

- [20] Details der Phasenumwandlung werden wir getrennt beschreiben.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von **8-HT**: $a = 7.918(1)$ Å, $b = 14.10(2)$ Å, $c = 8.193(1)$ Å, $\beta = 111.46(1)$ °, $V = 851.8(2)$ Å³, 298 K, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 2485 unabhängige Reflexe, davon 1695 als beobachtet eingestuft ($F_0 \geq 4 \sigma(F)$), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop ohne Beschränkungen) mit SHELXTL-PLUS, 157 Parameter, $R = 0.0455$, $R_w = 0.0465$, $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.00039 F^2$ [22 b].
- [22] a) Röntgenstrukturanalyse von **8-LT**: $a = 8.784(3)$, $b = 14.304(6)$, $c = 15.711(5)$ Å, $\beta = 122.71(2)$ °, $V = 1660.8(9)$ Å³, 125 K, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.249 \text{ g cm}^{-3}$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, 4216 unabhängige Reflexe, davon 2894 als beobachtet eingestuft ($F_0 \geq 4 \sigma(F)$), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome mit gemeinsamem isotropen U-Wert, „reitende Gruppen“) mit SHELXTL-PLUS, 218 Parameter, $R = 0.0479$, $R_w = 0.0544$, $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.002 F^2$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57772 angefordert werden.
- [23] Alle Bindungslängen- und -winkel sind als Mittelwerte angegeben, basierend auf der Molekülsymmetrie und/oder gemittelt zwischen den unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.
- [24] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 266; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.
- [25] a) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151; b) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, unveröffentlichte Ergebnisse; c) D. L. Mohler, Dissertation, University of California at Berkely, 1992.

Difluormethylchalkogenide: eine NMR-Studie der Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ und $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2 \text{ MeCN}$ mit Dialkylchalkogeniden und Bortrifluorid **

Dieter Naumann*, Regina Möckel und Wieland Tyrra

$\text{Zn}(\text{CF}_3)$ - und $\text{Cd}(\text{CF}_3)$ -Derivate haben sich als polare Reagenzien für den Transfer von CF_3 -Gruppen bewährt^[1, 2]. Eine weitere Einsatzmöglichkeit bietet sich diesen Derivaten als Difluorcarbenquelle bei höheren Temperaturen^[3]. Insbesondere bei Übertragungen von CF_3 -Gruppen auf stark Lewis-acide Systeme wurden jedoch selbst bei extrem milden Bedingungen Produkte nachgewiesen, die auf eine carbenoide oder eine Carbenreaktion hindeuten.

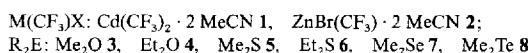
Basierend auf diesen Befunden gelang es uns durch Optimierung der Versuchsbedingungen, einen einfachen Zugang zu Chalkogeniden mit Difluormethylgruppen zu eröffnen^[4]. Während Difluormethylether und -sulfide bereits durch basen-initiierte Reaktionen aus Chlordinfluormethan und den entsprechenden Alkoholen bzw. Thiolen^[5] oder durch Umsetzung von Difluor-diazirin^[6] oder Fluorsulfonyldifluoresigsäure^[7] mit Alkoholen dargestellt werden konnten, ist über Difluormethylverbindungen der schwereren Elemente bisher nichts bekannt. Ausnahmen sind Aryl(difluormethyl)verbindungen^[8].

Durch BF_3 -initiierte Reaktionen von **1** oder **2** mit Dialkylethern **3**, **4**, Dialkylsulfiden **5**, **6**, Dimethylselenid **7** oder Dimethyltellurid **8** bilden sich bei -30°C die Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a** [Gl. (a)]. Sie wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

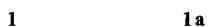
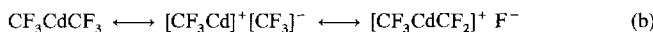
[*] Prof. Dr. D. Naumann, Dr. R. Möckel, Dr. W. Tyrra

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5196

[**] Carbene Reaktionen von Trifluormethylelementverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.



Die Reaktionen verlaufen in Dichlormethan zwischen -78°C und Raumtemperatur selektiv. Anhand der Produkte kann auf den folgenden Mechanismus geschlossen werden: Unter der Annahme, daß Trifluormethyllderivate von Cadmium^[9] und Zink in Analogie zu den eingehender untersuchten Lithium-carbenoiden^[10] in den mesomeren Grenzstrukturen **a** und **b** vorliegen [Gl. (b)], ohne MeCN , erscheint es einleuchtend, daß die Abstraktion eines Fluorid-Ions durch eine Lewis-Säure wie

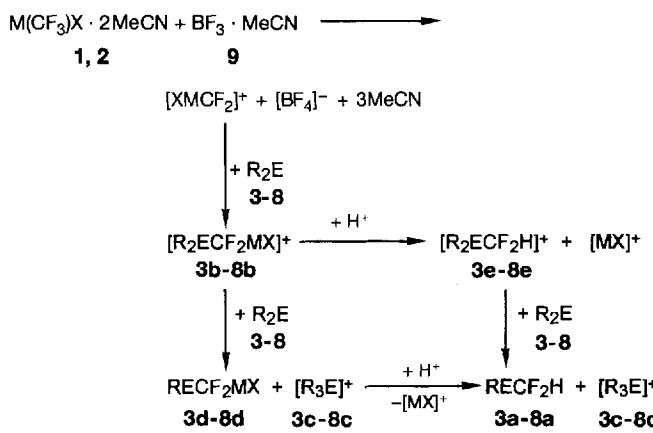


BF_3 möglich ist. Das so entstandene Elektronendefizit am Kohlenstoffatom wird durch eine Lewis-Base, z.B. ein Dialkylchalkogenid, unter Bildung einer Onium-Zwischenstufe **3b–8b** kompensiert (siehe Schema 1).

Zwischenstufen dieses Typs lassen sich bei Umsetzungen von **1** mit cyclischen Sulfanen ¹⁹F-NMR- und ¹¹³Cd-NMR-spektroskopisch nachweisen^[11] und sind bereits bei Umsetzungen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen mit $\text{I}(\text{CF}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$ ¹¹³Cd-NMR-spektroskopisch detektiert worden^[12].

Für die Bildung der Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a** aus **3b–8b** kann eine zweistufige Reaktion aus Alkylgruppen-transfer und Protonolyse angenommen werden. Die Onium-Zwischenstufe **3b–8b** reagiert mit Dialkylchalkogeniden **3–8** im Überschuß zu den Trialkylchalkogenium-Ionen **3c–8c**, welche bei den Reaktionen mit **5–8** NMR-spektroskopisch detektiert werden können, und den neutralen Intermediaten **3d–8d**. Die anschließende Protonolyse von **3d–8d** liefert die Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a**.

Die Intermediate **3b–8b** können auch zuerst zu den Dialkyl(difluormethyl)chalkogenium-Ionen **3e–8e** protoniert werden. Die Sulfonium-Ionen **5e** und **6e** ließen sich nachweisen. **3e–8e** reagieren mit Dialkylchalkogeniden **3–8** im Überschuß zu den Produkten **3a–8a** und **3c–8c** (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Verlauf der Titelreaktion. M, X, R, E siehe Gleichung (a).

Bei den Reaktionen mit den Dialkylethern **3** und **4** kann die Quelle des Protons nicht eindeutig bestimmt werden. Die freige-

setzten Alkyl-Kationen könnten mit dem im System vorhandenen Acetonitril unter Protonenabstraktion zu Keteniminen reagieren^[13]; die Bildung eines intermediären Trialkyloxonium-Ions, das in Ether, Alken und ein Proton zerfällt^[14], kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber in den beschriebenen Systemen als wenig wahrscheinlich.

Der Nachweis des Alkens und weiterer Folgeprodukte gelingt bei Umsetzungen von **1** mit $\text{BF}_3 \cdot t\text{BuOMe}$ in *tert*-Butylmethyl-ether. Bei dieser Reaktion wird MeOCF_2H **3a** als Hauptprodukt gebildet. Nebenprodukte sind Fluorwasserstoff, Isobuten, *tert*-Butylfluorid und 1,1-Difluor-2,2-dimethylcyclopropan. Alle Produkte wurden $^{19}\text{F-NMR}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert. MeOCF_2H **3a** bildet sich nach dem oben vorgeschlagenen Mechanismus. Das Proton für die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung entsteht bei der Reaktion des *tert*-Butyl-Kations zu Isobuten. Die Bildung von $t\text{BuF}$ kann entweder mit dem Zerfall intermediär gebildeten $[t\text{Bu}][\text{BF}_4]$ oder über eine Markovnikov-orientierte Addition von HF an Isobuten erklärt werden. Das ebenfalls nachweisbare 1,1-Difluor-2,2-dimethylcyclopropan kann als Produkt einer Carbenoidreaktion von **1** mit Isobuten betrachtet werden. Die Abwesenheit von Tetrafluorethen oder Perfluorcyclopropan, dem Trimer von Disfluorcarben, bestätigt die Annahme eines carbenoiden Reaktionsweges und schließt die Bildung der Produkte durch Disfluorcarbeninsertionen oder [2 + 2]-Cycloadditionen nahezu aus.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3a**–**8a**, **5c**–**8c** sowie **5e** und **6e** (Meßtemperatur 21 °C; Messungen in CH_2Cl_2 , wenn nichts anderes angegeben). Untersucht wurden die Produktgemische.

MeOCF_2H 3a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, THF, CCl_3F): $\delta = -86.93$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 75.4$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 259.4$ Hz) [a]
EtOCF_2H 4a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$, CCl_3F): $\delta = -83.86$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 75.9$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 257.9$ Hz) [b]; $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.15$ (CF_2H , t, $^2J(\text{F},\text{H}) = 75.5$ Hz, 1H), 3.88 (CH_2 , q, 2H), 1.22 (CH_3 , t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.5 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 115.8$ (CF_2H , t, $^1J(\text{F},\text{C}) = 260.0$ Hz), 59.0 (CH_2 , t, $^3J(\text{F},\text{C}) = 5.0$ Hz), 18.5 (CH_3 , s)
MeSCF_2H 5a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CCl_3F): $\delta = -96.38$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 56.9$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 270.6$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, TMS): $\delta = 6.80$ (CF_2H , t, $^2J(\text{F},\text{H}) = 56.6$ Hz, 1H), 2.23 (CH_3 , s, 3H)
EtSCF_2H 6a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CCl_3F): $\delta = -93.45$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 56.3$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 271.1$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, TMS): $\delta = 6.84$ (CF_2H , t, 1H, $^2J(\text{F},\text{H}) = 56.5$ Hz), 2.78 (CH_2 , q, 2H), 1.29 (CH_3 , t, 3H)
MeSeCF_2H 7a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, CCl_3F): $\delta = -94.37$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 55.1$ Hz, $^2J(\text{Se},\text{F}) = 34.2$ Hz); $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (57.3 MHz, Me_2Se): $\delta = 289.77$ (t, $^2J(\text{Se},\text{F}) = 34.4$ Hz)
MeTeCF_2H 8a :	$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, CCl_3F): $\delta = -91.75$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 52.5$ Hz, $^2J(\text{Te},\text{F}) = 61.0$ Hz); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (94.8 MHz, Me_2Te): $\delta = 534.72$ (t, $^2J(\text{Te},\text{F}) = 60.8$ Hz)
$[\text{Me}_3\text{S}]^+$ 5c :	$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, TMS): $\delta = 2.89$, s
$[\text{Et}_2\text{S}]^+$ 6c :	$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, TMS): $\delta = 3.25$ (CH_2 , q, 6H), 1.43 (CH_3 , t, 9H) [c]
$[\text{Me}_3\text{Se}]^+$ 7c :	$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (57.3 MHz, Me_2Se): $\delta = 255.84$ (s) [d]
$[\text{Me}_3\text{Te}]^+$ 8c :	$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (94.8 MHz, Me_2Te): $\delta = 446.66$ (s) [e]
$[\text{Me}_2\text{SCF}_2\text{H}]^+$ 5e :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CCl_3F): $\delta = -110.77$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 52.9$ Hz) [f]
$[\text{Et}_2\text{SCF}_2\text{H}]^+$ 6e :	$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CCl_3F): $\delta = -104.43$ (d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 52.5$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 291.0$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, TMS): $\delta = 7.54$ (t, $^2J(\text{F},\text{H}) = 52.5$ Hz) [f]

[a] Vgl. [6]. [b] Vgl. [7]. [c] Vgl. [18]. [d] Vgl. [19]. [e] Vgl. [20]. [f] Die Signale der Ethylgruppen sind von denen von **6c** überlagert.

Bei den schwereren Elementen fungiert das komplexierte Acetonitril als Protonenquelle, wie Deuterierungsexperimente beweisen^[15]. Inwieweit Fluorid- oder Tetrafluoroborat-Ionen eine Wasserstoffabstraktion aus Acetonitril^[16] ermöglichen, konnte

in diesen Systemen noch nicht geklärt werden. Jedoch lässt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsmischungen das Folgeprodukt dieser Protonenabstraktion in Form des (*E*)-3-Amino-2-butennitrils (vgl.^[17]) nachweisen.

Die hier beschriebenen neuartigen Reaktionen ermöglichen es, Alkyl(difluormethyl)chalkogenide aus Trifluormethylverbindungen von Cadmium und Zink auf einfache Weise unter milden Bedingungen zu gewinnen. Eine Ausweitung dieses Reaktionsprinzips auf weitere metallorganische und organische Derivate sollte einen einfachen Zugang zu neuen oder sonst nur schwer zugänglichen Verbindungen mit CF_2H -Gruppen öffnen.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten werden unter Stickstoff bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. 1.0 mmol **1** oder 2.0 mmol **2** werden in 6 mL Dichlormethan bei -78°C gelöst bzw. suspendiert. Nach Zusatz von 2.0 mmol **9** wird die Reaktionsmischung einige Minuten gerührt. Danach wird sie mit ca. 6.0 mmol **3**–**8** versetzt, 5 h bei -78°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot t\text{BuOMe}$ erfolgt in *t*BuOMe. Die NMR-Spektren (Tabelle 1) werden bei Raumtemperatur von den Produktgemischen aufgenommen. Das aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Molverhältnis von **5a**–**8a** zu **5c**–**8c** beträgt in allen Fällen 1:1.

Eingegangen am 24. Juli,
veränderte Fassung am 20. September 1993 [Z 6233]

- [1] Beispielsweise: D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 1–15.
- [2] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat, W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **1992**, 56, 215–237.
- [3] Beispielsweise: H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 299–308; H. Koroniak, *ibid.* **1984**, 24, 503–507, zit. Lit.
- [4] D. Naumann, W. Tyrra, R. Möckel, Anmeldung P 4219881.9 (Dtsch. Patentamt), 17. Juni 1992.
- [5] J. Hine, J. J. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5493–5496; *ibid.* **1960**, 82, 6118–6120; T. G. Miller, J. W. Thanassi, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 2009–2012; A. De Cat, R. Van Poucke, R. Pollet, P. Schots, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1965**, 74, 270–280; G. G. I. Moore, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1708–1711.
- [6] R. A. Mitsch, J. E. Robertson, *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, 2, 152–156.
- [7] Q.-Y. Chen, S.-W. Wu, *J. Fluorine Chem.* **1989**, 44, 433–440.
- [8] H. Suzuki, M. Yishinaga, K. Takaoka, Y. Hiroi, *Synthesis* **1985**, 497–499.
- [9] W. Gomblér, H. Lange, D. Naumann, *J. Magn. Reson.* **1990**, 89, 10–20.
- [10] H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 106, 55–78; A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1072–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023–1025; G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *ibid.* **1993**, 105, 1081–1082 bzw. **1993**, 32, 1032–1033.
- [11] R. Möckel, W. Tyrra, D. Naumann, unveröffentlicht.
- [12] W. Tyrra, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 327–333.
- [13] Beispielsweise: R. Fuks, D. Baudoux, C. Piccinni-Leopardi, J.-P. Declercq, M. Van Meersche, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 18–22.
- [14] Beispielsweise: G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2112–2116; E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6303–6305.
- [15] Werden anstelle von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **1** und $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ **9** die Komplexe mit CD_3CN (99%) eingesetzt, lässt sich bei exemplarischen Umsetzungen mit Me_2S das Produkt MeSCF_2D detektieren. $^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CH_2Cl_2 , 21 °C, CCl_3F): $\delta = -97.15$; $^2J(\text{F},\text{D}) = 8.5$ Hz.
- [16] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619–7625.
- [17] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 125–134.
- [18] G. A. Olah, J. R. DeMember, Y. K. Mo, J. J. Svoboda, P. Schilling, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 884–892.
- [19] W. W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1397–1402.
- [20] H. C. E. McFarlane, W. W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2416–2418.