

- [9] Die Dehydrokupplung hat wichtige Wege zur Herstellung von Polymeren der Gruppe 14 eröffnet: F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 363. Zur Herstellung von Oligomeren und Polymeren mit B-N-Bindungen zwischen Boraziningen siehe: P. J. Fazen, J. S. Beck, A. T. Lynch, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 96. Koordinative Bindungen zwischen B und N wurden kürzlich genutzt, um Metallopolymere herzustellen: M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453.
- [10] Im allgemeinen sind Molekülmassen von mindestens ca. 10000 erforderlich, um die wichtigen mechanischen und Verarbeitungseigenschaften, die für Polymere typisch sind, zu erhalten. Siehe Lit. [2a, b].
- [11] W. Gee, J. B. Holden, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3171.
- [12] Ein deutlicher, aber wesentlich schwächerer katalytischer Effekt wurde bei Verwendung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ beobachtet. a) J. M. Nelson, H. Dorn, I. Manners, unveröffentlichte Ergebnisse; b) J. M. Nelson, Dissertation, University of Toronto, **1995**.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{P}_2$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.247(2)$, $b = 13.616(3)$, $c = 15.684(3)$ Å, $V = 2188.3(7)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 0.206$ mm⁻¹, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $\rho_{\text{ber}} = 1.208$ Mg m⁻³, $T = 150.0(1)$ K, Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, farblos Kristall ($0.28 \times 0.17 \times 0.12$ mm). 16513 Reflexe beobachtet ($4.18^\circ \leq \theta \leq 26.36^\circ$), davon 4455 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.061$) und 3849 mit $F_o = 4\sigma(F_o)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXTL-PC V5.1 (G.M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**). An den C-Atomen und an B(2) befindliche H-Atome wurden an berechneten Stellen positioniert und gemäß des Reitermodells behandelt; H-Atome an B(1) und P(2) wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert; $R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0820$ ($R1 = \Sigma(F_o - F_c)/\Sigma F_o$ mit beobachteten Daten, $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ mit allen Daten), $\text{GOF} = 1.059$, $N_H/N_c = 16.56$ und $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.283$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114009“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Es gibt eine ältere Arbeit über polymere Produkte mit Molekülmassen von 1480–2630, die bei der Thermolyse von $\text{PhPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ bei 150–250 °C in Abwesenheit von Katalysatoren erhalten wurden: V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, A. I. Solomatina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1964**, 1541.
- [15] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, New York, **1978**.
- [16] Versuche, die Molekülmassenverteilung der Proben von **2** durch Gelpermeationschromatographie in THF unter Verwendung von Styragel-Säulen und Polystyrol-Standards zur Eichung der Säulen zu bestimmen, schlugen wegen Adsorption an der Säule und/oder wegen Aggregationsproblemen fehl. Reproduzierbare Werte für M_w und M_n konnten nicht erhalten werden.
- [17] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, D. A. Foucher, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, 29, 2396.

Nickel-vermittelte Aktivierung einer C-F-Bindung von 2,4,6-Trifluorpyrimidin: Synthese neuartiger Pyrimidin- und Pyrimidinonderivate**

Thomas Braun, Simon P. Foxon, Robin N. Perutz* und Paul H. Walton

Mehrere Methoden zur Aktivierung von C-F-Bindungen aromatischer und aliphatischer Fluorverbindungen an Übergangsmetallen sind beschrieben worden.^[1–3] Eine der wirksamsten ist die spontane oxidative Addition von Pentafluorpyridin an ein Nickelzentrum unter Bildung von *trans*- $[\text{NiF}(\text{2-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PET}_3)_2]$.^[3] Wir berichten hier über 1) die Aktivierung einer C-F-Bindung in 2,4,6-Trifluorpyrimidin an einem Nickelzentrum unter milden Bedingungen, 2) die Umwandlung der Nickel-Fluor-Verbindung zu einem FHF-Komplex und 3) die selektive Substitution des 4-Fluorsubstituenten in 2,4,6-Trifluorpyrimidin gegen eine Hydroxygruppe durch Reaktion an einem Nickelzentrum. Die Nickel-vermittelte Aktivierung einer C-F-Bindung eröffnet ungewöhnliche Möglichkeiten zur Funktionalisierung fluorierter heterocyclischer Verbindungen.

Setzt man $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit PET_3 und anschließend mit 2,4,6-Trifluorpyrimidin in Hexan um, so bildet sich spontan und regioselektiv das C-F-Aktivierungsprodukt **1** (Schema 1). Die ¹H-, ³¹P-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten stützen die postulierte Struktur (siehe Tabelle 1). Das Dublett im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = 13.6$ ($J = 47.6$ Hz) kann den beiden äquivalenten Phosphorzentren zugeordnet werden, die mit dem Nickel-gebundenen Fluoratom koppeln. Die Anwesenheit des Fluorliganden wird auch durch das Signal bei $\delta = -361.66$ im ¹⁹F-NMR-Spektrum belegt.^[3] Zwei weitere Signale ($\delta = -46.31$, -73.10) weisen auf die Gegenwart des Pyrimidylliganden hin.

Gibt man bei Raumtemperatur $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ zu **1**, so erhält man den FHF-Komplex **2** (Schema 1). $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ wurde bereits als milde HF-Quelle zur Synthese von Ruthenium- und Palladiumkomplexen mit FHF-Liganden aus Hydrid- bzw. Hydroxidvorstufen verwendet.^[4,5] Stabile Addukte von Metallfluoriden und HF sind bisher kaum beschrieben worden, wobei noch kein Komplex der ersten Übergangsmetallreihe bekannt ist.^[4,6,7] Die Gegenwart der Hydrogendifluorideinheit in **2** wird durch zwei Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum (233 K) bei $\delta = -180.35$ (br. d., $^1J_{\text{FH}} \approx 390$ Hz, Ni-F-H-F) und -332.61 (br. s., 1F, NiF) sowie durch ein breites Dublett im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 11.36$ ($^1J_{\text{FH}} \approx 430$ Hz) belegt. Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält ein Dublett bei $\delta = 13.2$ ($^2J_{\text{PF}} = 43.2$ Hz).

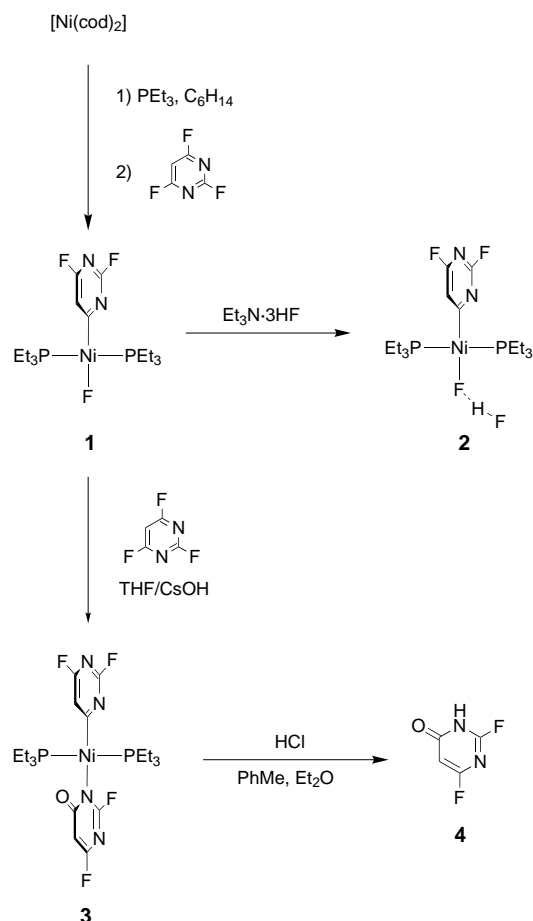
Die Umsetzung von **2** mit $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ lieferte **1** sowie **3** (Schema 1), wobei **3** dem ¹⁹F-NMR-Spektrum zufolge vier nichtäquivalente Fluoratome enthält. Das ³¹P-NMR-Spek-

[*] Prof. R. N. Perutz, Dr. T. Braun, S. P. Foxon, Dr. P. H. Walton
Department of Chemistry, University of York
Heslington, York YO10 5DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-432-516
E-mail: rnp1@york.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Wir danken Dr. S. B. Duckett und Dr. J. P. Turkenburg für hilfreiche Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **1**.

trum der Reaktionslösung enthält neben Eduktsignalen auch das Signal für freies Phosphan. Beim Trennen der Produkte durch fraktionierende Kristallisation erhielten wir Einkristalle, die **2** und **3** als unabhängige Moleküle in der Elementarzelle enthalten (Abbildungen 1 und 2).^[8] Beide Verbindungen haben eine quadratisch-planare Struktur mit *trans*-ständigen Phosphanliganden. Die Ni-F-Bindung in **2** ist mit 1.908(3) Å beträchtlich länger als der vergleichbare Abstand in *trans*- $[\text{NiF}(\text{2-C}_5\text{NF}_3\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ (1.856(2) Å), während die Ni-C-

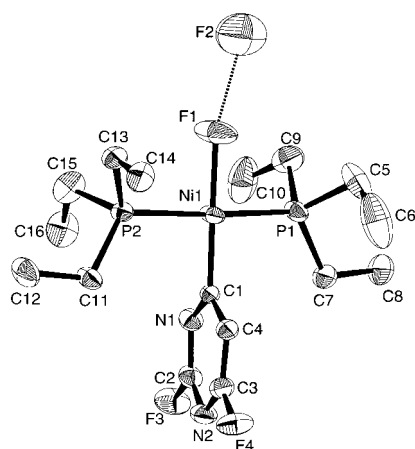


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1-C1 1.844(4), Ni1-F1 1.908(3), F1-F2 2.400(6); C1-Ni1-F1 177.63(18), P1-Ni1-P2 171.82(5), Ni1-F1...F2 156.7(2).

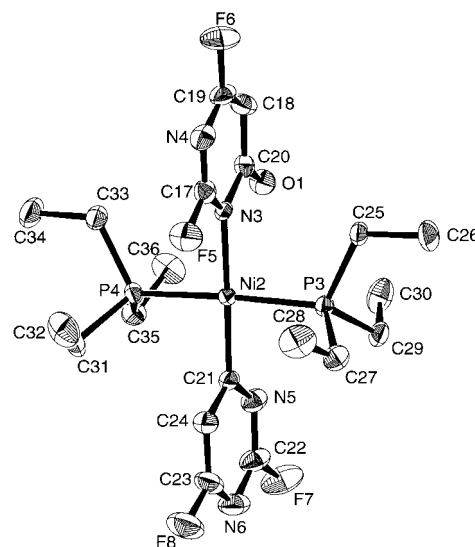


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ni2-C21 1.877(3), Ni2-N3 1.949(3), O1-C20 1.241(4), N3-C17 1.322(4), N3-C20 1.407(4), N4-C17 1.303(5), N4-C19 1.352(5), C18-C19 1.348(6), C18-C20 1.435(5); C21-Ni2-N3 175.83(14), P4-Ni2-P3 173.27(4).

Bindung mit 1.844(3) Å kürzer ist (1.869(4) Å).^[3] Der $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abstand ist mit 2.400(6) Å deutlich größer als der für *trans*- $[\text{RuH}(\text{FHF})(\text{dmpe})_2]$ ^[4] (2.276(8) Å) oder der für die Hydrogendifluoridsalze MHF_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$).^[9] Er ähnelt aber dem $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abstand in $[\text{WF}(\text{H})_2(\text{FHF})(\text{PMe}_3)_4]$ (2.389(6) Å).^[7] Daher lässt sich die FHF-Wechselwirkung in **2** am besten als Wasserstoffbrücke zwischen der NiF-Einheit und HF beschreiben.^[7] Der Komplex **3** enthält eine N(3)-metalliierte Pyrimidin-4-on-Einheit in *trans*-Stellung zu einem 2-Pyrimidylliganden (Schema 1, Abbildung 2).

Setzt man **1** oder **2** in Gegenwart eines Überschusses an 2,4,6-Trifluorpyrimidin in THF mit $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oder NaOH) um, so entsteht regioselektiv ausschließlich **3**. Die in Tabelle 1 gezeigten NMR-Daten von **3** stehen mit der Struktur im Kristall in Einklang. Die Zuordnungen wurden teilweise anhand von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -COSY-Spektren getroffen. Die charakteristischsten Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die des Nickel-gebundenen Kohlenstoffatoms bei $\delta = 215.8$ und der C=O-Gruppe bei $\delta = 174.6$ (t, $J = 11.5$ Hz).

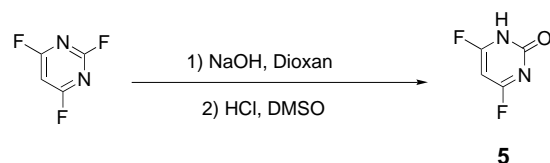
Bei der Reaktion von **3** mit einer Lösung von HCl in Diethylether lässt sich die Ni-N-Bindung unter Bildung von *trans*- $[\text{NiCl}(\text{C}_4\text{N}_2\text{F}_2\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ sowie des bisher unbekannten Pyrimidin-4-ons **4** spalten (Schema 1). Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **4** enthält zwei Signale bei $\delta = -75.47$ und -61.89 für die nichtäquivalenten Fluoratome. Das Signal in der nichtaromatischen Region des ^1H -NMR-Spektrums bei $\delta = 5.90$ kann dem Ringproton zugeordnet werden, während sich ein breites Signal bei $\delta \approx 13.5$ für das Stickstoff-gebundene Proton findet.^[10]

Im Unterschied zur oben beschriebenen Umsetzung lieferte die Reaktion von 2,4,6-Trifluorpyrimidin mit NaOH das zu **4** isomere Pyrimidin-2-on **5** (Schema 2). Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** weist ein Signal bei $\delta = 5.03$ auf, während sich im ^{19}F -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 55.52$ für die auf der NMR-Zeitskala äquivalenten Fluoratome findet.^[10b] Wir setzten auch 2,4,6-Trifluorpyrimidin mit $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ um und

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**–**5**.^[a]

1 : ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 7.04 (br. s, 1H, CH); ¹⁹ F-NMR (C ₆ D ₆): δ = –46.31 (br. s, 1F, CF), –73.10 (br. s, 1F, CF), –361.66 (br., 1F, NiF); ³¹ P-NMR (C ₆ D ₆): δ = 13.6 (d, ² J _{PF} = 47.6 Hz)
2 : ¹ H-NMR ([D ₈]Toluol, 223 K): δ = 11.36 (br. d, ¹ J _{FH} ≈ 427, 1H, FHF), 6.96 (br. s, 1H, CH); ¹⁹ F-NMR ([D ₈]Toluol, 223 K): δ = –44.43 (s, 1F, CF), –76.62 (s, 1F, CF), –180.35 (br. d, ¹ J _{FH} ≈ 392 Hz, 1F, FHF), –332.61 (br., 1F, NiF); ³¹ P-NMR ([D ₈]Toluol, 223 K): δ = 13.2 (d, ² J _{PF} = 43.2 Hz)
3 : IR (Nujol): ν̄ = 1644 cm ^{–1} (C=O); ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 7.57 (br. s, 1H, CH von R ^C), 5.69 (d, ¹ J _{FH} = 2.5 Hz, 1H, CH von R ^N); ¹⁹ F-NMR (C ₆ D ₆): δ = –45.41 (s, 1F, CF), –45.50 (s, 1F, CF), –70.46 (s, 1F, CF), –70.82 (s, 1F, CF); ¹³ C-NMR (C ₆ D ₆): δ = 215.8 (m, <i>ipso</i> -C von R ^C), 174.6 (t, 11.5 Hz, CO), 173.2 (dd, ¹ J _{CF} = 247.8, ³ J _{CF} = 22.5 Hz, CF von R ^N), 166.3 (dd, ¹ J _{CF} = 260.4 Hz, ³ J _{CF} = 35.0 Hz, CF von R ^C), 161.3 (dd, ¹ J _{CF} = 220.2 Hz, ³ J _{CF} = 28.9 Hz, CF von R ^N), 158.2 (dd, ¹ J _{CF} = 222.7 Hz, ³ J _{CF} = 15.7 Hz, CF von R ^C), 111.3 (d, ¹ J _{CF} = 20.5 Hz, CH von R ^C), 88.2 (dd, ¹ J _{CF} = 27.6, ³ J _{CF} = 8.2 Hz, CH von R ^N); ³¹ P-NMR (C ₆ D ₆): δ = 9.9 (s)
4 : ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 13.5 (br. s, 1H, NH), 5.87 (d, ³ J _{FH} = 2.5 Hz, 1H, CH); ¹⁹ F-NMR (C ₆ D ₆): δ = –45.47 (s, 1F, CF), –61.89 (s, 1F, CF); MS (EI): <i>m/z</i> (%): 132 (53.8) [M ⁺]
5 : ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 10.47 (br. s, 1H, NH), 5.03 (t, ¹ J _{FH} = 1.3 Hz, 1H, CH); ¹⁹ F-NMR (C ₆ D ₆): δ = –56.61 (s, CF); ¹³ C-NMR (C ₆ D ₆): δ = 173.14 (AXX'-System; scheinbare Kopplungskonstanten: <i>J</i> = 260, <i>J</i> = 21 Hz, CF), 164.77 (t, ³ J _{CF} = 23.4 Hz, CO), 84.58 (t, ² J _{CF} = 35.7 Hz, CH)

[a] R^C = C₄N₂F₂H, R^N = C₄N₂F₂HO; ¹H-NMR: 500 MHz, ¹⁹F-NMR 470.4 MHz, ³¹P-NMR 202.4 MHz, ¹³C-NMR 125.8 MHz.

Schema 2. Synthese von **5**.

stellten fest, daß dabei die Caesiumsalze von **4** und **5** im Verhältnis 1:3 entstehen. Fluorierte Pyrimidinone sind als Baueinheiten für Agrochemikalien und wegen ihrer Antitumorwirkung allgemein von Interesse.^[11]

Experimentelles

1: Eine Suspension von [Ni(cod)₂] (120 mg, 0.36 mmol) in Hexan (5 mL) wurde mit PEt₃ (142 µL, 9.60 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, bis die Farbe von Rotviolett nach Gelb umschlug. Nach Zugabe von 2,4,6-Trifluorpyrimidin (58 µL, 0.65 mmol) wurde die Lösung 10 min gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde in Hexan (5 mL) gelöst, die erhaltene gelbe Lösung filtriert und auf etwa 1 mL eingeeengt. Man erhielt **1** in Form gelber Kristalle nach Stehen über Nacht bei –20 °C. Ausb. 135 mg (72 %).

2: Eine Lösung von **1** (69 mg, 0.15 mmol) in Hexan (5 mL) wurde mit einer Lösung aus Et₃N · 3 HF in THF (98 µL, 0.10 mmol) umgesetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (3 mL) suspendiert und die Suspension filtriert. Bei –20 °C erhielt man orangefarbene Kristalle. Ausb. 44 mg (62 %).

3: Eine Lösung von **2** (120 mg, 0.27 mmol) in THF (20 mL) wurde mit CsOH · H₂O (100 mg, 0.60 mmol) und 2,4,6-Trifluorpyrimidin (500 µL, 5.59 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (20 mL) extrahiert, der Extrakt filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ein Volumen von etwa 3 mL eingeeengt. Der Komplex **3** fiel als hellgelbes Pulver aus. Ausb. 97 mg (67 %).

4: Eine Lösung von **3** (220 mg, 0.41 mmol) in Toluol (5 mL) wurde mit einer Lösung von HCl in Diethylether umgesetzt (430 µL, 0.43 mmol). Die Lösung wurde 1 min gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum verdampft. Nach Sublimation des Rückstandes bei 2.6 × 10^{–3} mbar und 50 °C erhielt man **4** als weißen Feststoff. Ausb. 11 mg (20 %; nicht optimiert).

5: Eine wäßrige NaOH-Lösung (339 mg, 8.47 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,4,6-Trifluorpyrimidin (1.1 g, 8.20 mmol) in 1,4-Dioxan (50 mL) gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf 2 mL wurde das Produkt aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man filtrierte ab, trocknete den Feststoff über wasserfreiem Kieselgel und löste ihn dann in DMSO. Diese Lösung wurde mit einer Lösung von HCl in Diethylether (4.50 mL, 4.40 mmol) umgesetzt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum entfernt. Man extrahierte den Rückstand mit Benzol (20 mL), filtrierte das Extrakt und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, wobei sich **5** als weißes Pulver isolieren ließ. Ausb. 325 mg (30 %, nicht optimiert).

Eingegangen am 4. Juni 1999 [Z13514]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3326–3329

Stichwörter: C-F-Aktivierung • Fluoridkomplexe • Nickel • Stickstoffheterocyclen

- Übersichten: a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 145–154; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373–431; c) E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3425–3468.
- L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7734–7742.
- L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, 16, 4920–4929.
- M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, B. Greener, M. H. Moore, *Chem. Commun.* **1997**, 187–188.
- M. C. Pilon, V. V. Grushin, *Organometallics* **1998**, 17, 1774–1781.
- a) H. W. Roesky, M. Sotoodeh, Y. Xu, F. Schruppf, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 131–138; b) V. J. Murphy, T. Hascall, J. Y. Chen, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7428–7429; c) J. Gil-Rubio, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1437–1444.
- V. J. Murphy, D. Rabinovich, T. Hascall, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4372–4387.
- Kristallstrukturanalyse von **2** + **3**: C₃₆H₆₄F₈N₆Ni₂OP₄ (M_r = 990.2): Kristallabmessungen 0.8 × 0.4 × 0.4 mm³; triklin; Raumgruppe P1̄; *a* = 14.682(7), *b* = 18.359(5), *c* = 9.197(5) Å, α = 100.90(3), β = 101.37(4), γ = 78.32(3)°, Z = 2, V = 2351.2(19) Å³, ρ_{ber.} = 1.817 g cm^{–3}; T = 150(2) K; θ_{max} = 27.99°; 11450 Reflexe wurden aufgenommen, davon waren 11013 unabhängig (R_{int} = 0.0279); Rigaku-AFC6S-Diffraktometer; Graphit-monochromatisierte MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å); Lorentz- und empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt (ψ-Scan, min. Transmission 84.9 %). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (DIRDIF) und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F² verfeinert; R1 = 0.0443, wR2 = 0.1109 (für 7642 Reflexe mit I > 2σ(I)); GOF gegen F² = 1.070; Reflex-Parameter-Verhältnis 20.9; max./min. Reste elektrodendichte: 1.387/–0.924 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-122712“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- a) J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91–124; b) B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 103–109.
- C. Reichardt, K. Halbritter, *Liebigs Ann.* **1975**, 470–483; b) W. Hübsch, W. Pfeleiderer, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 738–743.
- a) „The Chemistry of Some Fluorinated Aryl, Pyridine and Pyrimidine Insecticides“: A. J. Whittle in *Fluorine in Agriculture* (Hrsg.: R. E. Banks), Fluorine Technology Ltd., Cheshire **1995**; b) T. Benneche, P. Strande, R. Oftebro, K. Undheim, *Eur. J. Med. Chem.* **1993**, 28, 463–472; c) J. S. Driscoll, V. E. Marquez, J. Plowman, P. S. Liu, J. A. Kelley, J. J. Barchi, Jr., *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 3280–3284.