstellt, wurde versucht durch die Zugabe von Additiven wie Tetramethylammoniumbromid oder 18-Krone-6 die Kaliumionen entweder als Kaliumbromid oder als Kalium-18-Krone-6-Addukt zu maskieren. Durch den Zusatz

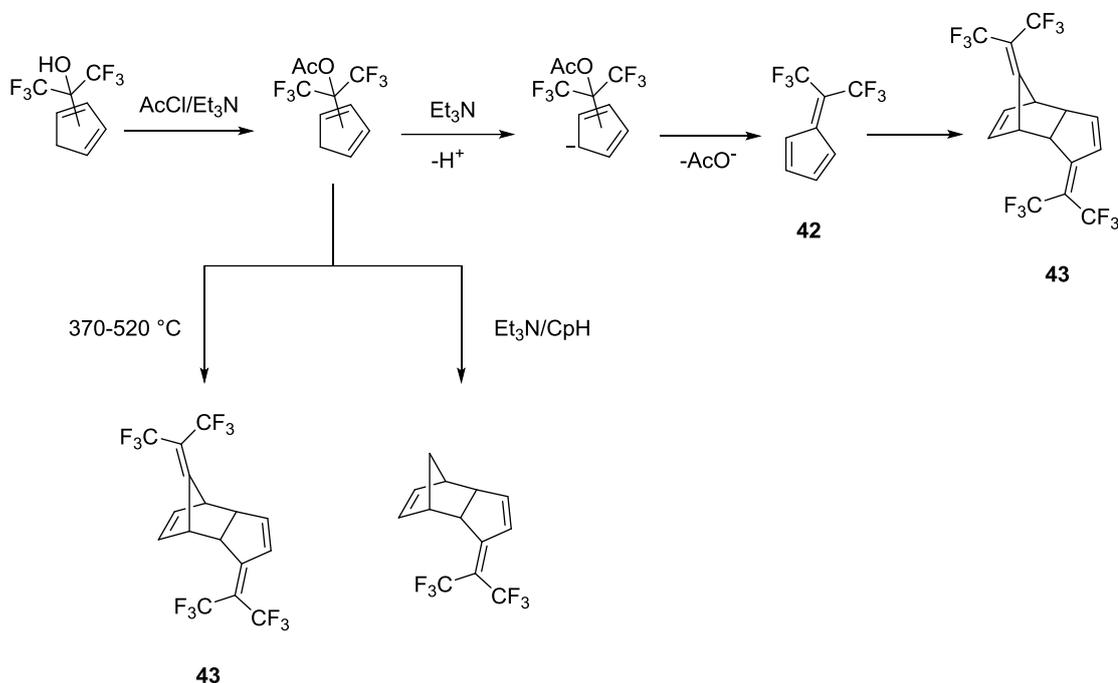
von Tetramethylammoniumbromid konnten die Gruppen um HARLOW und ARDUENGO die Cyclopentadienide $[\text{C}_5(\text{CF}_3)_4\text{OSiEt}_3]^-$ bzw. $[\text{C}_5(\text{CF}_3)_4\text{H}]^-$ als entsprechende Tetramethylammoniumsalze in den Umsetzungen mit den Basen Kaliumhydrid bzw. Kaliumcarbonat stabilisieren und isolieren.^[178,179] Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von 18-Krone-6 als Additiv, auf diesem Syntheseweg konnte erst kürzlich das Trifluormethylanion mit einem $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]$ -Gegenkation erstmals durch Deprotonierung von Trifluormethan bzw. Trifluormethyltriisopropylsilan mit Kalium-*tert*-butanolat bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch von PRAKASH *et al.* nachgewiesen werden und GRUSHIN *et al.* gelang es durch Substitution des $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]$ -Kations mit dem $[\text{K}(\text{crypt-222})]$ -Kation das „nackte“ CF_3^- -Anion sowohl in Lösung als auch im Festkörper zu generieren.^[180,181] Umsetzung von **37** mit Kalium-*tert*-butanolat und 18-Krone-6 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem schnellen Farbumschlag von farblos zu tief schwarz, dennoch wurde anstelle der Deprotonierung des Cyclopentadiens erneut die Fulvenbildung beobachtet. Ebenfalls führte der Zusatz von Tetramethylammonium nicht zur Bildung einer Perfluorisopropylcyclopentadienid-Spezies.



Schema 43: Umsetzung von **37** mit Thalliummethoxid.

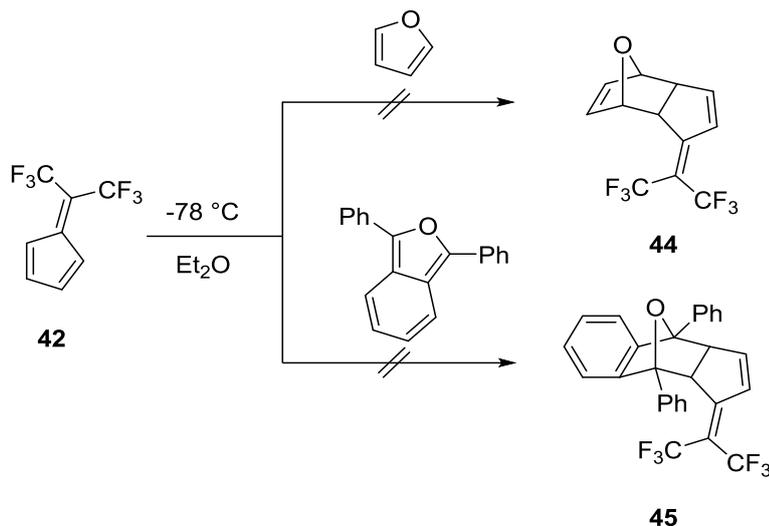
6,6-Bis(trifluormethyl)fulven (**42**) konnte bereits von DYATKIN *et al.* in den 60er Jahren durch Essigsäureabspaltung aus dem Acetat des Bis(trifluormethyl)cyclopentadienylcarbinols oder durch Pyrolyse des Acetats dargestellt werden.^[182] **42** konnte in diesem Fall im Moment der Bildung als Adukt mit Cyclopentadien abgefangen werden, mit Butadien gelang dieses jedoch nicht.

Erhitzen des Dimers **43** über 170 °C führt zu dessen Dissoziation, das hierbei entstehende Fulven-Monomer kann mit Butadien abgefangen werden (Schema 44).



Schema 44: Darstellung von 6,6-Bis(trifluormethyl)fulven (**42**) ausgehend von Bis(trifluormethyl)cyclopentadienylcarbinol.^[182]

Es wurde versucht das Fulven mit weiteren reaktiven Dienen als DIELS-ALDER-Produkt abzufangen. Dazu wurde während der Reaktion von **37** mit Kalium-*tert*-butanolat bei -78 °C Furan in großem Überschuss hinzugegeben, um **44** darzustellen. Es konnte allerdings lediglich die Dimerisierung des Fulvens NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Daher wurde versucht, dass wesentlich elektrophilere Dien 1,3-Diphenylisobenzofuran mit **42** zur Reaktion zu bringen (Schema 45). Erneut konnte allerdings die Bildung von **43** beobachtet werden. Dies könnte auf den elektronenziehenden Einfluss der Trifluormethylgruppen zurückzuführen sein, denn diese verringern die Elektronendichte im Molekül und erhöhen somit die Stabilität des Moleküls gegenüber Oxidationsmitteln und Elektrophilen.



Schema 45: Versuchte DIELS-ALDER-Reaktion von **42** mit Furan und 1,3-Diphenylisobenzofuran.

Die bevorzugte Dimerisierung von **42** spricht für die hohe Reaktivität des Fulvenmonomers. NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zeigen, dass bereits bei $-85\text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung von **43** zu beobachten ist (Abb. 28). Außerdem konnte erstmals mittels Tieftemperaturmessungen **42** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das Signal der äquivalenten Trifluormethylgruppen von **42** ist hierbei ins Hochfeld verschoben (-57.3 ppm). Mit steigender Temperatur von $-85\text{ }^\circ\text{C}$ auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der Anteil des Fulven-Dimers gegenüber dem Monomer zu, wie man anhand der Intensität der Trifluormethylsignale im ^{19}F -NMR-Spektrum ausmachen kann. Dennoch liegt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ weiterhin ein geringer Anteil an **42** vor, was es grundsätzlich ermöglichen müsste dieses mit geeigneten Reagenzien abzufangen.

Das isolierte Dimer **43** zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum vier Quartetts mit den Kopplungskonstanten 8.4 und 9.0 Hz für die chemisch inäquivalenten Trifluormethylgruppen (Abb. 29). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Protonen, welche an ein sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom gebunden sind, ins Tieffeld verschoben (6.2 , 5.4 , 5.3 und 5.1 ppm) im Unterschied zu den Protonen, die an ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden sind (3.9 , 3.1 , 2.9 und 2.4 ppm).

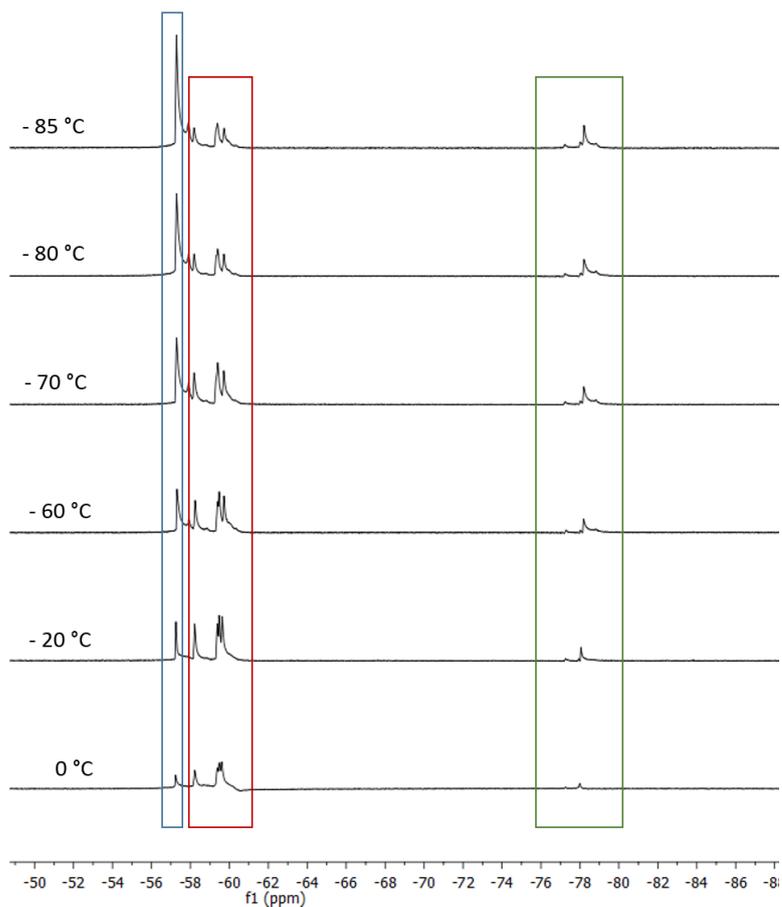
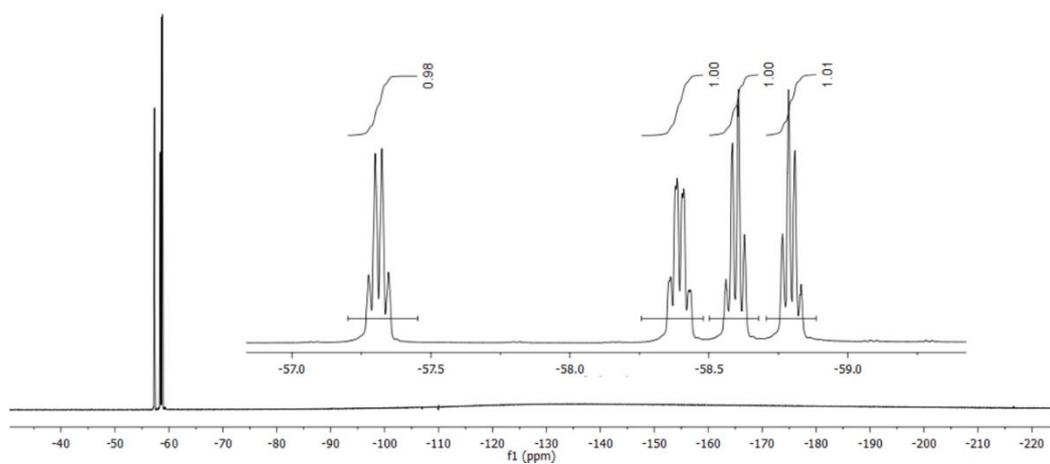


Abb. 28: Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktion von **37** mit Kalium-*tert*-butanolat. (blau **42**, rot **43**, grün **37**)



29: ^{19}F -NMR-Spektrum von **43** in *d*-Aceton.

Abb.

Aus den NMR-spektroskopischen und kristallographischen Untersuchungen wird deutlich, dass bei der Dimerisierung von **42** ausschließlich ein Isomer in *endo*-Konformation gebildet wird. Sie erfolgt demnach analog zur Dimerisierung von Cyclopentadien und 6,6-Dimethylfulven. Einkristalle von **43** wurden durch Abkühlen einer Pentanlösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 dargestellt. Alle Abstände und Winkel zeigen ähnliche Werte wie für die Festkörperstruktur von 6,6-Dimethylfulven-Dimer (**46**).^[183] Die vier Doppelbindungen betragen zwischen 1.322(5) und 1.350(5) Å, während die Einfachbindungen zwischen 1.460(6) und 1.585(5) Å liegen. Interessanterweise hat die Fluorsubstitution keinen Einfluss auf die Bindungslängen zwischen den CF_3 -Gruppen und dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C11 und C14 (1.494(6) - 1.511(5) Å) im Vergleich zu dem Kohlenwasserstoffanalogon **46** (1.468(8) – 1.517(8) Å)^[183].

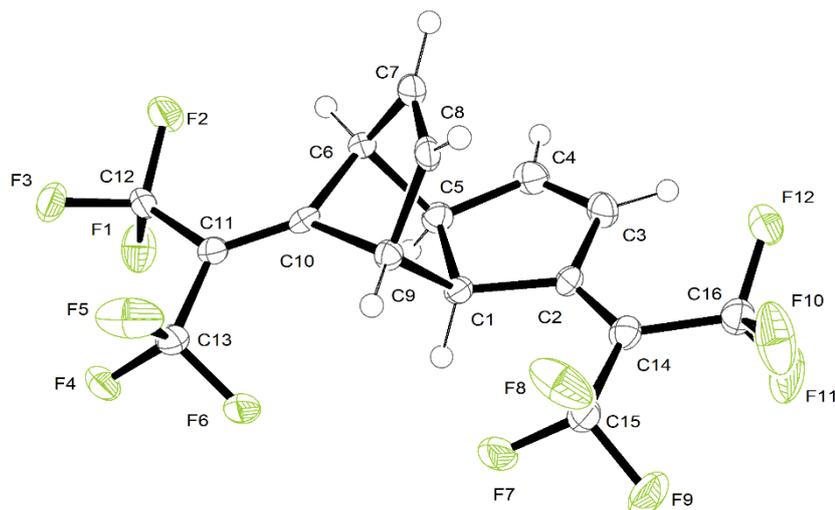


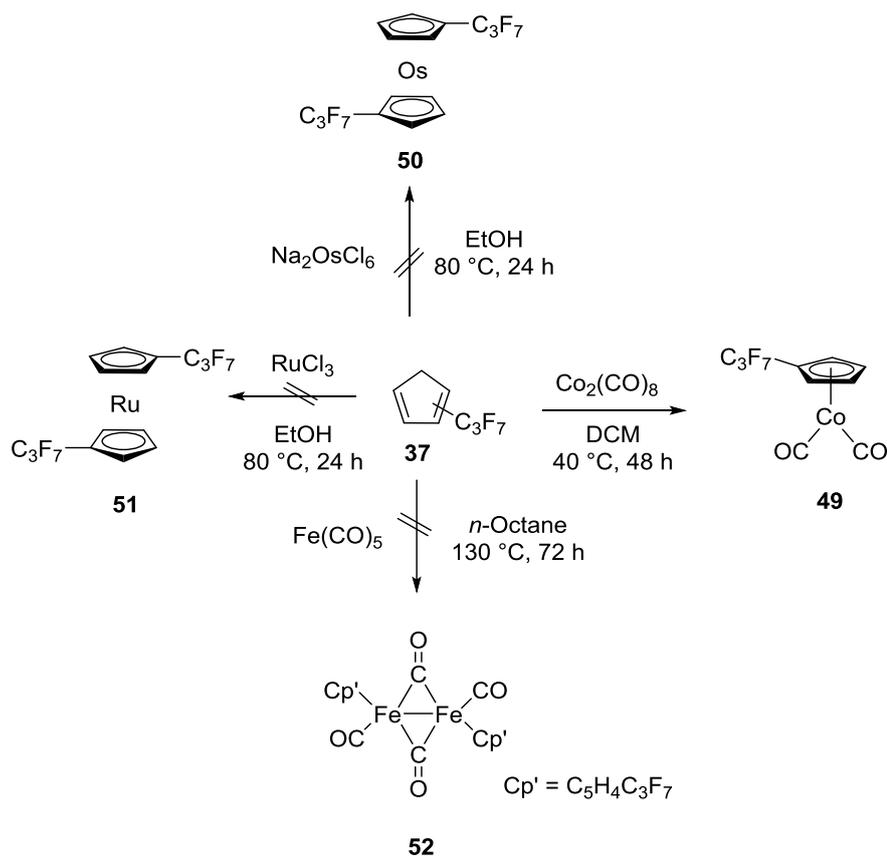
Abb. 30: ORTEP^[97]-Darstellung der Struktur von 6,6-Bis(trifluormethyl)fulven-Dimer (**43**), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur von **41**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C(1) – C(5)	1.549(5)	C(11) – C(12)	1.495(6)	C(2) – C(1) – C(9)	115.7(3)
C(2) – C(14)	1.356(5)	C(11) – C(13)	1.511(5)	C(8) – C(9) – C(1)	107.1(3)
C(7) – C(8)	1.323(6)	C(14) – C(15)	1.494(6)	C(12) – C(11) – C(13)	115.1(3)
C(10) – C(11)	1.322(5)	C(14) – C(16)	1.503(5)	C(15) – C(14) – C(16)	114.1(8)

2.2.7. Cyclopentadienylkomplexe mit einem Perfluorisopropylsubstituenten

Mittels Deprotonierung konnte kein substituiertes Cyclopentadienylderivat erhalten werden, um dieses auf andere Metallzentren zu übertragen. Daher wurde versucht durch Umsetzung mit den Metallcarbonylen Eisenpentacarbonyl und Dicobaltoctacarbonyl bzw. mit den Metallchloriden Rutheniumtrichlorid und Natriumhexachloroosmat den Cp-Liganden *in situ* zu generieren und gleichzeitig einen perfluorisopropylsubstituierten Cyclopentadienylkomplex zu synthetisieren (Schema 46). Die bislang bekannten Komplexe mit einem Trifluormethylcyclopentadienylliganden wurden ausschließlich über das Thalliumsalz $\text{Tl}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CF}_3]$ (**47**) synthetisiert.^[23,184,185] Beispiele für die Synthese von Cp-Komplexen ausgehend vom substituierten Cyclopentadien lieferten GASSMAN *et al.* für 1,2,3,4-Tetramethyl-5-(trifluormethyl)cyclopentadien (**48**).^[186] Das verwendete Cyclopentadienderivat bildet ebenfalls keine stabilen Lithium- oder Thalliumsalze aus, die als Intermediate für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen verwendet werden können.



Schema 46: Darstellung von C_3F_7 -Cp-Komplexen ausgehend von **37**.

Bei der Darstellung dieser Komplexe sind zwei Faktoren problematisch; zum einen das Lösungsmittel und zum anderen die Reaktionstemperatur. Die Metallchloride lösen sich vorwiegend in protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen, in denen das substituierte Cyclopentadien schon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr schnell dimerisiert und somit keine Komplexbildung möglich ist. Im Fall von Pentacarbonyleisen werden hohe Reaktionstemperaturen benötigt, um Carbonylliganden zu abstrahieren und somit eine freie Koordinationsstelle zu generieren. Bei hohen Temperaturen geht $\text{Cp}'\text{H}$ unabhängig vom Lösungsmittel ebenfalls eine Diels-Alder-Reaktion ein. Daher konnte lediglich $[\text{CoCpC}_3\text{F}_7(\text{CO})_2]$ (**49**) in Dichlormethan bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt werden. Die Synthese der Cyclopentadienylkomplexe Bis(η^5 -cyclopentadienyl)osmium (**50**) und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium (**51**), sowie Bis(dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen) (**52**) jeweils mit einem Perfluorisopropyl-substituenten war hingegen nicht erfolgreich. Es konnte in allen Fällen lediglich die Bildung des DIELS-ALDER-Produktes von **37** beobachtet werden.

Bei **49** handelt es sich um ein einigermaßen oxidations- und hydrolyseunempfindliches rotes Öl, welches mittels Destillation bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar isoliert werden kann. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **49** zeigen deutlich, dass es sich um einen Cyclopentadienylkomplex handelt. In den NMR-Spektren ist nur eine Perfluorisopropylspezies zu beobachten. In Folge der Deprotonierung und Komplexierung von **37** ist die Bildung mehrerer Isomere, wie sie für das Cyclopentadienderivat auf grund der [1,5]-sigmatroper-Wasserstoffumlagerung zu beobachten ist, nicht möglich. Demzufolge zeigt **49** im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Dublett bei -75.7 ppm für die Trifluormethylgruppen und ein Septett bei -168.5 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 6 : 1 mit einer F-F-Kopplungskonstante von 9.4 Hz (Abb.32). Für die vier Protonen des Cyclopentadienylliganden werden zwei Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit einem AA'BB'-Aufspaltungsmuster beobachtet (Abb. 31).

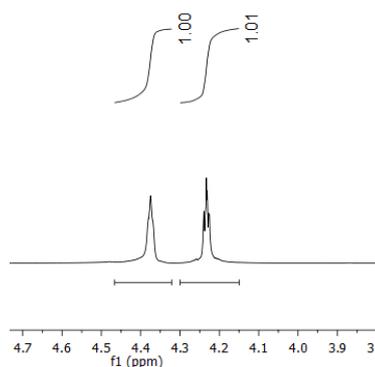


Abb. 31: Ausschnitt ^1H -NMR-Spektrum von **49**.

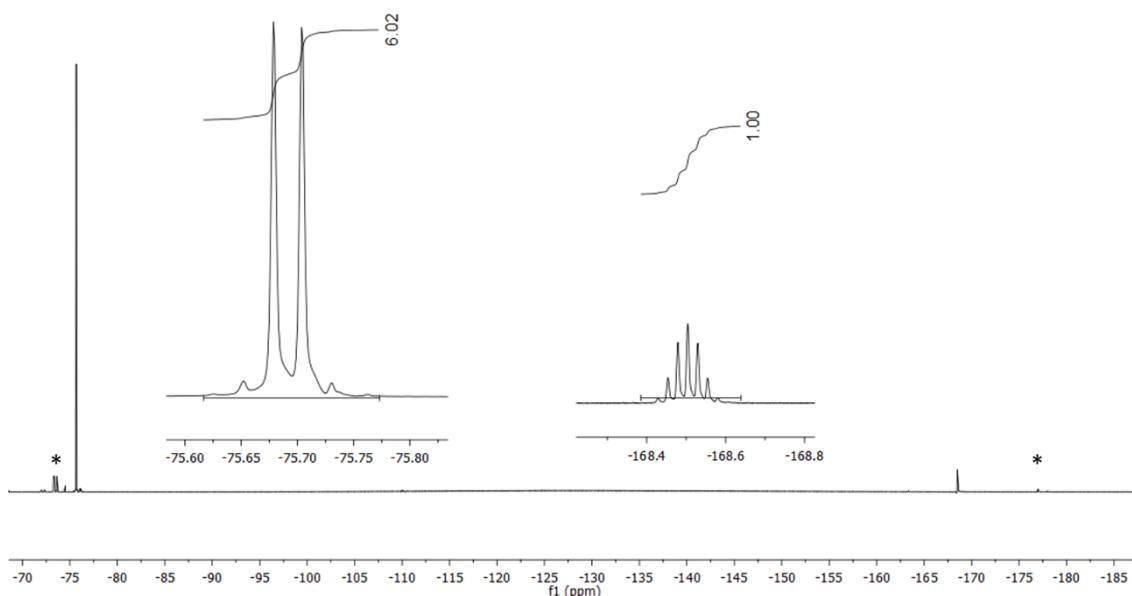


Abb. 32: ^{19}F -NMR-Spektrum von **49**. (*Edukt **37**)

Die Carbonyl-Valenzschwingungen geben Hinweise auf die elektronischen Eigenschaften des Cyclopentadienylliganden (2040 und 1981 cm^{-1}). In Folge des elektronenziehenden Effekts der Perfluorisopropylgruppe wird die Elektronendichte im Cyclopentadienylring verringert und der Elektronen-Donor-Charakter des Cyclopentadienylliganden geschwächt, die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden wird dadurch allerdings erhöht, so dass es zu einer Schwächung der CO-Metallbindung kommt. Daraus resultiert eine höhere CO-Bindungsstärke bzw. -ordnung und eine Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen. Einen ähnlichen Effekt übt der perfluorierte Dodecanyl-Substituent auf den Komplex aus.^[187] Dies wird deutlich im Vergleich der Wellenzahlen zu dem nicht substituierten Analogon $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ (**53**) (Tabelle 20).^[188] Die Einführung von elektronenschiebenden Substituenten wie in $[\text{CoCp}^*(\text{CO})_2]$ (**54**) hat hingegen eine Verschiebung der Wellenzahlen zu niedrigeren Energien zur Folge.^[189]

Tabelle 20: Vergleich der IR-Daten der CO-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ von **49** mit literaturbekannten Komplexen.

$[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_{12}\text{F}_{25})(\text{CO})_2]$ ^[187]	2045, 1988 ^a
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_3\text{F}_9)(\text{CO})_2]$ (43)	2040, 1981 ^a
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)(\text{CO})_2]$ ^[190]	2026, 1969 ^a
$[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ (53) ^[188]	2028, 1967 ^b
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]$ ^[191]	2020, 1970 ^a
$[\text{CoCp}^*(\text{CO})_2]$ (54) ^[189]	2011, 1949 ^c

^a in *n*-Hexan, ^b in Dichlormethan, ^c in Cyclohexan

3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten von Trifluorvinylferrocen untersucht, durch die Koordination sollte eine Veränderung der Reaktivität erzielt werden, die es ermöglicht einen Substituenten in α -Position der Trifluorvinyleinheit einzuführen. Dazu wurden die Metallkomplexe $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$, $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) und $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ synthetisiert. Weiterhin wurde die Reaktivität des Platinkomplexes in Gegenwart von Lithiumorganylen und Lewis-Säuren wie Lithiumiodid untersucht, um eine oxidative Addition unter C-F-Bindungsaktivierung zu bewirken und diverse Platin(II)-Komplexe zu erhalten. Ein entsprechender Palladiumkomplex konnte nicht synthetisiert werden, allerdings deutet die Palladiumvermittelte Reaktion von Trifluorvinylferrocen mit Diphenylzink und Lithiumiodid auf die Bildung von Difluorvinylferrocenspezies mit einem Substituenten in α -Position der Trifluorvinyleinheit hin.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit hat sich mit der Einführung von fluorierten Substituenten in Cyclopentadienen durch die Reaktion von Cobaltocen mit fluorierten Alkenen ($\text{CF}_2=\text{CFX}$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{CF}_3$) beschäftigt. Die Umsetzung von Iodtrifluorethen mit Cobaltocen führt zur Bildung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-trifluorvinyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$, wohingegen Hexafluorpropen, Brom- und Chlortrifluorethen mit Cobaltocen zu einem mononuklearen Produkt mit einem CCF_3FX -Substituenten und einem dinuklearen Cyclopentadienderivat mit einer CF_2CFX -Brücke ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CF}_3$) reagieren. Die substituierten Cyclopentadiene, welche mittels Reaktion mit milden Oxidationsmitteln wie elementarem Iod erhalten werden können, konnten nicht deprotoniert und in Cyclopentadienide überführt werden, da Umsetzungen mit diversen Basen zur Fluorideliminierung führten. Es konnte dennoch ein Cyclopentadienyl-Komplex mit einem Perfluorisopropylsubstituenten durch Umsetzung von CpHC_3F_9 mit Octacarbonyldicobalt erhalten werden.

4. Summary

In this work the coordination behavior of trifluorovinylferrocene was investigated. Via complexation a change in reactivity is achieved which allows introduction of substituents in α -position of the trifluorovinyl unit. The metal complexes [Pt(PPh₃)₂(η^2 -trifluorovinylferrocene)], [Mn(C₅H₄R)(CO)₂(η^2 -trifluorovinyl-ferrocene)] (R = Me, H) und [Ni(η^2 -trifluorovinylferrocene)(Cy₂P(CH₂)₂PCy₂)] were synthesized. Subsequently, the reactivity of the platinum species in presence of lithium organyls and LEWIS acids, e.g. lithium iodide, was studied. It is shown that both substrates initiate C-F bond activation via an oxidative addition of the carbon-fluorine bond to the metal followed by lithium fluoride elimination. A stable corresponding palladium complex could not be synthesized. However, the palladium mediated reaction of trifluorovinylferrocene with diphenyl zinc and lithium iodide yields difluorovinylferrocene species with a substituent in α -position. This hints the intermittent formation of an analogous metastable palladium complex.

Another part of this work deals with the synthesis of cyclopentadiene ligands bearing fluorinated substituents by the reaction of cobaltocene with fluoro alkenes (CF₂=CFX, X = Cl, Br, I, CF₃). The reaction of cobaltocene with trifluorovinyl iodide yields (η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-trifluorovinyl-1,3-cyclopentadiene)cobalt and the corresponding cobaltocenium halide. However, reaction of CF₂=CFBr, CF₂=CFCl and CF₂=CFCF₃ with cobaltocene results in a mixture of mononuclear complex with a CCF₃FX-substituent and a dinuclear complex with a CF₂CFX-bridge (X = Br, Cl, CF₃). Treatment of the complexes with mild oxidants like iodine yields the decoordinated cyclopentadiene which exist as a mixture of different isomers. The cyclopentadienes could not be deprotonated to afford cyclopentadienyl derivatives, as treatment with several bases leads to fluoride elimination. Nevertheless a cyclopentadienyl complex with a perfluorinated isopropyl substituent via reaction of CpHC₃F₉ with octacarbonyldicobalt could be obtained.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

5.1.1. Arbeitsmethoden

Bei der Beteiligung von hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden sämtliche Arbeitsschritte unter inerten Bedingungen mittels gängigen Schlenk-Arbeitstechniken in einer Inertgasatmosphäre aus Argon und in zuvor im Hochvakuum ausgeheizten Gefäßen oder in einer mit Argon 4.8 gefüllten Glove-Box Labmaster DP der Firma MBraun durchgeführt. Bei den Synthesen, die ein Gas als Edukt beinhalten wurden Kolben mit einem Teflonventil der Firma Normag oder Young benutzt.

5.1.2. Chemikalien

Sämtliche verwendete Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch getrocknet und über Molsieb (*n*-Hexan, THF, Ethanol, *n*-Pentan, Diethylether, Toluol) bzw. Natrium-Kalium-Legierung ([D8] Toluol, [D8] THF) gelagert. DCM, *n*-Pentan, und Toluol wurden dem Solventsystem MBraun MB SPS-800 entnommen und entgast. THF, Diethylether, Diglyme wurden über Kalium getrocknet und vor dem Gebrauch destilliert. Andere Substanzen wurden nach Standard Methoden gereinigt.

n-BuLi (2.5 M in Hexan, ACROS), *t*-BuLi (1.6 M in *n*-Pentan, ACROS), Lithiumiodid (Alfa Aesar), CpMn(CO)₃ (Strem), Cyclopentadien (Merck), Natriumborhydrid (Merck), Triphenylphosphin (Acros), Ferrocen (Sigmar Aldrich), Zinntetrachlorid (Acros), VASKA-Komplex (ABCR), Palladium(II)acetat (ChemPur), Iod (Acros) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlungen verwendet.

Iodferrocen^[192], Trifluorvinylferrocen (**1**)^[24], K₂[PtCl₆]^[193], K₂[PtCl₄]^[194], [PtCl₂(PPh₃)₂]^[195], [PtO₂(PPh₃)₂]^[196], [Pt(PPh₃)₂(η^2 -CH₂=CH₂)]^[196], [Co(Cp*)(CO)₂]^[197], Cp*H,^[198] [Co(NH₃)₆]Cl₂,^[199] Cobaltocen (**26**),^[199] Cobaltoceniumfluorid^[170] und Iodtrifluorethen^[200] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

5.1.3. Messtechnik, Strukturbestimmung

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem JEOL ECS 400 Multikern-NMR-Spektrometer vorgenommen. Die in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel für ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen (interner Standard). Für ^{19}F - und ^{31}P -Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die externen Referenzen Trichlorfluormethan bzw. *ortho*-Phosphorsäure. Zur Spektrenauswertung wurde das Programm Mestrenova der Firma Mestrelab Research verwendet.

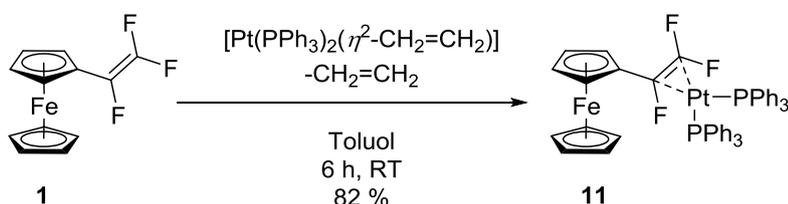
Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Verfahren der Elektronensprayionisierung (ESI) an einem FTICR MS Ionspec QFT-7 (varian Inc.) Spektrometer oder mit dem Verfahren der Elektronenstoßionisierung (EI) an einem MAT 711 oder Jeol JMS 700 – Spektrometer. Die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope mit der höchsten natürlichen Häufigkeit.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 5 SXC FTIR Spektrometer mit DTGS Detektor aufgenommen.

Die Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **8**, **11**, **12a**, **18**, **25** und **27** wurden an einem Bruker SMART-CCD-1000-TM Diffraktometer und die Kristallstrukturen der Verbindungen **30b**, **32a**, **32b** und **43** an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei angegebener Temperatur durchgeführt. Die Strukturen wurden unter Verwendung des Programmpaketes SHELX mit direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm ORTEP. Zusätzliche Daten für jede Verbindungen befinden sich auf der beigelegten CD-ROM in cif-Format. Daten der bisher veröffentlichten Strukturen **30b**, **32a** und **32b** sind bei der Cambridge Crystallographic Data Base hinterlegt (CCDC-1013732 (**32a**), CCDC-1013731 (**30b**) und CCDC-1013733 (**32b**))

5.2. Synthesen

5.2.1. Synthese von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**11**)



Unter inerten Bedingungen werden 500 mg (0.67 mmol) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ in 5 mL Toluol gelöst und 178 mg (0.67 mmol) Trifluorvinylferrocen hinzugegeben. Die Lösung wird für 6 h bei RT gerührt, währenddessen fällt unter Gasentwicklung $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ in Form eines gelben Niederschlages aus. Die Lösung wird anschließend filtriert und der Niederschlag dreimal mit je 3 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum werden 558 mg (0.55 mmol, 82 %) eines gelben Feststoffes in reiner Form erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 3.24 (m, 1 H, Cp), 3.65 (m, 1 H, Cp), 3.91 (m, 1 H, Cp), 3.97 (m, 1 H, Cp), 4.02 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 6.97-7.31 (m, 30 H, C_6H_5).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): -106.9 (m, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 184.0$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 268.7$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 46.4$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 7.4$ Hz), -118.4 (m, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 184.0$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 57.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 195.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 60.0$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 27.0$ Hz), -177.9 (m, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 57.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 110.6$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 35.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 26.1 (m $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 27$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 27$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 35$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2904$ Hz), 27.1 (m $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 27$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 46$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 60$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2724$ Hz).

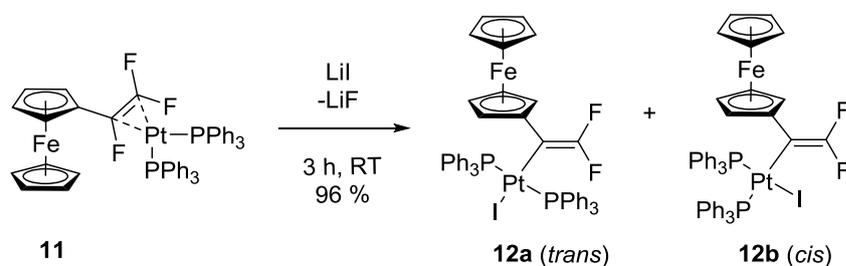
$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 63.18 (s, 1 s, Cp_{ipso}), 65.8 (s, 1 C, Cp), 67.1 (s, 1 C, Cp), 68.1 (s, 5C, $\text{Cp}_{\text{unsubst}}$), 68.7 (s, 1 C, Cp), 70.8 (s, 1 C, Cp), 127.8 (s, 1 C, C_2F_3), 129.5 (s, 1 C, C_2F_3), 133.9 (s, 6 C, Phenyl), 134.6 (s, 12 C, Phenyl), 134.9 (s, 12 C, Phenyl), 135.3 (s, 6 C, Phenyl) ppm.

FT-IR (neat): 628 (w), 675.58 (m), 692 (s), 740 (m), 815 (w), 863 (w), 962(m), 1008 (w), 1028 (w), 1046 (w), 1073 (m), 1096 (w), 1183 (w), 1324 (w), 1434 (m), 1479 (w), 1663 (w), 3051 (w) cm^{-1} .

MS (80 eV / EI): m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{FeP}_2\text{Pt}$: 937.1478, found 937.1.

Schmelzpunkt: 176 °C.

5.2.2. Synthese von $[\text{Pt}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**12a/b**)



Eine Lösung aus Lithiumiodid (7 mg, 0.05 mmol) in Tetrahydrofuran (3 mL) wird zu einer Suspension von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (50 mg, 0.05 mmol) in Tetrahydrofuran (3 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 3 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mit Toluol (5 mL) extrahiert. Umkristallisation in *n*-Pentan ergeben 52 mg (0.04 mmol, 96 %) eines Isomerengemisches aus **12a** und **12b** in einem Verhältnis von 3.7:1 in Form eines orangefarbenen Feststoffes. Reaktion in Toluol unter gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einem Isomerenverhältnis von 1:4.8.

NMR-Daten für das *trans*-Isomer (**12a**):

¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 3.66 (m, 2 H, Cp), 3.88 (s, 5 H, Cp_{unsubstituiert}), 3.98 (m, 2 H, Cp), 6.91-7.06 (m, 20 H, Ph), 7.72-7.84 (m, 10 H, Ph) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): -75.3 (ddt, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 60.1$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 4.3$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 172$ Hz, 1 F), -80.8 (dt, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 60.1$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 4.3$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 199$ Hz, 1 F) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 17.7 (t, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 4.1$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2952$ Hz, 2 P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 136.0-129.4 (Ph, 36 C), 127.4 (m, 2C, CF), 70.8 (2C, Cp), 69.3 (5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 68.3 (2 C, Cp) ppm.

NMR-Daten für das *cis*-Isomer (**12b**):

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 3.77 (m, 2 H, Cp), 4.15 (m, 2H, Cp), 4.39 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 7.60-7.39 (m, 20 H, Ph), 7.92-7.84 (m, 10 H, Ph) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): -73.9 (ddd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 60.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 122$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 33.8$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 4.2$ Hz, 1 F), -79.2 (ddd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 60.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 191$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 4.6$ Hz, $(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, 1 F) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 14.9 (ddd, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_1) = 4$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_2) = 3$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3995$ Hz, 1 P); 12.8 (ddd, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_1) = 5$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_2) = 34$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2016$ Hz, 1 P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 136.0-129.4 (Ph, 36 C), 127.4 (m, 2C, CF), 68.7 (5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$) ppm. Die restlichen Cp-Signale können nicht zugeordnet werden bzw. werden vom Lösungsmittelsignal überdeckt.

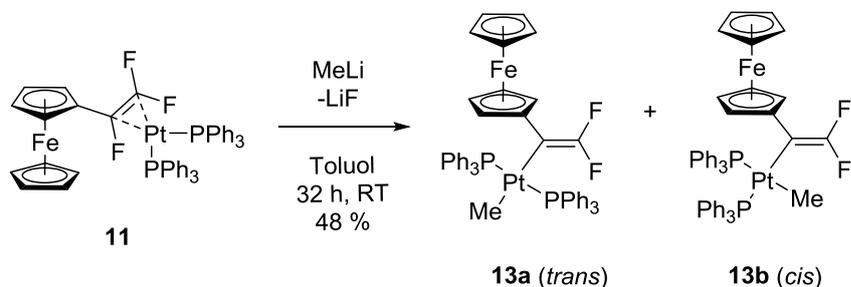
FT-IR (neat): 528.7 (m), 628.3 (w), 673.1 (m), 691.2 (s), 741.3 (m), 819.6 (w), 860.1 (w), 963.3 (m), 1010.0 (w), 1048.6 (w), 1093.32 (m), 1181.4 (w), 1261.5 (w), 1325.6 (w), 1357.7 (w), 1433.4 (m), 1478.8 (w), 3051.4 (w) cm^{-1} .

MS (250 V/ESI-TOF): *m/z* berechnet für $[\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{F}_2\text{FeP}_2\text{PtI}+\text{H}]^+$: 1093.05369, gefunden 1093.0521.

Schmelzpunkt.: 162 °C.

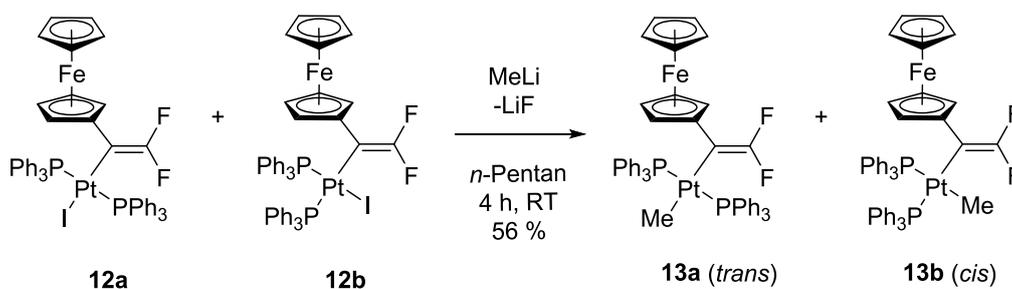
5.2.3. Synthese von $[\text{PtMe}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**13a/b**)

Methode A:



Methylolithium (1.6 M in Diethylether, 0.4 mL, 0.06 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (50 mg, 0.05 mmol) und Toluol (5 mL) gegeben. Nach 32 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und $[\text{PtMe}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ wird mit *n*-Pentan (10 mL) extrahiert. Ausfällen in *n*-Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergeben 29 mg (0.03 mmol, 48 %) eines Isomerengemisches aus **13a** und **13b** in einem Verhältnis von 1:7.4 in Form eines orangefarbenen Öls.

Methode B:



Zu einer Lösung aus $[\text{Pt}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.048 mmol) in *n*-Pentan (3 mL) wird bei Raumtemperatur Methylolithium (1.6 M in Diethylether, 0.4 mL, 0.06 mmol) hinzugegeben. Die rote Lösung wird für 4 h gerührt und anschließend über Aluminiumoxid filtriert. Nach Extraktion in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 24 mg (0.027 mmol, 56 %) **13a** und **13b** in einem Verhältnis von 1:1.3 in Form eines orangefarbenen Öls erhalten.

NMR-Daten für das *trans*-Isomer (**13a**):

¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₆]-Benzol): -70.6 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.0$ Hz, 1 F), -81.0 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.3$ Hz, 1 F) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162 MHz, [D₆]-Benzol): Kann in Folge der geringen Intensität nicht eindeutig zugeordnet werden.

NMR-Daten für das *cis*-Isomer (**13b**):

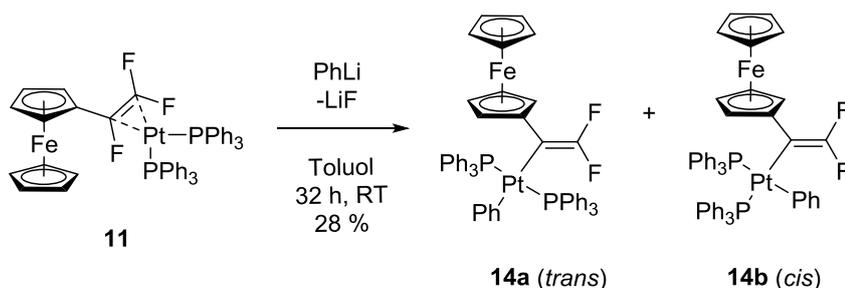
¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₆]-Benzol): -75.6 (dd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.5$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 194$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 36.8$ Hz, 1 F), -81.0 (dd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.5$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 260$ Hz, 1 F) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162 MHz, [D₆]-Benzol): 25.4 (m, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 4$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2270$ Hz, 1 P); 25.3 (m, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 5$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 36$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1900$ Hz, 1 P) ppm.

¹³C-NMR-Daten können in Folge der geringen Intensität nicht angegeben werden.

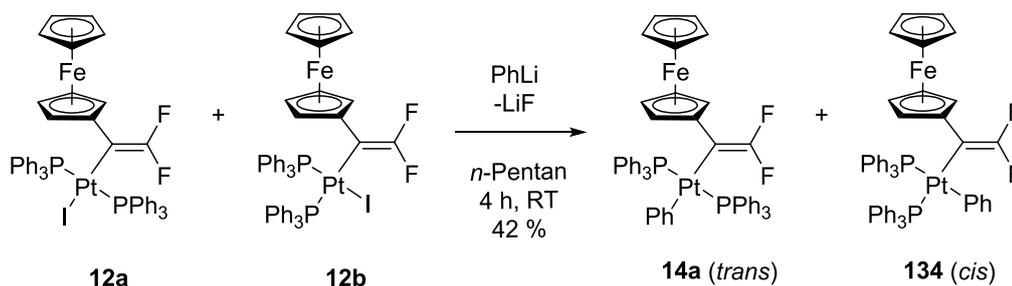
2.3.4. Synthese von [PtPh{ η^1 -difluorvinylferrocen}](PPh₃)₂ (**14a/b**)

Methode A:



Zu einer Suspension von [Pt(PPh₃)₂(η^2 -trifluorvinylferrocen)] (50 mg, 0.05 mmol) in Toluol (5 mL) werden bei Raumtemperatur 0.3 mL Phenyllithium (0.06 mmol, 2 M in Dibutylether) gegeben. Nach 32 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und [PtPh{ η^1 -difluorvinylferrocen}](PPh₃)₂ wird mit *n*-Pentan (10 mL) extrahiert. Ausfällen in *n*-Pentan bei -30 °C ergeben 15.0 mg (0.014 mmol, 28 %) eines roten Öls in einem Isomerenverhältnis von 1 : 8 (**14a** : **14b**). Reaktion in THF führt zu einem Isomerenverhältnis von 1 : 1.1.

Methode B:



Zu einer Lösung aus $[\text{Pt}\{\eta^1\text{-difluorvinylferrocen}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.048 mmol) in *n*-Pentan (3 mL) wird bei Raumtemperatur Phenyllithium (0.03 mL, 0.06 mmol, 2 M in Dibutylether) hinzugegeben. Die rote Lösung wird für 4 h gerührt und anschließend über Aluminiumoxid filtriert. Nach Extraktion in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 19 g (0.020 mmol, 42 %) **14a** und **14b** in einem Verhältnis von 1:1.3 in Form eines orangefarbenen Öls erhalten.

NMR-Daten für das *trans*-Isomer (**14a**):

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): -77.8 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.5$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 143.5$ Hz, 1 F), -69.7 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 67.2$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 77$ Hz, 1 F) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 20.2 (m, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1736$ Hz, 2 P) ppm

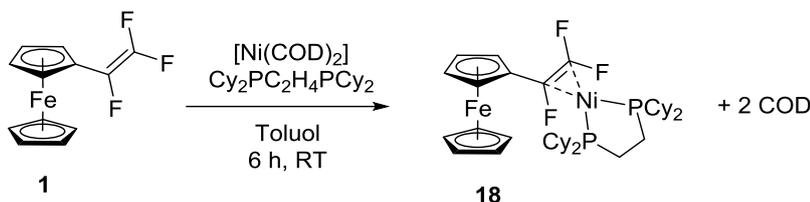
NMR-Daten für das *cis*-isomer (**14b**):

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): -73.3 (dd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 66.8$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 202$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 32.8$ Hz, 1 F), -81.9 (dt, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 66.7$ Hz, $J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 197.8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 4.2$ Hz, 1 F) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): 16.6 (ddd, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 5$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 32$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3192$ Hz, 1 P); 19.6 (ddd, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 5$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 1716$ Hz, 1 P) ppm.

^{13}C -NMR-Daten können in Folge der geringen Intensität nicht angegeben werden.

5.2.5. Synthese von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)]$ (**18**)



Trifluorvinylferrocen (5 mg, 0.19 mmol) wird zu einer Lösung aus Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (52 mg, 0.19 mmol) und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (80 mg, 0.09 mmol) in 3 mL Toluol bei Raumtemperatur gegeben. Die rote Lösung wird für 6 h gerührt und färbt sich währenddessen gelb. Versuche zum Entdernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und 0 °C, sowie Kristallisation in Toluol bei -30 und -70 °C führten zur Zersetzung von **18** und der Bildung eines schwarzen Niederschlages.

NMR-Daten für die Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (376 MHz, Toluol): 106.9 (ddd, $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 189 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 14 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 33 \text{ Hz}$, 1 F), 113.0 (dddd, $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 189 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 83 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 38 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 52 \text{ Hz}$, 1 F), 187.1 (ddd, $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 83 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 33 \text{ Hz}$, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 19 \text{ Hz}$, 1 F) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, Toluol): 64.2 (dddd, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 52 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 14 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 38 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 33 \text{ Hz}$, 1 P), 56.0 (dddd, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 52 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 33 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 52 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}) = 19 \text{ Hz}$, 1 P) ppm.

5.2.6. Synthese von $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (19a) und $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (19b)

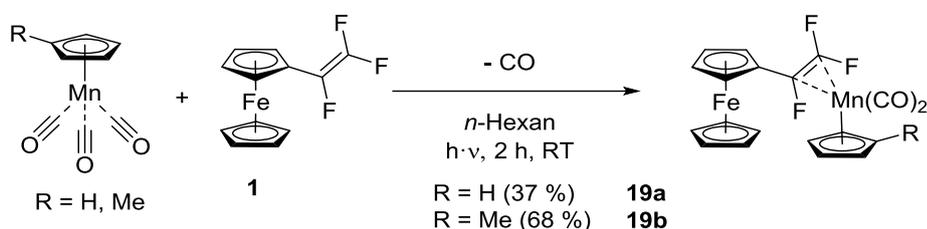


Tabelle 21: Ansätze und Ausbeuten für **19a** und **19b**.

	Masse [mg]	Stoffmenge [mmol]	Ausbeute
Trifluorvinylferrocen (1)	100	0.38	
$[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$	76.6	0.38	
$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (19a)	61.9	0.14	37 %
Trifluorvinylferrocen (1)	100	0.38	
$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CO}]_3]$	82	0.38	
$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (19b)	118.6	0.26	68 %

Trifluorvinylferrocen und $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ bzw. $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CO}]_3]$ werden in einem Schlenkrohr in *n*-Hexan (5 mL) gelöst. Nachdem ein leichter Unterdruck innerhalb des Reaktionsgefäßes eingestellt wurde, wird die Reaktionslösung für 60 min mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Schlenkrohr wird mit Argon gespült, um das entstandene Kohlenstoffmonoxid zu entfernen. Die Reaktionslösung wird nochmals für eine Stunde im leichten Unterdruck bestrahlt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ bzw. $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ werden anschließend in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ um kristallisiert.

Analytische Daten für $[Mn(C_5H_5)(CO)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**19a**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[D_6]$ -Benzol): δ = 4.66 (m, 1 H, Cp), 4.14 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}\text{Fe}$), 4.04 (m, 1 H, Cp), 3.94 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}\text{Mn}$), 3.85 (m, 1 H, Cp), 3.81 (m, 1 H, Cp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ (100 MHz, $[D_6]$ -Benzol): δ = 228.0 (s, 2 C, CO), 149.5 (s, 1 C, C_2F_3), 128.8 (s, 1 C, C_2F_3), 87.5 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 70.3 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 69.5 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 68.9 (s, 1 C, Cp), 68.7 (s, 1 C, Cp), 66.2 (s, 1 C, Cp), 64.6 (s, 1 C, Cp) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[D_6]$ -Benzol): δ = -89.3 (dd, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 71$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 142$ Hz, 1 F), -90.1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 142$ Hz, 1 F), -146.9 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 71$ Hz, 1 F) ppm.

FT-IR (neat): 1986 ($\nu[\text{CO}]$, vs), 1926 ($\nu[\text{CO}]$, vs), 1481 (m), 1412 (m), 1375 (m), 1254 (m), 1215 (w), 1102 (s), 1066 (s), 1015 (s), 955 (s), 863 (m), 843 (s), 815 (s), 729 (s), 645 (s), 608 (s), 576 (vs), 543 (s) cm^{-1} .

MS (150 V/ESI-TOF): m/z berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{FeMnO}_2]^+$: 441.9676, gefunden 441.9738.

Schmelzpunkt: 102 °C (Zersetzung).

Analytische Daten für $[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_2(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (**19b**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[D_8]$ -Toluol): δ = 4.66 (m, 1 H, Cp), 4.16 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 4.10 (m, 1 H, Cp), 4.06 (m, 1 H, Cp), 4.01 (m, 1 H, Cp), 3.91 (m, 1 H, Cp), 3.90 (m, 1 H, Cp), 3.83 (m, 1 H, Cp), 3.75 (m, 1 H, Cp), 1.43 (s, 3 H, Me) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ (100 MHz, $[D_8]$ -Toluol): δ = 228.8 (s, 2 C, CO), 149.6 (s, 1 C, C_2F_3), 129.6 (s, 1 C, C_2F_3), 92.7 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 88.6 (s, 1 C, Cp), 88.3 (s, 1 C, Cp), 88.1 (s, 1 C, Cp), 86.4 (s, 1 C, Cp), 70.3 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 69.5 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 68.7 (s, 1 C, Cp), 68.6 (s, 1 C, Cp), 66.1 (s, 1 C, Cp), 64.6 (s, 1 C, Cp), 12.2 (s, 3 C, CH_3) ppm.

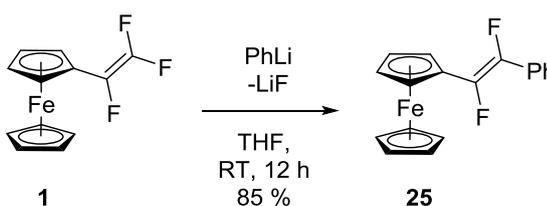
^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = -90.2$ (dd, $^3J[^{19}\text{F}-^{19}\text{F}] = 68$ Hz, $^2J[^{19}\text{F}-^{19}\text{F}] = 143$ Hz, 1 F), -90.8 (d, $^2J[^{19}\text{F}-^{19}\text{F}] = 143$ Hz, 1 F), -147.7 (d, $^3J[^{19}\text{F}-^{19}\text{F}] = 68$ Hz, 1 F) ppm.

FT-IR (neat): 1989 ($\nu[\text{CO}]$, vs), 1928 ($\nu[\text{CO}]$, vs), 1489 (m), 1416 (m), 1378 (m), 1255 (m), 1211 (w), 1100 (s), 1067 (s), 1012 (s), 952 (s), 850 (s), 823 (s), 812 (s), 720 (s), 632 (s), 590 (s), 568 (s), 550 (s), 529 (s) cm^{-1} .

MS (150 V/ESI-TOF): m/z berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{FeMnO}_2]^+$: 455.9832, gefunden 455.9819.

Schmelzpunkt: 67 °C.

5.2.7. Synthese von (*E*)-1,2-Difluor-1-ferrocenyl-2-phenylethen (25)



Eine Lösung aus Trifluorvinylferrocen (50 mg, 0.19 mmol) und THF (3 mL) wird mit Phenyllithium (1.9 M in Dibutylether, 0.10 mL, 0.19 mmol) versetzt. Bei Raumtemperatur wird die Lösung 12 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel und *n*-Pentan als Eluent enthält die zweite Fraktion das Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **25** als orangeroter Feststoff in 85 % iger Ausbeute (52 mg, 0.16 mmol) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 °C): 7.54 (m, 5 H, Ph), 7.70 (t, 2 H, Cp_{sub}), 4.35 (t, 2 H, Cp_{sub}), 4.20 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 °C): -146.6 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 123$ Hz, 1 F), -156.6 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 123$ Hz, 1 F) ppm.

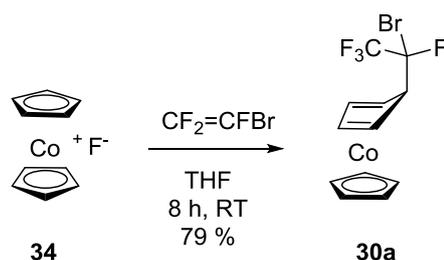
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 °C): 150.6 (CF), 142.9 (CF), 128.6 (Ph), 128.2 (Ph), 124.9 (Ph), 74.4 (Cp_{ipso}), 69.8 ($\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 69.7 (Cp), 66.9 (Cp) ppm.

AT-IR (neat): 2329 (w), 2106 (w), 1669 (w), 1495 (w), 1443 (w), 1380 (w), 1272 (m), 1133 (s), 1103 (m), 1074 (m), 1021 (m), 998 (m), 913 (m), 913 (m), 832 (w), 814 (s), 787 (w), 759 (s), 686 (w), 685 (s), 646 (m), 595 (m), 576 (m), 554 (s) cm^{-1} .

MS (80 eV / EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{Fe}]^+$ 324.0431, gefunden 324.0423 (M^+).

Schmelzpunkt: 116 °C.

5.2.8. Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-(1-brom-1,2,2,2-tetrafluorethyl)-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$ (**30a**)



Cobaltoceniumfluorid (200 mg, 0.96 mmol) wird in einem Young-Kolben vorgelegt und bei -196 °C wird mittels Vakuumapparatur Tetrahydrofuran (10 mL) und Bromtrifluorethen (1.2 mmol) dazu kondensiert. Nachdem die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, färbt sich diese rot. Die Reaktionslösung wird für 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und **30a** kann nach Umkristallisation in *n*-Pentan als rotes Öl in einer Ausbeute von 79 % (280 mg, 0.76 mmol) erhalten werden.

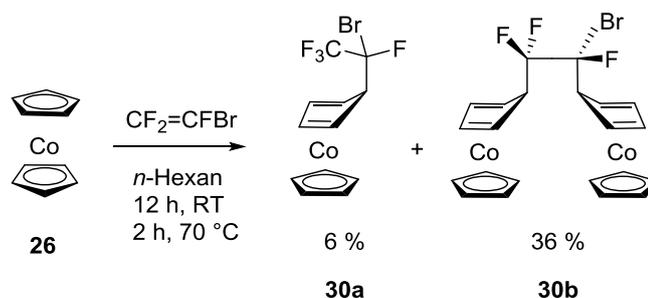
^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 25 °C): 4.83 (s, 2 H, Cp_{sub}), 4.30, (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 3.42 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 20.3\text{ Hz}$, 1 H, H_{endo}), 2.60 (s, 1H, Cp_{sub}), 2.52 (s, 1 H, Cp_{sub}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 25 °C): - 76.35 (m, 3 F), - 134.51 (m, 1 F) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 25 °C): 121.3 (qd, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 285.1$ Hz, 1 C), 99.1 (dq, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30.8$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 269.9$ Hz, 1 C), 79.5 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 75.7 (s, 1 C, Cp), 75.1 (s, 1 C, Cp), 55.9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 20.0$ Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 38.0 (s, 1 C, Cp), 36.2 (s, 1 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 2957 (w), 1780 (w), 1432 (w), 1343 (m), 1316 (m), 1282 (s), 1250 (w), 1173 (s), 1111 (m), 1051 (w), 1001 (m), 964 (w), 942 (w), 920 (w), 874 (s), 807 (s), 733 (m), 713 (w), 683 (s), 643 (w), 606 (w), 575 (w), 546 (w) cm^{-1} .

5.2.9. Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4, η^4 -exo-5,5'-(bromtrifluorethan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**30b**)



Cobaltocen (945 mg, 5 mmol) wird in einem Young-Kolben vorgelegt und mittels Vakuumapparatur wird bei -196 °C n -Hexan (15 mL) und Bromtrifluorethen (1600 mg, 10 mmol) in den Kolben kondensiert. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend für 2 h auf 70 °C im Wasserbad erwärmt. Nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung unter Argonatmosphäre filtriert. Der Niederschlag wird mit n -Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **30b** wird als orange-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 36% (488 mg, 0.9 mmol) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 4.94 (m, 4 H, Cp_{sub}), 4.35 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 4.30 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 3.84 (m, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 12.0$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 14.8$ Hz, 1 H, H_{endo}), 3.60 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 22.0$ Hz, 1 H, H_{endo}), 2.78 (m, 2 H, Cp_{sub}), 2.66 (m, 2 H, Cp_{sub}) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): -112.7 (ddd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 253.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 5.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 12.0$ Hz, 1 F), -114.8 (dddd, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 253.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 13.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 14.8$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 3.5$ Hz, 1 F), -129.2 (dddd, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 5.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 13.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 22.0$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 2.3$ Hz, 1 F) ppm.

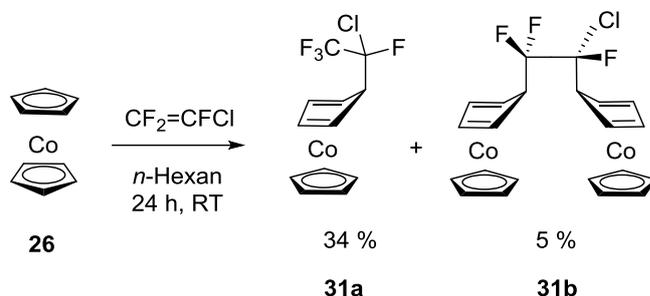
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 25 °C): 112.9 (ddd, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.3$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 259.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 258.8$ Hz, 1 C), 105.9 (ddd, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 33.6$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 29.5$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 272.3$ Hz, 1 C), 79.3 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 79.2 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 75.5 (s, 2 C, Cp), 75.3 (s, 1 C, Cp), 74.8 (s, 1 C, Cp), 56.3 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 20.3$ Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 53.1 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 24.3$ Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 40.0 (s, 1 C, Cp), 37.7 (s, 1 C, Cp), 36.2 (s, 1 C, Cp), 36.1 (s, 1 C, Cp) ppm.

MS (180 V / ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{BrCo}_2]^+$: 536.9286 gefunden 536.9252.

ATR-IR (neat): 3083 (w), 1615 (w), 1412 (w), 1383 (w), 1350 (w), 1303 (m), 1215 (m), 1167 (m), 1107 (w), 1069 (s), 1056 (s), 1005 (m), 964 (m), 919 (s), 857 (m), 805 (s), 693 (m), 641 (w), 625 (w), 588 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 195 °C (Zersetzung).

5.2.10. Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-(1-chlor-1,2,2,2-tetrafluorethyl)-1,3-cyclopentadien)cobalt (**31a**)



Cobaltocen (1.0 g, 5.3 mmol) wird in einem Young.Kolben vorgelegt. Über eine Vakuumapparatur wird n -Hexan (20 mL) und Chlortrifluorethen (5.5 mmol) bei -196 °C in den Reaktionskolben kondensiert und langsam unter Rühren auf

Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h Rühren wird die Mischung über Celite filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgereinigt. Die erste Fraktion mit *n*-Pentan als Laufmittel enthält **31a** (589 mg, 1.8 mmol, 34 %). Die zweite Fraktion enthält **31b** (124 mg, 0.25 mmol, 5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzene, 25 °C): 4.83 (s, 2 H, Cp_{sub}), 4.29, (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 3.43 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 18.4$ Hz, 1 H, H_{endo}), 2.52 (s, 1 H, Cp_{sub}), 2.47 (s, 1 H, Cp_{sub}) ppm.

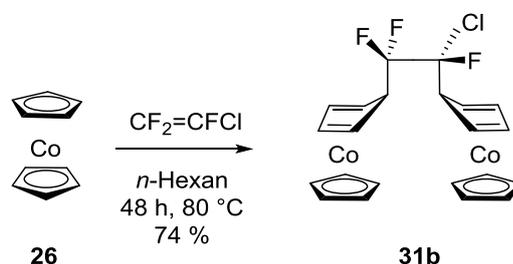
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 25 °C): -78.7 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 6.6$ Hz, 3 F, CF_3), -133.9 (dq, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 6.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 18.4$ Hz, 1 F, CF) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 25 °C): 121.8 (qd, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32.4$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 285.8$ Hz, 1 C, Cp), 102.6 (dq, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32.2$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 259.2$ Hz, 1 C, Cp), 79.4 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 75.8 (s, 1 C, Cp), 75.4 (s, 1 C, Cp), 54.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 21.2$ Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 36.8 (s, 1 C, Cp), 35.1 (s, 1 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 2957 (w), 1780 (w), 1432 (w), 1343 (m), 1316 (m), 1282 (s), 1250 (w), 1173 (s), 1111 (m), 1051 (w), 1001 (m), 964 (w), 942 (w), 920 (w), 874 (s), 807 (s), 733 (m), 713 (w), 683 (s), 643 (w), 606 (w), 575 (w), 546 (w) cm^{-1} .

MS (80 eV / EI): *m/z* berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{ClCo}]$: 323.9739 gefunden 323.9751 (M^+).

5.2.11. Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4 , η^4 -exo-5,5'-(chlortrifluorethan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**31b**)



In einem Young-Kolben wird Cobaltocen (1.0 g, 5.3 mmol) vorgelegt und auf -196 °C gekühlt. Mittels Vakuumpappatur wird *n*-Hexan (20 mL) und Chlortrifluorethen (5.5 mmol) in den Reaktionskolben kondensiert. Nachdem die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wird diese für 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Produkt

fällt als roter Feststoff aus und wird durch Filtration und Waschen mit *n*-Pentan isoliert. Umkristallisation in Tetrahydrofuran bei -30 °C ergeben 0.97 g (1.96 mmol, 74 %) von **31b**.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈] THF, 25 °C): 5.17 (m, 4 H, Cp_{sub}), 4.73 (s, 10 H, Cp_{unsubstituiert}), 3.40 (t, ³J(¹⁹F-¹H) = 13.4 Hz, 1 H, H_{endo}), 3.30 (d, ³J(¹⁹F-¹H) = 19.4 Hz, 1 H, H_{endo}), 2.58 (m, 4 H, Cp_{sub}) ppm.

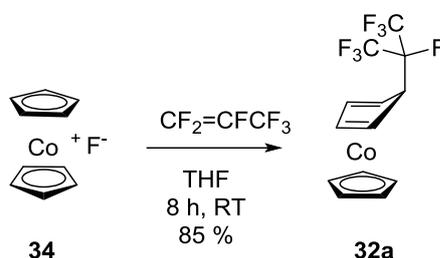
¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₈] THF, 25 °C): -116.0 (dd, ²J(¹⁹F-¹⁹F) = 255 Hz, ³J(¹⁹F-¹H) = 13 Hz, 1 F), -117.5 (dt, ²J(¹⁹F-¹⁹F) = 255 Hz, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 12 Hz, ³J(¹⁹F-¹H) = 13 Hz, 1 F), -130.5 (dd, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 12 Hz, ³J(¹⁹F-¹H) = 19 Hz, 1 F) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, [D₈] THF, 25 °C): 113.0 (ddd, ²J(¹³C-¹⁹F) = 30.5 Hz, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 259.2 Hz, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 257.4 Hz, 1 C), 107.1 (ddd, ²J(¹³C-¹⁹F) = 34.3 Hz, ²J(¹³C-¹⁹F) = 31.6 Hz, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 260.6 Hz, 1 C), 79.2 (10 C, Cp_{unsubstituiert}), 75.5 (s, 2 C, Cp), 75.4 (s, 1 C, Cp), 75.2 (s, 1 C, Cp), 55.1 (d, ²J(¹³C-¹⁹F) = 21.7 Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 52.3 (t, ²J(¹³C-¹⁹F) = 24.1 Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 38.7 (s, 1 C, Cp), 36.5 (s, 1 C, Cp), 36.1 (s, 1 C, Cp), 35.9 (s, 1 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 3083 (w), 3063 (w), 2958 (w), 1795 (w), 1627 (w), 1406 (w), 1383 (w), 1349 (w), 1309 (m), 1234 (w), 1216 (m), 1173 (m), 1107 (m), 1080 (w), 1061 (s), 995 (m), 965 (w), 941 (s), 899 (w), 859 (m), 835 (w), 805 (s), 701 (m), 652 (m), 634 (w), 609 (w), 594 (m), 528 (m) cm⁻¹.

MS (150 V / ESI): m/z berechnet für [C₂₂H₂₀F₃ClCo₂K]⁺: 532.9501 gefunden 532.9515.

5.2.12. Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-(heptafluorisopropyl)-1,3-cyclopentadien)cobalt (32a**)**



Cobaltoceniumfluorid (100 mg, 0.48 mmol) wird in einem Young-Kolben vorgelegt und bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Tetrahydrofuran (10 mL) und Hexafluorpropen (0.6 mmol) mittels Vakuumpappatur dazu kondensiert. Nachdem die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde, wird diese für 8 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und **32a** wird aus *n*-Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Es werden 146 mg (0.41 mmol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): 4.80 (s, 2 H, Cp_{sub}), 4.28 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 3.48 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 23.1\text{ Hz}$, 1 H, H_{endo}), 2.45 (s, 2 H, Cp_{sub}) ppm.

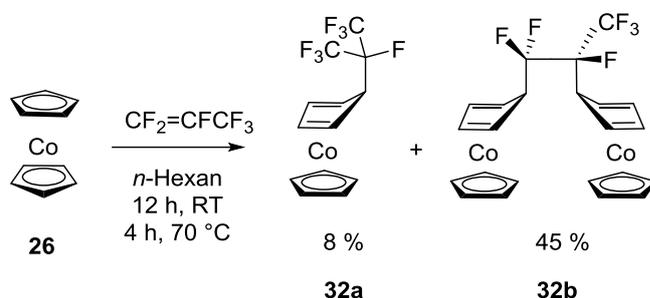
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): -73.5 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 7.6\text{ Hz}$, 6 F, CF_3), -189.4 (dsept, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 7.6\text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 22.8\text{ Hz}$, 1 F, CF) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): 120.9 (qd, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.3\text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 288.6\text{ Hz}$, 2C), 87.8 (dsept, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 28.9\text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 206.7\text{ Hz}$, 1 C), 79.6 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 75.4 (s, 2 C, Cp), 49.1 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 20.9\text{ Hz}$, 1 C, Cp_{ipso}), 36.7 (s, 2 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 3095 (w), 1410 (w), 1378 (w), 1288 (s), 1259 (w), 1207 (s), 1153 (m), 1124 (m), 1108 (w), 1074 (w), 1055 (m), 1009 (w), 992 (m), 934 (m), 876 (w), 805 (s), 761 (w), 716 (m), 694 (m), 661 (w), 610 (w), 538 (w) cm^{-1} .

MS (80 eV / EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{Co}]$: 358.0003 gefunden 357.9994 (M^+).

5.2.13. Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4 , η^4 -exo-5,5'-(hexafluorpropan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (32b**)**



In einem Young-Kolben wird Cobaltocen (950 mg, 5 mmol) vorgelegt und auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. n -Hexan (20 mL) und Hexafluorpropen (1500 mg, 10 mmol) werden mittels Vakuumpappatur in das Reaktionsgefäß kondensiert. Langsam wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Mischung für weitere 4 h im Wasserbad auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat eingengt. Das resultierende Öl wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid getrennt. Die erste Fraktion mit n -Pentan als Laufmittel enthält **32b** (797 mg, 2.3 mmol, 44.5 %). Die zweite Fraktion mit Tetrahydrofuran als Laufmittel enthält **32a** (219 mg, 0.4 mmol, 8 %). Beide Produkte konnten als rote Feststoffe erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): 4.94 (m, 4 H, Cp), 4.35 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 4.33 (s, 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 3.57 (m, 2 H, H_{endo}), 2.65 (m, 4 H, Cp) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): - 71.26 (m, 3 F), - 112.0 (dm, 1 F, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 275\text{ Hz}$), - 112.9 (dm, 1 F, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 275\text{ Hz}$), - 186.90 (m, 1 F) ppm.

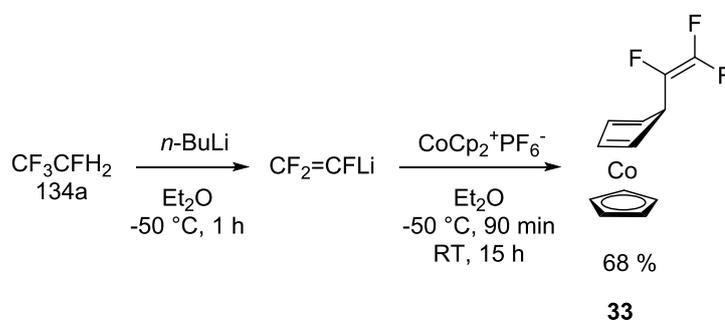
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): 122.2 (s, 1 C, CF_3), 113.5 (s, 1 C, CF_2), 91.0 (s, 1 C, CF), 79.5 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 79.4 (s, 5 C, $\text{Cp}_{\text{unsubstituiert}}$), 76.1 (s, 1 C, Cp), 75.9 (s, 1 C, Cp), 75.5 (s, 2 C, Cp), 53.6 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 50.4 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 38.4 (s, 1 C, Cp), 37.7 (s, 1 C, Cp), 36.3 (s, 1 C, Cp), 35.8 (s, 1 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 3086 (w), 2956 (w), 1627(w), 1409 (w), 1324 (w), 1288 (m), 1188 (s), 1141 (m), 1106 (m), 1070 (s), 1006 (m), 982 (w), 963 (w), 933 (w), 899 (w), 869 (w), 804 (s), 744 (m), 689 (s), 624 (w), 593 (w), 545 (w) cm^{-1} .

MS (80 eV / EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{Co}_2]$: 528.0 gefunden 528.2.

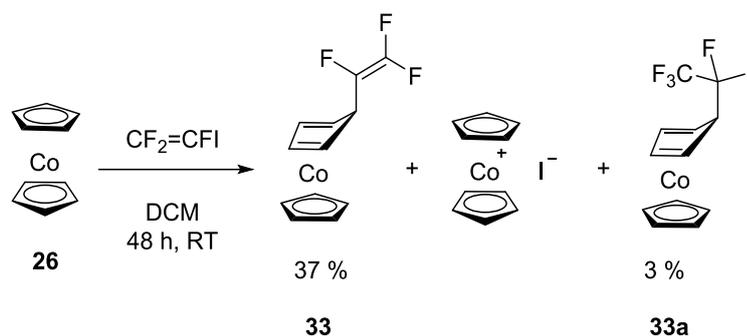
5.2.14. Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-trifluorvinyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (**33**)

Methode 1:



n-Butyllithium (2.6 M in *n*-Hexan, 1.6 mL, 4.2 mmol) wird in einem Young-Kolben vorgelegt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird Diethylether (20 mL) dazugeben und 1,1,1,2-Tetrafluorethan (400 mg, 3.9 mmol) mittels Vakuumapparatur in den Kolben kondensiert. Die Reaktionslösung wird bei -60 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gerührt. Anschließend wird Cobaltoceniumhexafluorophosphat (688 mg, 2 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 90 Minuten bei -60 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die zunächst gelb-orange Lösung färbt sich mit der Zeit braun-grün. Über Nacht wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und ein dunkelbrauner Niederschlag setzt sich ab. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. **33** wird als ein rot orangener Feststoff in einer Ausbeute von 68 % (367 mg, 1.36 mmol) erhalten.

Methode 2:



Cobaltocen (2.3 g, 12.2 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt und wird über einen Teflonschlauch mit einer zuvor entgaste Lösung von Iodtrifluorethen (2.5 g, 12.0 mmol) in Dichlormethan (25 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 72 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der resultierende schwarze Feststoff wird mehrmals mit *n*-Pentan (200 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingeeengt und das resultierende Öl wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit *n*-Pentan als Laufmittel aufgereinigt. **33** wird in einer Ausbeute von 37 % (1.20 g, 4.44 mmol) erhalten

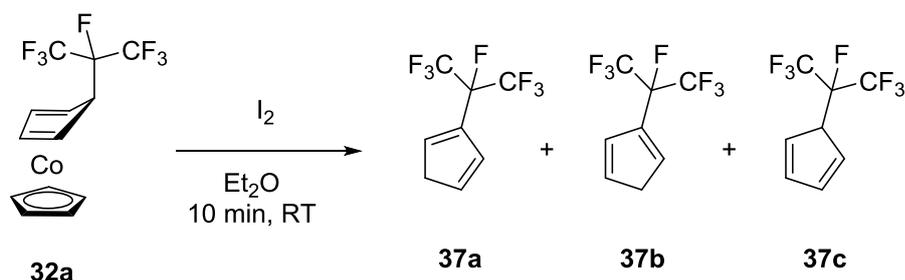
¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Benzol, 25 °C): 4.91 (m, 2 H, Cp_{sub}), 4.37 (s, 5 H, Cp_{unsubstituiert}), 3.44 (d, ³J(¹⁹F-¹H) = 22.2 Hz, 1 H, H_{endo}), 2.27 (m, 2 H, Cp_{sub}) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, [D₆] Benzol, 25 °C): -109.7 (dd, ²J(¹⁹F-¹⁹F) = 89.1 Hz, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 32.5 Hz, 1 F, F_β), -124.9 (dd, ²J(¹⁹F-¹⁹F) = 89.1 Hz, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 113.9 Hz, 1 F, F_β), -181.3 (ddd, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 113.9 Hz, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 32.5 Hz, ³J(¹⁹F-¹H) = 22.2 Hz, 1F, F_α) ppm.

¹³C-NMR {¹H, ¹⁹F} (100 MHz, [D₆] Benzol, 25 °C): 151.3 (s, 1 C, CF₂), 127.1 (s, 1 C, CF), 79.3 (s, 5 C, Cp_{unsubstituiert}), 75.3 (s, 2 C, Cp), 46.5 (s, 1 C, Cp_{ipso}), 37.8 (s, 2 C, Cp) ppm.

ATR-IR (neat): 3048 (w), 2955 (w), 2931(m), 1771(s), 1466 (w), 1451(w), 1314 (w), 1290 (m), 1230 (s), 1189 (w), 1108 (m), 1075 (s), 1043 (w), 1007 (w), 998 (w), 934 (w), 900 (w), 840 (w), 804 (s), 749 (m), 693 (m), 625 (w), 595 (w), 571 (w) cm⁻¹.

MS (80 eV / EI): m/z berechnet für [C₁₃H₁₀F₃Co] 270.0067 gefunden 270.0063 (M⁺).

5.2.15. Synthese von Perfluorisopropylcyclopentadien (**37**)

Zu einer Lösung von **32a** (85 mg, 0.24 mmol) in Diethylether (10 mL) wird Iod (65 mg, 0.26 mmol) als Feststoff gegeben und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Das Produkt wird im Vakuum fraktioniert kondensiert ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) in zwei auf -78 °C und -196 °C gekühlte Kühlfallen. **37** wird als Isomerengemischen in Diethylether in der zweiten Kühlfalle (-196 °C) erhalten.

¹⁹F-NMR (376 MHz, Tetrahydrofuran, 25 °C):

Regioisomer I:

-77.3 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.9$ Hz, CF₃, 6F), -176.7 (sept, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.9$ Hz 1F) ppm. (75 %)

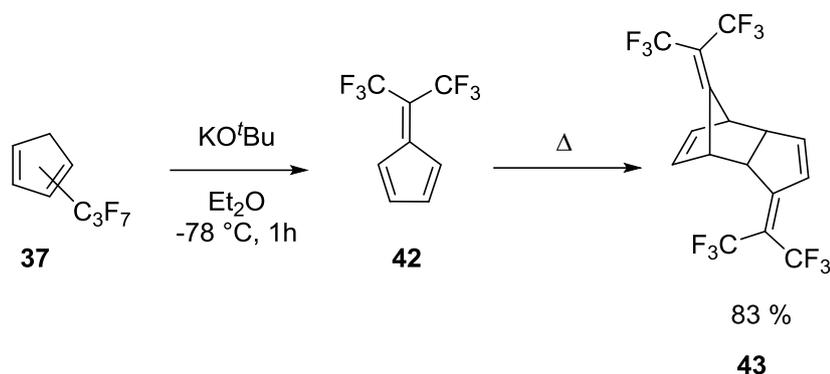
Regioisomer II:

-77.2 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.3$ Hz, CF₃, 6F), -180.2 (sept, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.4$ Hz, 1F) ppm. (21 %)

Regioisomer III (37c):

-76.8 (dd, $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11.3$ Hz, CF₃, 6F), -216.6 (dsept, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 41.7$ Hz, 1F) ppm. (4 %)

5.2.14. Synthese von 6,6-Di(trifluormethyl)fulven-Dimer (43)



32a (300 mg, 0.84 mmol) und Iod (222 mg, 0.89 mmol) werden in 10 mL Diethylether bei Raumtemperatur gelöst. Nachdem die Reaktionslösung für 15 min gerührt wurde, wird diese fraktioniert kondensiert im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) in zwei auf -78 °C und -196 °C gekühlte Kühlfallen. Der Inhalt der zweiten Kühlfalle (-196 °C) wird in einen Kolben kondensiert und bei -78 °C wird KO^tBu (94 mg, 0.84 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **43** wird in *n*-Hexan bei -30 °C umkristallisiert und als farbloser Feststoff erhalten (149.3 mg, 0.35 mmol, 83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 25 °C): 6.29 (m, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.73$, 1 H), 5.44 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.58$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.75$, 1 H), 5.35 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.20$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.07$, 1 H), 5.15 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.18$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.06$, 1 H), 3.39 (m, 1 H), 3.16 (m, 1 H), 2.92 (m, 1 H), 2.46 (m, 1 H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 25 °C): -57.3 (q, $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 9.0$ Hz, CF_3), -58.4 (q, $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 9.0$ Hz, CF_3), -58.6 (q, $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.4$ Hz, CF_3), -58.8 (q, $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8.4$ Hz, CF_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 25 °C): 172.3 (s, 1 C), 162.3 (s, 1 C), 152.2 (s, 1 C), 135.1 (s, 1 C), 133.2 (s, 1 C), 130.9 (s, 1 C), 122.9 (qq, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 272.4$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.9$ Hz, 1 C), 122.3 (qq, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 273.3$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.5$ Hz, 1 C), 121.7 (qq, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 274.1$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.1$ Hz, 1 C), 121.7 (qq, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 274.7$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.2$ Hz, 1 C), 110.3 (sept, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 32.4$ Hz, 1 C), 103.6 (sept, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 33.2$ Hz, 1 C), 49.2 (s, 1 C), 48.9 (s, 1 C), 46.2 (s, 1 C), 44.3 (s, 1 C) ppm.

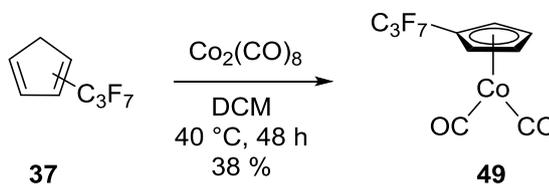
MS (150 V / ESI): m/z berechnet für $[C_{16}H_7F_{12}]^-$: 427.0362 gefunden 427.0598.

Schmelzpunkt: 72 °C.

^{19}F -NMR-Daten für **42**:

^{19}F -NMR (376 MHz, Diethylether, -85 °C): -57.24 (s, 6 H, CF_3) ppm.

5.2.15. Synthese von Dicarboxylperfluorisopropylcyclopentadienylcobalt (**49**)



37 (ca. 1.4 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wird zu einer Lösung aus Octacarbonyldicobalt (240 mg, 0.7 mmol) kondensiert. Die Lösung wird anschließend für 48 h auf 40 °C erwärmt. Nachdem das rote Reaktionsgemisch unter Argon über Aluminiumoxid filtriert wurde, wird das Lösungsmittel bei -40 °C im Hochvakuum entfernt. Das rote Öl wird bei Raumtemperatur mit einer auf -40 °C gekühlten Vorlage im Hochvakuum ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) destilliert. **49** kann als rotes Öl in einer Ausbeute von 38 % (0.53 mmol, 186 mg).

1H -NMR (400 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C): 4.38 (m, 2 H), 4.23 (m, 2 H) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C): -75.7 (d, $^3J(^{19}F-^{19}F) = 9.4$ Hz, 6 F, CF_3), -168.5 (sept, $^4J(^{19}F-^{19}F) = 9.4$ Hz, 1 F) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C): 201.0 (s, 2 C, CO), 120.6 (qd, $^2J(^{13}C-^{19}F) = 28.7$ Hz, $^1J(^{13}C-^{19}F) = 285.5$ Hz, 2C), 91.8 (d, $^2J(^{13}C-^{19}F) = 23.8$ Hz, 1 C, Cp_{ipso}), 89.9 (dsept, $^2J(^{13}C-^{19}F) = 33.8$ Hz, $^1J(^{13}C-^{19}F) = 203.3$ Hz, 1 C) ppm.

ATR-IR (neat): 2961 (w), 2926 (m), 2855(w), 2041(s), 1980 (s), 1351(w), 1278 (w), 1264 (w), 1227 (s), 1160 (w), 1113 (w), 973 (m), 856 (w), 808 (w), 750 (w), 727 (w), 615 (m) cm^{-1} .

IR (*n*-Hexan): 2040 (CO), 1981 (CO) cm^{-1} .

6. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
Ar	Aryl
Bu	Butyl
COD	Cycloocta-1,5-dien
COE	Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tag oder Dublett
δ	chemische Verschiebung
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Dichlormethan
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
EA	Elektronenaffinität
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
ESI-MS	Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz

IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>l</i>	Liter
λ	Wellenlänge
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i>	Multiplett bzw. mittlere Intensität
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minute
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie bzw. –spektrum)
PE	Promotionsenergie
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett bzw. starke Intensität
sept	Septett
SET	single electron transfer
t	Triplett bzw. Zeit
T	Temperatur
<i>t / tert</i>	tertiär
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TDAE	Tetrakis(dimethylamin)ethen
Tf	Triflat
TFE	Tetrafluorethen
THF	Tetrahydrofuran
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid

TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TOF	time of flight
vgl.	Vergleich
w	schwache Intensität

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1886**, *102*, 1543–1544.
- [2] T. Okazoe, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2009**, *85*, 276–289.
- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [4] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow; Eds., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications in Topics in Applied Chemistry*, Plenum, New York, USA, **1994**.
- [5] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606–624.
- [6] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.
- [7] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, **2004**.
- [8] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1–11.
- [9] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319.
- [10] A. Streitwieser, L. L. Nebenzahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2188–2190.
- [11] E. D. Laganis, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6633–6634.
- [12] K. W. Cormier, M. Lewis, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3120–3128.
- [13] R. D. Chambers; Ed., *Organofluorine Chemistry: Fluorinated Alkenes and Reactive Intermediates in Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Germany, **1997**.
- [14] R. D. Chambers, S. J. Mullins, A. J. Roche, J. F. S. Vaughan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 841–842.
- [15] K. Sünkel, S. Weigand, A. Hoffmann, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, N. W. Mitzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 126–129.
- [16] O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895–5897.
- [17] G. Paprott, S. Lehmann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 727–733.
- [18] G. Paprott, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4060–4061.

- [19] P. A. Deck, W. F. Jackson, F. R. Fronczek, *Organometallics* **1996**, *15*, 5287–5291.
- [20] A. Klauck, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 98–100; A. Klauck, K. Seppelt, *Angew. Chem.Int. Ed.* **1994**, *33*, 93–95.
- [21] T. Olsson, O. Wennerström, T. Nishida, C. R. Enzell, J.-E. Berg, A.-M. Pilotti, *Acta Chem. Scand.* **1978**, *32*, 293–296.
- [22] P. G. Gassman, J. R. Sowa, M. G. Hill, K. R. Mann, *Organometallics* **1995**, *14*, 4879–4885.
- [23] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228–4229.
- [24] M. Roemer, Y. K. Kang, Y. K. Chung, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3371–3389.
- [25] M. Roemer, D. Lentz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *31*, 4875–4878.
- [26] M. Roemer, D. Heinrich, Y. K. Kang, Y. K. Chung, D. Lentz, *Organometallics* **2012**, *31*, 1500–1510.
- [27] M. Roemer, D. Lentz, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7239–7241.
- [28] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [29] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [30] A. Togni, R. L. Halterman; *Eds.*, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity; Applications* Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1998**.
- [31] T. Akiyama, K. Kato, M. Kajitani, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi, A. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3531–3537.
- [32] P. G. Gassman, B. A. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4227–4228.
- [33] G. P. Chalykh, E. B. Sokolova, T. I. Chernysheva, *Zh. Obshch. Khim.* **1970**, *40*, 2337–2338.
- [34] B. E. Smart, *Cycloadditions Forming Three- and Four-Membered Rings in Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A Critical Review* (M. Hudlicky, A. E. Pavlath; *Eds.*), American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1995**.
- [35] R. D. Chambers, J. F. S. Vaughan, *Nucleophilic Reaction of Fluorinated Alkenes in Organofluorine Chemistry: Fluorinated Alkenes and Reactive Intermediates* (R. D. Chambers, *Ed.*) in *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Germany **1997**.b

- [36] M. Roemer, *Dissertation*, **2011**, Freie Universität Berlin.
- [37] H. Teng, *Appl. Sci.* **2012**, *2*, 496–512.
- [38] G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson; *Eds.*, *Fluoropolymers 2: Properties in Topics in Applied Chemistry* Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, **2002**.
- [39] B. Améduri, B. Boutevin, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *104*, 53–62.
- [40] G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson; *Eds.*, *Fluoropolymers 1: Synthesis in Topics in Applied Chemistry* Kluwer Academic/Plenum, New York, USA, **1999**.
- [41] J. Scheirs; *Ed.*, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications in Wiley Series in Polymer Science* Wiley, Chichester, New York, USA, **1997**.
- [42] R. E. Hoff, R. T. Mathers; *Eds.*, *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, Wiley, Hoboken, USA, **2010**.
- [43] Y. V. Kissin, *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts in Studies in Surface and Catalysis*, G. Centi; *Ed.*, Elsevier, Amsterdam, London, **2008**.
- [44] P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231–241.
- [45] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162–5183; L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010–5030.
- [46] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–566.
- [47] B. Bogdanovič, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10–20; B. Bogdanovič, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 105–115.
- [48] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [49] H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1125–1127; H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.

- [50] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468;
G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*,
428–4447.
- [51] M. Ohashi, T. Kambara, T. Hatanaka, H. Saijo, R. Doi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3256–3259.
- [52] O. J. Curnow, R. P. Hughes, E. N. Mairs, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3102–3108.
- [53] O. J. Curnow, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3153–3155.
- [54] A. K. Burrell, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. H. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 609–614.
- [55] P. J. Brothers, A. K. Burrell, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615–642.
- [56] W. Kaschube, W. Schröder, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 399–408.
- [57] J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, N. J. Terrill, M. I. Yates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 640–642.
- [58] R. R. Burch, R. L. Harlow, S. D. Ittel, *Organometallics* **1987**, *6*, 982–987.
- [59] J. A. K. Howard, P. Mittrprachachon, A. Roy, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 375–381.
- [60] N. C. Rice, J. D. Oliver, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 3748–3751.
- [61] D. R. Russell, P. A. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1752–1757.
- [62] J. M. Baraban, J. A. McGinnety, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4232–4238.
- [63] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 449–451.
- [64] J. Browning, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 198–199.
- [65] L. J. Guggenberger, R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3779–3786.
- [66] J. N. Francis, A. McAdam, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 131–147.
- [67] J. A. Evans, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 197–198.
- [68] P. B. Hitchcock, M. McPartlin, R. Mason, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1367–1368.

- [69] R. Cramer, J. B. Kline, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2519–2524.
- [70] C. Ehm, F. A. Akkerman, D. Lentz, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1173–1181.
- [71] M. F. Kühnel, D. Lentz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9745–9759.
- [72] F. A. Akkerman, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4989–4991; F. A. Akkerman, D. Lentz, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2007**, *46*, 4902–4904.
- [73] R. P. Hughes, R. B. Laritchev, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2308–2309.
- [74] S. Arimitsu, B. Xu, T. L. S. Kishbaugh, L. Griffin, G. B. Hammond, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 641–645.
- [75] D. Lentz, N. Nickelt, S. Willemsen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1205–1217.
- [76] R. T. Carl, E. W. Corcoran, R. P. Hughes, D. E. Samkoff, *Organometallics* **1990**, *9*, 838–844.
- [77] R. P. Hughes, R. T. Carl, S. J. Doig, R. C. Hemond, D. E. Samkoff, W. L. Smith, L. C. Stewart, R. E. Davis, K. D. Holland, *Organometallics* **1990**, *9*, 2732–2745.
- [78] R. C. Hemond, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 1261–1269.
- [79] R. T. Carl, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, T. B. Marder, N. J. Taylor, *Organometallics* **1988**, *7*, 1613–1624.
- [80] R. T. Carl, S. J. Doig, W. E. Geiger, R. C. Hemond, R. P. Hughes, R. S. Kelly, D. E. Samkoff, *Organometallics* **1987**, *6*, 611–616.
- [81] R. P. Hughes, R. T. Carl, D. E. Samkoff, R. E. Davis, K. D. Holland, *Organometallics* **1986**, *5*, 1053–1055.
- [82] R. P. Hughes, R. T. Carl, R. C. Hemond, D. E. Samkoff, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 306–308.
- [83] N. M. Doherty, B. E. Ewels, R. P. Hughes, D. E. Samkoff, W. D. Saunders, R. E. Davis, B. B. Laird, *Organometallics* **1985**, *4*, 1606–1611.
- [84] S. J. Doig, R. P. Hughes, R. E. Davis, S. M. Gadol, K. D. Holland, *Organometallics* **1984**, *3*, 1921–1922.
- [85] S. J. Doig, R. P. Hughes, S. L. Patt, D. E. Samkoff, W. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, c1-c4.

- [86] M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3412–3433; M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 3328–3348.
- [87] M. Ohashi, M. Shibata, H. Saijo, T. Kambara, S. Ogoshi, *Organometallics* **2013**, *32*, 3631–3639.
- [88] T. Braun, F. Wehmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 613–625.
- [89] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183.
- [90] R. N. Perutz, T. Braun, *Transition Metal-Mediated C–F Bond Activation in Comprehensive Organometallic Chemistry III: From Fundamentals to Applications*; R. H. Crabtree, M. P. Mingos; Eds., Elsevier, Oxford, U.K., **2007**.
- [91] H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957–1985.
- [92] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326.
- [93] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [94] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361.
- [95] D. Heinrich, *Masterarbeit*, **2011**, Freie Universität Berlin.
- [96] B. Beagley, D. G. Schmidling, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *29*, 1499–1504.
- [97] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [98] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [99] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-79.
- [100] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [101] S. Y. Wang, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7282–7283.
- [102] S. J. Getty, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4334–4335.
- [103] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801–3812.
- [104] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 217–222.
- [105] H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter, H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 353–367.
- [106] M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, *1976*, 300–316.
- [107] M. Green, A. Laguna, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1010–1016.

- [108] P. K. Maples, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 388–392.
- [109] M. Green, R. B. L. Osborn, A. J. Rest, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 2525–2530.
- [110] P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 143–220.
- [111] R. D. W. Kemmitt, B. Y. Kimura, G. W. Littlecott, R. D. Moore, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 403–409.
- [112] R. D. W. Kemmitt, R. D. Moore, *J. Chem. Soc., A* **1971**, 2472–2474.
- [113] P. K. Maples, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2069–2074.
- [114] F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 551–574.
- [115] M. J. Hacker, G. W. Littlecott, R. D. W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 189–193.
- [116] F. J. Ramos-Lima, A. G. Quiroga, J. M. Pérez, M. Font-Bardía, X. Solans, C. Navarro-Ranninger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1591–1598.
- [117] J. Forniés-Cámer, A. M. Masdeu-Bultó, C. Claver, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 351–354.
- [118] V. A. Mukhedkar, B. J. Kavathekar, A. J. Mukhedkar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1003–1006.
- [119] A. J. Rest, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 66–68.
- [120] J. V. Quagliano, L. E. O. Schubert, *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 201–260.
- [121] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley-Interscience, Hoboken, USA, **2005**.
- [122] L. E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 137–140.
- [123] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.
- [124] C. M. Haar, S. P. Nolan, W. J. Marshall, K. G. Moloy, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1999**, *18*, 474–479.
- [125] R. K. Harris, I. J. McNaught, P. Reams, K. J. Packer, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S60–S72.
- [126] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1707–1710.

- [127] A. Greco, M. Green, S. K. Shakshooki, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1374–1375.
- [128] C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 1647–1653.
- [129] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [130] D. Lentz, S. Willemsen, *Organometallics* **1999**, *18*, 3962–3964.
- [131] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 235–241.
- [132] S. M. Coughlan, G. K. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 151–155.
- [133] I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 434–444.
- [134] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [135] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2996–3021.
- [136] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts. New Perspectives for the 21st Century*, J. Wiley, Hoboken, USA, **2004**.
- [137] E.-i. Negishi, A. d. Meijere; Eds., *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, **2002**.
- [138] A. d. Meijere, F. Diederich; Eds., *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2004**.
- [139] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519.
- [140] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [141] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [142] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992–4998.
- [143] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.
- [144] E.-i. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823.
- [145] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [146] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [147] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5526–5531.
- [148] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5542–5546.
- [149] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526.
- [150] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5538–5542.
- [151] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5531–5534.

- [152] B. L. Booth, G. C. Casey, R. N. Haszeldine, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 401–408.
- [153] D. J. Anderson, R. McDonald, M. Cowie, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3815–3818;
D. J. Anderson, R. McDonald, M. Cowie, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2007**, *46*, 3741–3744.
- [154] M. Ohashi, H. Saijo, M. Shibata, S. Ogoshi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 443–447.
- [155] R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273–320.
- [156] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [157] D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10074–10083.
- [158] W. Zhang, Z. Wu, H. Zhu, W. Tao, L. Qi, Z. Xu, X. You, *Chin. Chem. Lett.* **1994**, *5*, 1001–8417.
- [159] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukhareenko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3528–3531.
- [160] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121–3124.
- [161] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Germany **2008**.
- [162] H. Lehmkuhl, H. F. Nehl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3443–3456.
- [163] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger, B. Bildstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 1152–1156.
- [164] W. J. Bowyer, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5657–5663.
- [165] N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, C9-C11.
- [166] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2738–2745.
- [167] E. Buncl, T. Durst; Eds., *Studies in Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande **1987**.
- [168] W. Brunskill, W. T. Flowers, R. Gregory, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1444–1446.
- [169] R. D. Chambers, R. H. Mobbs, *Advan. Fluorine Chem.* **1965**, *44*, 50–106.

- [170] B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165–11166.
- [171] N. S. Shuman, J. F. Friedman, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 164306-164306/10.
- [172] P. W. Harland, J. Thynne, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1972**, *9*, 253–266.
- [173] R. D. Chambers, W. K. Gray, S. R. Korn, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13167–13176.
- [174] M. Wildschek, C. Rieker, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 355–361.
- [175] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5377–5378.
- [176] T. Dahl, C. Moberg, C. Pedersen, H. A. Øye, K. Leander, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 728.
- [177] W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 401–406.
- [178] E. P. Janulis, A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5929–5930.
- [179] M. J. Burk, A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8938–8940.
- [180] A. Lishchynskiy, F. M. Miloserdov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. I. Konovalov, V. V. Grushin, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15504–15508; A. Lishchynskiy, F. M. Miloserdov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. I. Konovalov, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *50*, 15289–15293.
- [181] Prakash, G. K. Surya, F. Wang, Z. Zhang, R. Haiges, M. Rahm, K. O. Christe, T. Mathew, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11759–11762; Prakash, G. K. Surya, F. Wang, Z. Zhang, R. Haiges, M. Rahm, K. O. Christe, T. Mathew, G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11575–11578.
- [182] L. T. Lantseva, B. I. Martynov, E. Mysov, B. L. Dyatkin, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 348–352.
- [183] O. Koch, F. Edelman, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3049–3062.
- [184] M. Cheong, F. Basolo, *Organometallics* **1988**, *7*, 2041–2044.
- [185] H. Werner, J. Mahr, G. Hörlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 283–292.
- [186] P. G. Gassman, J. W. Mickelson, J. R. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6942–6944.

- [187] R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 286–294.
- [188] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165–174.
- [189] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287–297.
- [190] P. G. Gassman, J. R. Sowa, J. W. Mickelson, 5 245 064, **1993**.
- [191] W. P. Weiner, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3922–3929.
- [192] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502–2505.
- [193] N. G. Klyuchnikov, R. N. Savel'eva, *Zh. Neorg. Chim.* **1956**, 2764–2766.
- [194] G. B. Kauffman, D. O. Cowan, G. Slusarczuk, S. Kirschner in *Inorganic Syntheses*
J. Kleinberg; *Ed.*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1963**.
- [195] K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 225–251.
- [196] C. D. Cook, G. S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1464–1467.
- [197] S. A. Frith, J. L. Spencer, W. E. Geiger, J. Edwin in *Inorganic Syntheses*, S.
Kirschner; *Ed.*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1985**.
- [198] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Org.*
Synth. **1987**, *65*, 42.
- [199] J. F. Cordes, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3084–3085.
- [200] D. J. Burton, V. Jairaj, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 673–680.

8. Kristallographischer Anhang

Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})]$ (8).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$	
Molmasse [g/mol]	433.93	
Messtemperatur [K]	133(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.45 x 0.20 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 6.342(2)	α = 90
	b = 12.828(5)	β = 103.148(8)
	c = 9.890(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	783.5(5)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.839	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.903	
F(000)	432	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.11 bis 30.63	
Bereich der Indizes	-8 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14	
Anzahl gemessener Reflexe	11112	
unabhängige Reflexe	4143 [R(int) = 0.0303]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.958	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.7561 / 0.6157	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4143 / 1 / 226	
Goodness-of-fit gegen F²	1.096	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0485	wR ₂ = 0.1226
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0555	wR ₂ = 0.1263
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.789 / -0.498	

Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Pt(PPh₃)₂(η²-trifluorvinylferrocen)] (11).

Summenformel	C ₄₈ H ₃₉ F ₃ FeP ₂ Pt	
Molmasse [g/mol]	985.67	
Messtemperatur [K]	133(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.30 x 0.20 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pbc _a	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 18.392(5)	α = 90
	b = 18.144(5)	β = 90
	c = 23.225(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	7750(4)	
Z	8	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.690	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	4.113	
F(000)	3904	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	1.80 bis 30.62	
Bereich der Indizes	-26 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 25, -33 ≤ l ≤ 33	
Anzahl gemessener Reflexe	58776	
unabhängige Reflexe	11822 [R(int) = 0.0625]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.989	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.7461 / 0.5606	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	11825 / 0 / 496	
Goodness-of-fit gegen F²	1.032	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0383	wR ₂ = 0.0727
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0761	wR ₂ = 0.0858
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.997 / -1.302	

Tabelle 24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [PtI{ η^1 -difluorvinylferrocen}(PPh₃)₂] (12a).

Summenformel	C ₄₈ H ₃₉ F ₂ FeIP ₂ Pt	
Molmasse [g/mol]	1093.57	
Messtemperatur [K]	133(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.140 x 0.100 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.59(5)	α = 96.91(12)
	b = 12.20(6)	β = 105.92(11)
	c = 17.41(8)	γ = 105.55(10)
Zellvolumen [Å³]	2038(16)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.782	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	4.664	
F(000)	1064	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.075 bis 25.534	
Bereich der Indizes	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 14	
Anzahl gemessener Reflexe	16008	
unabhängige Reflexe	7128 [R(int) = 0.0600]	
Vollständigkeit zu θ_{\max}	0.959	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.4286 / 0.3364	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7128 / 0 / 496	
Goodness-of-fit gegen F²	1.076	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0497	wR ₂ = 0.1019
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0778	wR ₂ = 0.1115
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	2.064 / -1.814	

Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-trifluorvinylferrocen})(\text{C}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)] \cdot \text{THF}$ (**18**).

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{65}\text{F}_3\text{FeNiOP}_2$	
Molmasse [g/mol]	819.44	
Messtemperatur [K]	138(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.05 x 0.27 x 0.31	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $\overline{P}1$	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.212(12)	$\alpha = 74.06(5)$
	b = 11.600(12)	$\beta = 79.37(5)$
	c = 19.386(16)	$\gamma = 68.10(2)$
Zellvolumen [Å³]	2040(4)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.334	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.940	
F(000)	872	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	1.942 bis 23.254	
Bereich der Indizes	$0 \leq h \leq 11, -1 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 15$	
Anzahl gemessener Reflexe	2001	
unabhängige Reflexe	2000 [R(int) = 0.0091]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.34	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2000 / 0 / 236	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.068	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0779$	$wR_2 = 0.2001$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1247$	$wR_2 = 0.2253$
größte / kleinste Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.375 / -0359	

Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (*E*)-1,2-Difluor-1-ferrocenyl-2-phenylethen (**25**).

Summenformel	C ₁₈ H ₁₄ F ₂ Fe	
Molmasse [g/mol]	324.14	
Messtemperatur [K]	133(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 5.952(3)	α = 90
	b = 19.221(9)	β = 91.256(11)
	c = 12.030(5)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	1375.9(11)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.565	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.107	
F(000)	664	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2 bis 25.06	
Bereich der Indizes	-7 ≤ h ≤ 6, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 14	
Anzahl gemessener Reflexe	10164	
unabhängige Reflexe	2382 [R(int) = 0.077]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.96	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2382 / 3 / 191	
Goodness-of-fit gegen F²	1.546	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0791	wR ₂ = 0.1813
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.1099	wR ₂ = 0.1919
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	2.308 / -1.613	

Tabelle 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-(*tert*-butyl)-1,3-cyclopentadien)cobalt (**27**).

Summenformel	C ₂₈ H ₃₈ Co ₂	
Molmasse [g/mol]	492.44	
Messtemperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.60 x 0.23 x 0.009	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.663(2)	α = 90
	b = 20.088(4)	β = 110.378(4)
	c = 11.616(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	2332.3(9)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.402	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.435	
F(000)	1040	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.03 bis 25.02	
Bereich der Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 23, -12 ≤ l ≤ 13	
Anzahl gemessener Reflexe	12419	
unabhängige Reflexe	3936 [R(int) = 0.0240]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.955	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.746 / 0.598	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3936 / 0 / 277	
Goodness-of-fit gegen F²	1.069	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0301	wR ₂ = 0.0701
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0418	wR ₂ = 0.0747
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	0.367 / -0.313	

Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4, η^4 -*exo*-5,5'-(bromtrifluorethan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**30b**).

Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ BrCo ₂ F ₃	
Molmasse [g/mol]	539.19	
Messtemperatur [K]	120(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.23 x 0.15 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 21.159(9)	α = 90
	b = 7.5123(17)	β = 111.258(5)
	c = 25.135(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	3723.3(15)	
Z	8	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.924	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	3.962	
F(000)	2144	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.07 bis 26.44	
Bereich der Indizes	-26 \leq h \leq 26, -6 \leq k \leq 9, -31 \leq l \leq 24	
Anzahl gemessener Reflexe	13241	
unabhängige Reflexe	3827 [R(int) = 0.0594]	
Vollständigkeit zu θ_{\max}	0.997	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.594 / 0.745	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3827 / 0 / 253	
Goodness-of-fit gegen F²	1.034	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0524	wR ₂ = 0.1187
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0921	wR ₂ = 0.1398
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	1.862 / -0.865	

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^4, η^4 -*exo*-5,5'-(hexafluorpropan-1,2-diyl)dicyclopenta-1,3-dien)dicobalt (**32b**).

Summenformel	C ₂₃ H ₂₀ Co ₂ F ₆	
Molmasse [g/mol]	528.25	
Messtemperatur [K]	143(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.55 x 0.31 x 0.24	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8.433(3)	α = 114.792(5)
	b = 11.449(4)	β = 91.439(5)
	c = 12.531(4)	γ = 110.819(5)
Zellvolumen [Å³]	1004.8(5)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.746	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.713	
F(000)	532	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.83 bis 30.84	
Bereich der Indizes	-10 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 18	
Anzahl gemessener Reflexe	13230	
unabhängige Reflexe	6068 [R(int) = 0.0266]	
Vollständigkeit zu θ_{\max}	0.960	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.604 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6068 / 0 / 280	
Goodness-of-fit gegen F²	1.087	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0401	wR ₂ = 0.0857
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0622	wR ₂ = 0.0944
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	0.766 / -0.383	

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-(heptafluorisopropyl)-1,3-cyclopentadien)cobalt (**32a**).

Summenformel	C ₁₃ H ₁₀ CoF ₇	
Molmasse [g/mol]	358.14	
Messtemperatur [K]	136(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.8 x 0.4 x 0.1	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.937(2)	α = 90
	b = 9.4946(15)	β = 102.624(3)
	c = 10.5054(16)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	1259.2(3)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.889	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.438	
F(000)	712	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.68 bis 30.54	
Bereich der Indizes	-18 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 13	
Anzahl gemessener Reflexe	20101	
unabhängige Reflexe	3831 [R(int) = 0.0186]	
Vollständigkeit zu θ_{\max}	0.994	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.555 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3831 / 0 / 190	
Goodness-of-fit gegen F²	1.053	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0221	wR ₂ = 0.0593
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0248	wR ₂ = 0.0616
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	0.463 / -0.260	

Tabelle 31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 6,6-Bistrifluormethylfulven-Dimer (**43**).

Summenformel	C ₁₆ H ₈ F ₁₂	
Molmasse [g/mol]	428.22	
Messtemperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm³]	0.386 x 0.108 x 0.086	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.1028(7)	α = 90
	b = 13.3458(12)	β = 105.853(3)
	c = 8.4368(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	769.33(12)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm⁻³]	1.849	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.210	
F(000)	424	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2.510 bis 25.078	
Bereich der Indizes	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -9 ≤ l ≤ 9	
Anzahl gemessener Reflexe	9300	
unabhängige Reflexe	2713 [R(int) = 0.0424]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.997	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0.8619 / 0.815	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (SHELX-97)	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2713 / 1 / 253	
Goodness-of-fit gegen F²	1.056	
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0349	wR ₂ = 0.0704
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0470	wR ₂ = 0.0751
größte / kleinste Restelektronendichte [e Å⁻³]	0.216 / -0.272	