

wurde bei 254 nm 5 Minuten photolysiert und die Rohmischung mit TMSCN_2 behandelt. 70 % des Diesters **9** wurden durch Chromatographie isoliert (92 % laut $^1\text{H-NMR}$). Dasselbe Experiment bei 420 nm ergab 70 % des Diesters **10** (70 % laut $^1\text{H-NMR}$). Kurz gesagt, es war möglich, eine orthogonale Abspaltung einer Schutzgruppe eines bifunktionellen Substrats durchzuführen.

Die hier vorgestellte neue Strategie könnte erfolgreich bei der Abspaltung von Schutzgruppen bifunktioneller Moleküle und bei der wellenlängenselektiven photochemischen Freisetzung von Verbindungen angewendet werden. Zurzeit untersuchen wir die Möglichkeit, diesem System eine dritte Dimension hinzuzufügen, und prüfen Anwendungen in der organischen Synthese in Lösung und an fester Phase.

Eingegangen am 9. Februar 2001 [Z16582]

- [1] a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1999; b) P. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, 1994; c) M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem. 1996*, **108**, 2192–2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, **35**, 2056–2083; d) R. B. Merrifield, G. Barany, W. L. Cosand, M. Engelhard, S. Mojsov, *Pept. Proc. Am. Pept. Symp. 5th*, **1977**, 488–502.
- [2] a) V. N. R. Pillai, *Org. Photochem.* **1987**, **9**, 225–323; b) V. N. R. Pillai, *Synthesis* **1980**, 1–26.
- [3] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, **92**, 6333–6335.
- [4] C. G. Bochet, *Tetrahedron Lett.* **2000**, **41**, 6341–6346.
- [5] a) J. C. Sheehan, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, **86**, 5227–5281; b) J. C. Sheehan, R. M. Wilson, A. W. Oxford, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, **93**, 7222–7228; c) siehe auch: M. C. Pirrung, S. W. Shuey, *J. Org. Chem.* **1994**, **59**, 3890–3897; d) J. T. Corrie, D. R. Trentham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2409–2417; e) J. F. Cameron, C. G. Wilson, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2429–2442.
- [6] a) M. H. B. Stowell, R. S. Rock, D. C. Rees, S. I. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, **37**, 307–310; b) R. S. Rock, S. I. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, **61**, 1526–1529.
- [7] Die typischen Konzentrationen lagen zwischen 1 und 10 mM. Die Bestrahlungen wurden mit einem Gerät der Firma Rayonet durchgeführt.
- [8] Mit Reaktivität meinen wir die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit unter bestimmten Bedingungen; das schließt die Quantenausbeute, die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge und alle experimentellen Parameter ein.
- [9] a) T. Shiori, T. Aoyama, S. Mori, *Org. Synth.* **1990**, **68**, 1–7; b) N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shiori, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, **29**, 1475–1478.

Fluorierte Bis(enyl)-Liganden durch metallinduzierte Dimerisierung fluorierter Allene**

Dieter Lentz* und Stefan Willemsen

Die Synthese fluorierter Analoga von in der Organometallchemie sehr gebräuchlichen Liganden^[1] wie Cyclopentadienyl und Propenyl (Allyl) gestaltet sich meist außerordentlich schwierig. Zwar gelang nach vielen vergeblichen Versuchen die Herstellung und die Deprotonierung des extrem instabilen Pentafluorocyclopentadiens,^[2] doch davon ausgehend nicht die Synthese eines C_5F_5 -Komplexes. Die Synthese von Pentamethylcyclopentadienyl(pentafluorocyclopentadienyl)ruthenium durch Vakuumpyrolyse von Pentamethylcyclopentadienyl(pentafluorophenoxy)ruthenium unter Kohlenmonoxideliminierung bei 750°C zeigt eindrucksvoll, dass fluorierte Enylkomplexe keineswegs inhärent instabil sind, sondern dass es häufig nur an geeigneten Synthesemethoden fehlt.^[3] Da die C-F-Bindung die stärkste Element-Kohlenstoff-Bindung ist ($D(\text{C-F}) = 109\text{--}130 \text{ kcal mol}^{-1}$) und daher die C-F-Aktivierung zunehmend an Bedeutung gewinnt,^[4] suchten wir nach Möglichkeiten, aus leicht synthetisierbaren fluororganischen Verbindungen komplexere Liganden direkt am Metallkomplex aufzubauen.

Ausgangspunkt war die Untersuchung der Ligandeneigenschaften fluorierter Allene, die sich als sehr starke π -Acceptorliganden erwiesen^[5] und die die keineswegs zu vernachlässigende Bedeutung der π -Rückbindung in Alkenkomplexen, wie sie sich insbesondere aus theoretischen Rechnungen ergibt, unterstreichen.^[6]

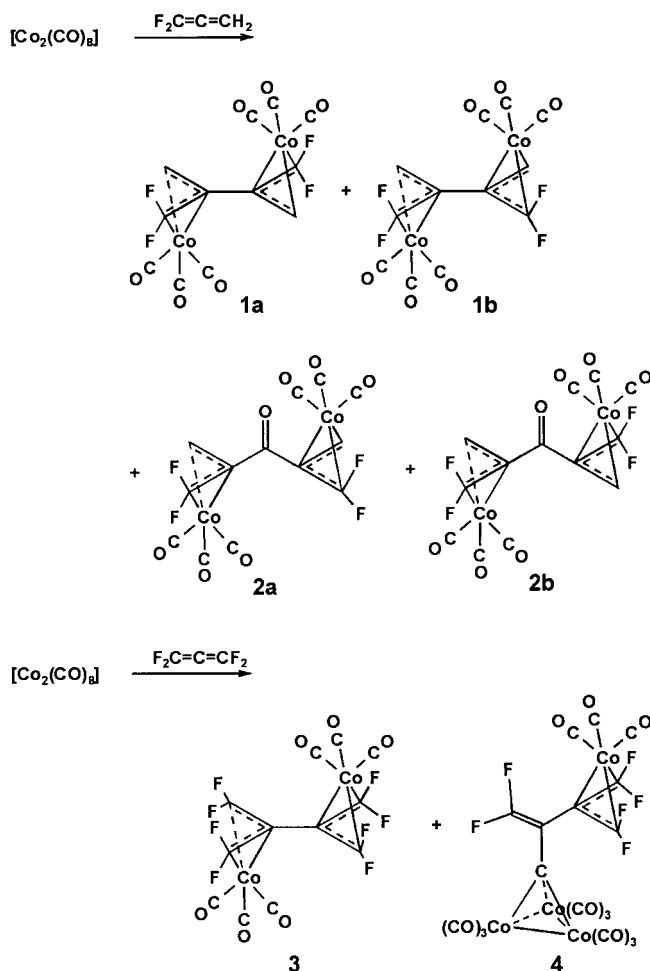
Wir hofften daher, durch metallinduzierte Dimerisierung von 1,1-Difluorallen und Tetrafluorallen an Mangan- und Cobaltkomplexfragmenten neue fluorierte Liganden aufzubauen zu können, da die Reaktionen von Allenen mit Decacarbonyldimangan^[7] und Octacarbonylcobalt^[8] unter C-C-Bindungsknüpfung neue Ligandsysteme liefern. Außerdem bildet die Dimerisierung den ersten Schritt einer Polymerisation, für die es im Falle der fluorierten Alkene keine Katalysatoren auf der Grundlage von Metallen gibt. Die Polymerisation von fluorierten Alkenen zu technisch wertvollen Produkten wie Polytetrafluorethen (PTFE) und Tetrafluorethen-Hexafluorpropyl-Copolymeren (fluorinated ethylene propylene copolymer, FEP) erfolgt im Allgemeinen radikalisch.^[9] In Gegenwart von Radikalfängern, wie z.B. Terpenen, findet man Produkte einer [2+2]-Cycloaddition.^[10] Tetrafluorallen polymerisiert zu einem nur unzureichend

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, Dr. S. Willemsen
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie
Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabrikstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-2424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Den Firmen Hoechst AG (Frankfurt am Main) und DUPONT (Wilmington, Delaware) danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Herrn Dr. Dieter Zobel für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten bei 20 K.

charakterisierten Polymer und dimerisiert in Gegenwart von α -Terpinen zu Perfluor-1,2-methylencyclobutan.^[11]

Die Reaktionen von 1,1-Difluorallen und Tetrafluorallen mit Octacarbonyldicobalt liefern unter C-C-Bindungsknüpfung am zentralen Kohlenstoffatom die zweiären Cobaltkomplexe **1** bzw. **3** (Schema 1). Im Falle von 1,1-Difluorallen



Schema 1. Reaktionen von Octacarbonyldicobalt mit 1,1-Difluorallen und mit Tetrafluorallen.

isoliert man außerdem den Komplex **2**, bei dem eine CO-Einheit zwischen die beiden C₃-Fragmente eingeschoben ist. Mit Tetrafluorallen wird in geringen Mengen zusätzlich die Clusterverbindung **4** isoliert. In den NMR-Spektren von **1** treten zwei Signalsätze auf, die auf das Vorliegen eines C_i-(**1a**) und eines C₂-symmetrischen Isomers (**1b**) zurückzuführen sind. Tatsächlich gelingt es auch, unterschiedliche Kristalle zu isolieren und deren Strukturen durch Einkristallstrukturanalyse^[12] zu bestimmen (Abbildung 1). Die beiden isomeren Cobaltkomplexe weisen sehr ähnliche Metall-Kohlenstoff-Abstände zu den 2,3-Dimethylen-buta-1,4-diyli-Liganden auf, wobei die Abstände zu den fluorsubstituierten Kohlenstoffatomen etwa 0.1 Å kürzer sind als die zu den wasserstoffsubstituierten. Die Abstände zu den zentralen Kohlenstoffatomen liegen dazwischen. Entsprechend ist die fluorsubstituierte C-C-Bindung stärker aufgeweitet als die andere. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Iso-

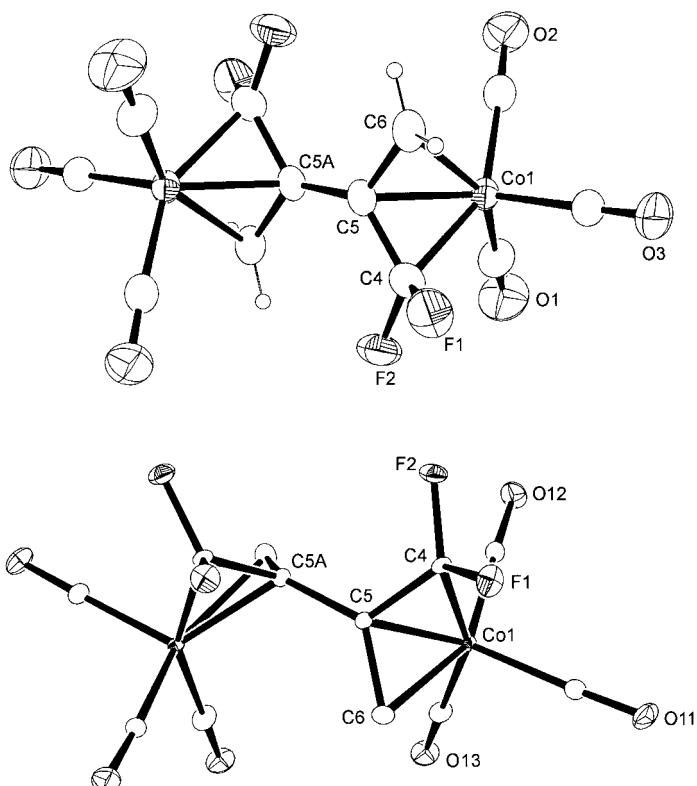


Abbildung 1. Molekülstrukturen (ORTEP^[17]) von **1a** (oben, 30%-Ellipsoide) und **1b** (unten, 50%-Ellipsoide, Messtemperatur 20 K). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] für **1a/1b**: Co1-C4 1.9632(19)/1.951(4), Co1-C5 2.0107(16)/1.996(4), Co1-C6 2.0706(18)/2.103(4), C4-C5 1.437(3)/1.446(5), C5-C6 1.419(2)/1.420(6), C5-C5A 1.478(3)/1.494(8); C4-C5-C5A-C4A –180.0(2) / –96.8(2).

meren **1a** und **1b** bestehen im C5-C5A-Abstand (1.478(3) bzw. 1.494(8) Å) und im Diederwinkel C4-C5-C5A-C4A (–180° bzw. –96.8°). Eine Umwandlung der Isomeren **1a** und **1b** ineinander, die entweder ein Durchschwingen des $Co(CO)_3$ -Fragments durch die Ebene des Allyl-Liganden oder eine Änderung der Koordination von η^3 nach η^1 erfordern würde, wird im NMR-spektroskopisch untersuchten Temperaturbereich zwischen –100 °C und 50 °C nicht beobachtet. Interessanterweise hängen bei einem der beiden Isomeren die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen deutlich von der Temperatur ab, bei dem anderen hingegen nicht. **3** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pcan* (Nr. 60, konventionell *Pbcn*) mit 1.5 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Eines der Moleküle (Molekül 2) ist kristallographisch *C₂*-symmetrisch (Abbildung 2), das andere (Molekül 1) nur annähernd *C₂*-symmetrisch. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die größten Abweichungen treten bei den Torsionswinkeln auf (C14-C15-C25-C26 –116.5°, C34-C35-C35A-C36A –132.4°). Die Metall-Kohlenstoff-Abstände zu den CF₂-Gruppen liegen zwischen 1.955(3) und 1.971(3) Å und sind etwas kürzer als diejenigen zu den zentralen Kohlenstoffatomen. Entsprechend der *C₂*-Symmetrie sollten im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **3** je zwei AB-Spektren für die vier nicht äquivalenten Fluoratome auftreten, wie dies im Tieftemperaturspektrum bei –60 °C auch gefunden wird. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren die Signale und bei Raumtemperatur findet man nur

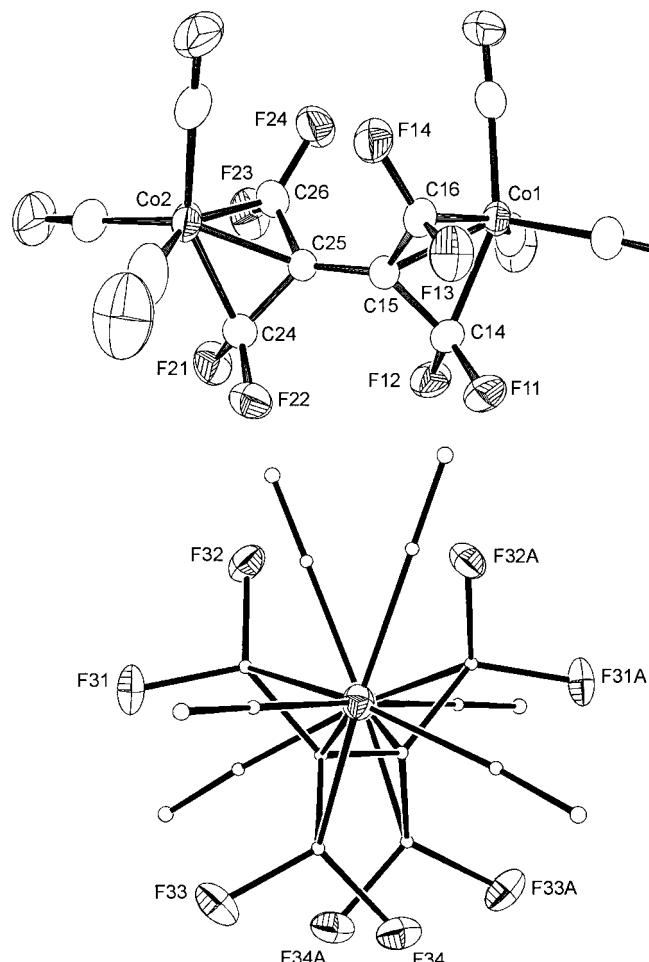


Abbildung 2. Molekülstruktur (ORTEP^[17]) von 3. Oben: Molekül 2 (30%-Ellipsoide), unten: Molekül 1 mit Blick entlang der Co-Co-Achse zur Veranschaulichung der C_2 -Symmetrie des Moleküls. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Torsionswinkel [$^\circ$]: Co-CF₂ 1.955(3)–1.971(3), Co-C_{zentral} 1.988(3)–2.015(3), C-C_{Allyl} 1.410(5)–1.425(5), C-C 1.483(4)–1.485(6); C14-C15-C25-C26 –116.5(3), C34-C35-C35A-C36A –132.4(3).

ein AB-Spektrum, was mit einer schnellen Rotation um die zentrale C-C-Bindung erklärt werden kann.

NMR-Untersuchungen zufolge liegt **2** als Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 1:7 vor, das Spektrum erlaubt jedoch keine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren. Die Bindungslängen und -winkel von **2b** (Abbildung 3, oben) unterscheiden sich abgesehen von dem Vorliegen der Carbonylgruppe nur wenig von denen von **1**.

Die Bildung der Clusterverbindung **4** lässt sich mit einer Fluoridabstraktion aus einer CF₂-Gruppe bei der Reaktion mit Octacarbonyldicobalt unter Bildung des Alkylidinligan- den erklären. Die Tetrafluorallylcobalteinheit (Abbildung 3, unten) weist die gleichen Strukturmerkmale auf wie die in **3**. Das Alkylidinkohlenstoffatom C6 bildet eine μ_3 -Brücke zu drei Tricarbonylcobaltfragmenten, wie sie in zahlreichen Alkylidincobaltclustern auftritt.^[13]

Bei der Umsetzung von 1,1-Difluorallen mit Decacarbonyldimangan wird unter C-C-Bindungsknüpfung ebenfalls ein Dimer, **5**, gebildet, in dem der Ligand zwei Pentacarbonylmanganfragmente verbrückt (Schema 2). Die Bindung wird in diesem Falle jedoch an den CH₂-Gruppen und nicht am

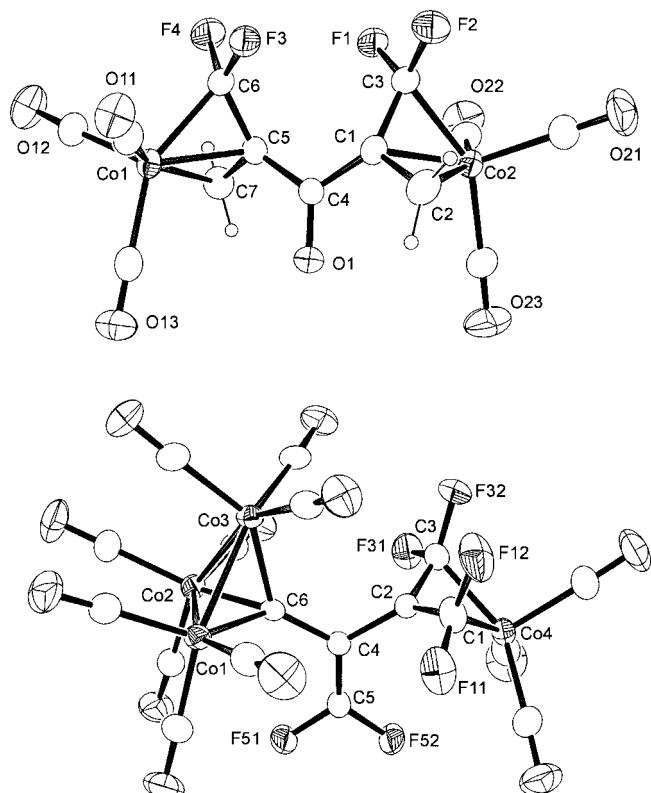
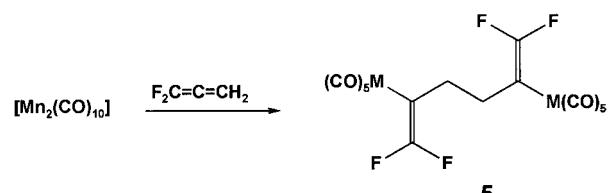


Abbildung 3. Molekülstrukturen (ORTEP^[17] 30%-Ellipsoide) von **2** (oben) und **4** (unten). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **2**: Co-CF₂ 1.966(4)–1.969(4), Co-C_{zentral} 1.980(3)–1.992(3), Co-CH₂ 2.058(4)–2.077(4), C-CF₂ 1.422(5)–1.433(5), C-CH₂ 1.402(5)–1.403(5). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **4**: Co-C₆ 1.913(3)–1.916(3), Co-C₁ 1.966(3), Co₄-C₂ 2.002(3), Co₄-C₃ 1.964(3), C₁-C₂ 1.418(4), C₂-C₃ 1.417(4), C₂-C₄ 1.500(4), C₄-C₆ 1.466(4), C₄-C₅ 1.320(4), C₅-F 1.313(3)–1.316(3), C₃-F 1.347(4)–1.348(4).



Schema 2. Reaktion von Decacarbonyldimangan mit 1,1-Difluorallen.

zentralen Kohlenstoffatom geknüpft, und der gebildete 1,1,6,6-Tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl-Ligand ist in der 1- und der 5-Position $\eta^1\eta^1$ an die beiden Pentacarbonylmanganfragmente gebunden. Das zentrosymmetrische Molekül kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Metallatome sind annähernd oktaedrisch von fünf Carbonylliganden und den Kohlenstoffatomen C₆ und C_{6A} des 1,1,6,6-Tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diyl-Liganden umgeben (Abbildung 4), wobei der Metall-Kohlenstoff-Abstand zum *trans*-ständigen Carbonylliganden erwartungsgemäß signifikant kürzer ist als der zu den *cis*-ständigen.

Bei der metallinduzierten Dimerisierung von fluorierten Allenen hängt die Art des Produktes entscheidend von der Natur des verwendeten Metallkomplexes ab. Die metall-

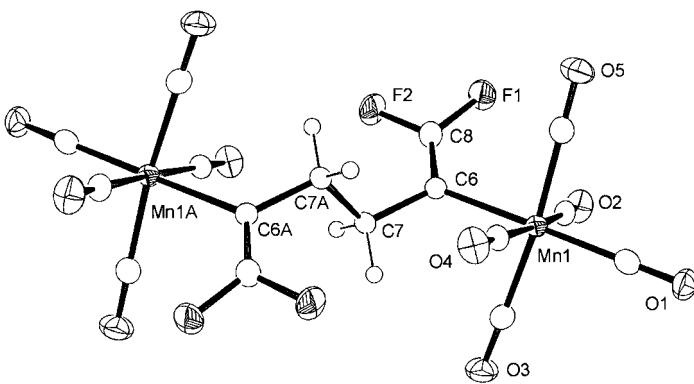


Abbildung 4. Molekülstruktur (ORTEP,^[17] 50%-Ellipsoide) von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn-C1 1.847(2), Mn-C2 bis Mn-C5 1.863(2), Mn-C6 2.108(2), C6-C7 1.524(2), C6-C8 1.309(2), C7-C7A 1.543(3), C-F 1.348(2)–1.350(2).

induzierte Dimerisierung unterscheidet sich zudem deutlich von der „metallfreien“.

Experimentelles

Hexacarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -1,1,5,5-tetrafluor-2,3-dimethylenbuta-1,4-diy)dicobalt **1** und Hexacarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -1,1,5,5-tetrafluor-2,4-dimethylen-3-oxo-penta-1,5-diy)dicobalt **2**: 2.00 g (5.86 mmol) Octacarbonyldicobalt werden in etwa 60 mL *n*-Pentan gelöst. Hierzu werden in einer Glasvakuumapparatur 18.3 mmol 1,1-Difluorallen kondensiert. Die Reaktionslösung wird 48 h gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Kieselgel, 45 × 3 cm²) zwei fluorhaltige Fraktionen eluiert, welche nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Sublimation (40 °C/10⁻³ mbar) an einen auf –25 °C temperierten Kühlfinger gereinigt werden. Man erhält aus der ersten Fraktion 1172 mg (42.9%) **2** in Form gelber Kristalle als Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 1:7 (Isomer 2: Isomer 1). Schmp. 77–78 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, –50 °C): δ = 2.17 (s, 1H; CH₂, Isomer 2), 2.21 (s, 1H; CH₂, Isomer 1), 2.58 (s, 1H; CH₂, Isomer 2), 2.99 (s, 1H; CH₂, Isomer 1); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –77.55 (d, ²J_{FF} = 84.0 Hz, 1F; CF₂, Isomer 2), –79.30 (d, ²J_{FF} = 89 Hz, 1F; CF₂, Isomer 1), –90.80 (d, ²J_{FF} = 89.5 Hz, 1F; CF₂, Isomer 1), –91.10 (d, ²J_{FF} = 84 Hz, 1F; CF₂, Isomer 2); ¹³C-[{]¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 197.7 (s; CO), 190.5 (s; CO), 142.0 (dd, ¹J_{CF} = 318, 335 Hz; CF₂), 63.9 (s; C-CF₂), 45.5 (s; CH₂); ¹³C-[{]¹⁹F}-NMR (CDCl₃): Isomer 1: δ = 197.7 (s; CO), 190.5 (s; CO), 142.0 (s; CF₂), 63.9 (s; C-CF₂), 45.6 (t, ¹J_{CH} = 167 Hz; CH₂); Isomer 2: δ = 197.8, 189.1, 143.0, 65.6, 44.0; IR (KBr): ν = 3098 w, 3074 w, 2321 w, 2093 vs (CO), 2053 vs, (CO), 2031 vs (CO), 1997 s (CO), 1666 s (CO), 1491 w, 1452 m, 1400 s, 1346 s, 1162 s, 1099 s, 1017 s, 962 w, 884 m, 827 m, 808 w, 749 w, 712 m, 668 s, 610 m, 551 s, 534 s, 500 s, 490 s, 477 m, 454 m, 440 w, 419 m, 368 w, 345 m, 302 w cm⁻¹; IR (*n*-Pentan): ν = 2094 vs (CO), 2045 vs cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 466 (1) [M⁺], 438 (15) [M⁺ – CO], 410 (70) [M⁺ – 2CO], 382 (20) [M⁺ – 3CO], 354 (17), [M⁺ – 4CO], 326 (10) [M⁺ – 5CO], 298 (100) [M⁺ – 6CO]; C,H-Analyse (%): ber. für C₁₃H₄F₄O₇Co₂ (466.03 g mol⁻¹): C 33.50, H 0.87; gef.: C 33.40, H 1.29. Aus der zweiten Fraktion konnten nach Vakuumsublimation (40 °C/10⁻³ mbar) 386 mg (0.88 mmol; 15.0%) **1** in Form gelber Kristalle als Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 5:4 isoliert werden. Schmp. 66 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.87 (s, 2H; CH₂, Isomer 1), 2.95 (s, 2H; CH₂, Isomer 2), 3.10 (s, 2H; CH₂, Isomer 2), 3.35 (s, 2H; CH₂, Isomer 1); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –82.42 (d, ²J_{FF} = 94 Hz, 2F; CF₂, Isomer 1), –84.17 (d, ²J_{FF} = 88 Hz, 2F; CF₂, Isomer 2), –86.01 (d, ²J_{FF} = 88 Hz, 2F; CF₂, Isomer 2), –91.51 (d, ²J_{FF} = 94 Hz, 2F; CF₂, Isomer 1); ¹³C-[{]¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 198.6 (s; CO), 143.1 (dd, ¹J_{CF} = 318, 349 Hz; CF₂), 142.3 (dd, ¹J_{CF} = 318, 345 Hz; CF₂), 68.9 (s; C-CF₂, Isomer 2), 65.2 (s; C-CF₂, Isomer 1), 46.2 (s; CH₂, Isomer 2), 45.1 (s; CH₂, Isomer 1); ¹³C-[{]¹⁹F}-NMR (CDCl₃): δ = 198.6 (s; CO), 143.1 (s; CF₂, Isomer 1), 142.4 (s; CF₂, Isomer 2), 68.9 (s; C-CF₂, Isomer 2), 65.2 (s; C-CF₂, Isomer 1), 46.2 (dd, ¹J_{CH} = 166 Hz; CH₂, Isomer 2), 45.7 (dd, ¹J_{CH} = 166 Hz; CH₂, Isomer 1); IR (KBr): ν = 3120 w, 2512 w, 2340 w, 2319 w, 2082 vs (CO), 2024 vs (CO),

1943 s (CO), 1464 w, 1409 w, 1387 w, 1339 s, 1232 w, 1146 s, 1053 s, 961 w, 824 m, 801 m, 757 w, 721 w, 664 m, 592 s, 540 s, 519 m, 510 m, 491 m, 475 m, 445 m, 415 m, 366 w, 317 w cm⁻¹; IR (*n*-Pentan): ν = 2097 s (CO), 2083 vs (CO), 2034 vs (CO), 2002 w cm⁻¹ (CO); MS (70 eV): m/z (%): 438 (1) [M⁺], 410 (24) [M⁺ – CO], 382 (53) [M⁺ – 2CO], 354 (7) [M⁺ – 3CO], 326 (20) [M⁺ – 4CO], 298 (21) [M⁺ – 5CO], 270 (100) [M⁺ – 6CO]; C,H-Analyse (%): ber. für C₁₂H₄F₄O₆Co₂ (438.02 g mol⁻¹): C 32.90, H 0.92; gef.: C 32.82, H 1.41. Führt man die Reaktion unter Kohlenmonoxid durch, sind die Ausbeuten an beiden Substanzen höher: 19.7% **1** und 53.5% **2**. Das Mengenverhältnis der beiden Produkte zueinander wird durch die Zugabe von Kohlenmonoxid wider Erwarten nicht zugunsten von **2** verschoben.

Hexacarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -1,1,4,4-tetrafluor-2,3-bis(difluormethylen)buta-1,4-diy)dicobalt **3**: 2.00 g (5.86 mmol) Octacarbonyldicobalt werden in etwa 60 mL absolutem *n*-Pentan gelöst. Hierzu werden in einer Glasvakuumapparatur 18.3 mmol Tetrafluorallen kondensiert. Die Reaktionslösung wird 48 h gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden die Produkte säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Kieselgel, 45 × 3 cm²) getrennt und nach der Entfernen des Lösungsmittels durch Sublimation (40 °C/10⁻³ mbar) gereinigt. Aus der ersten Fraktion erhält man 670 mg (22%) **3** in Form gelber Kristalle. Schmp. 53–54 °C; ¹⁹F-NMR ([D₈]Toluol, 20 °C): δ = –78.59 (d, ²J_{FF} = 90 Hz, 4F; CF₂), –80.47 (d, ²J_{FF} = 90 Hz, 4F; CF₂); ¹⁹F-NMR ([D₈]Toluol, –60 °C): δ = –77.34 (d, ²J_{FF} = 94 Hz, 2F; CF₂), –79.75 (²J_{FF} = 90 Hz, 2F; CF₂), –81.02 (d, 2F; CF₂), –81.25 (d, 2F; CF₂), die Kopplungskonstanten konnten wegen Signalüberlappungen nicht ermittelt werden; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 194.3 (s; CO), 136.3 (dd, ¹J_{CF} = 307, 350 Hz; CF₂), 30.9 (s; C-CF₂); IR (KBr): ν = 2126 s (CO), 2111 vs (CO), 2065 vs (CO), 1772 w, 1695 w, 1635 w, 1358 s, 1208 m, 1192 s, 1183 s, 1117 m, 974 m, 930 s, 918 m, 893 s, 774 m, 768 m, 707 m, 668 w, 649 m, 623 m, 595 m, 569 s, 534 m, 502 m, 478 m, 463 m, 420 w, 398 w, 351 w, 337 w, 281 w cm⁻¹; IR (*n*-Pentan): ν = 2121 (CO), 2108 (CO), 2067 cm⁻¹ (CO); MS (70 eV): m/z (%): 510 (4) [M⁺], 482 (29) [M⁺ – CO], 454 (34) [M⁺ – 2CO], 426 (68) [M⁺ – 3CO], 398 (29) [M⁺ – 4CO], 370 (27) [M⁺ – 5CO], 342 (100) [M⁺ – 6CO], 186 (18) [Co₃F₅⁺], 59 (24) [Co⁺]; C-Analyse (%): ber. für C₁₂F₈O₆Co₂ (509.98 g mol⁻¹): C 28.26; gef.: C 27.61. Aus der zweiten Fraktion kristallisierten nach dem Einengen der Lösung bei –30 °C 40 mg (0.05 mmol; 0.9%) **4** in Form schwarzer Kristalle. ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –78.3 (d, ²J_{FF} = 92 Hz, 1F; CF₂), –77.05 (d, ²J_{FF} = 93 Hz, 2F; Allyl-CF₂), –78.92 (d, ²J_{FF} = 92 Hz, 2F; Allyl-CF₂), –79.9 (d, ²J_{FF} = 93 Hz, 1F; CF₂); MS (70 eV): m/z (%): 758 (1) [M⁺ – CO], 730 (1) [M⁺ – 2CO], 702 (3) [M⁺ – 3CO], 673 (2), 646 [M⁺ – 5CO], 617 (1), 571 (47), 543 (47), 515 (10), 488 (8), 460 (46) [FCCo₃(CO)₉⁺], 432 (100) [FCCo₃(CO)₈⁺], 404 (34) [FCCo₃(CO)₇⁺], 376 (28) [FCCo₃(CO)₆⁺], 348 (27) [FCCo₃(CO)₅⁺] und weitere, kleinere Fragmentionen.

Decacarbonyl- μ -(η^3 : η^1 -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diy)dimangan **5**: 430 mg (1.1 mmol) Decacarbonyldimangan werden in einem Photoreaktor in absolutem *n*-Pentan gelöst. Zu der Lösung werden in einer Glasvakuumapparatur 9.2 mmol 1,1-Difluorallen kondensiert. Anschließend wird die Mischung 4 h bestrahlt. Man erhält eine orangefarbene Lösung, die einen schwach gelben Niederschlag enthält. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere Substanz, die mit dem Niederschlag zusammen säulenchromatographisch (Kieselgel, 45 × 3 cm²) gereinigt wird (*n*-Pentan/Dichlormethan, 2/1). Die Fraktion mit dem größten R_f-Wert liefert nach dem Einengen der Lösung durch Kristallisation bei –30 °C 85 mg (14%) **5** als hellgelbe Kristalle. Schmp. 110–111 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (s, 4H; CH₂); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –69.23 (d, ²J_{FF} = 66 Hz, 2F; CF₂), –77.48 (d, ²J_{FF} = 66 Hz, 2F; CF₂); ¹³C-[{]¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 209.5 (s; CO_{cis}), 207.2 (s; CO_{trans}), 150.9 (dd, ¹J_{CF} = 266, 304 Hz; CF₂), 76.3 (dd, ²J_{CF} = 46, 10 Hz; C-CF₂), 37.3 (s; CH₂); ¹³C-[{]¹⁹F}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 209.5 (s; CO_{cis}), 209.1 (s; CO_{trans}), 150.8 (s; CF₂), 76.3 (s; C-CF₂), 37.3 (t, ¹J_{CH} = 130 Hz; CH₂); IR (KBr): ν = 2968 w, 2925 w, 2873 w, 2122 m (CO), 2040 s (CO), 2003 vs (CO), 1668 m (C=C₂), 1460 w, 1262 w, 1196 w, 1155 m, 1072 w, 906 m, 805 w, 747 w, 646 s, 582 w, 527 w, 458 w, 438 w, 408 w, 325 w cm⁻¹; IR (*n*-Pentan): ν = 2122 m (CO), 2030 vs (CO), 1999 m cm⁻¹ (CO); MS (70 eV): m/z (%): 402 (5) [M⁺ – 5CO], 346 (3) [M⁺ – 7CO], 318 (4) [M⁺ – 8CO], 290 (34) [M⁺ – 9CO], 262 (100) [M⁺ – 10CO], C,H-Analyse (%): ber. für C₁₆H₄F₄O₁₀Mn₂ (542.07 g mol⁻¹): C 35.45, H 0.74; gef.: C 35.16, H 1.32.

Eingegangen am 26. Januar 2001 [Z 16514]

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1986; C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1992; J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.
- [2] G. Paprott, S. Lehmann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 727; G. Paprott, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4060.
- [3] O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895.
- [4] T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241; J. Burdenicu, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- [5] D. Lentz, S. Willemse, *Organometallics* **1999**, *18*, 3962.
- [6] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [7] C. G. Kreiter, M. L. Leyendecker, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 35.
- [8] J. Sóvágó, M. G. Newton, E. A. Mushina, F. Ungváry, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9589.
- [9] W. W. Schmiegel, *ACS Monogr.* **1995**, *187*, 1101–1118, zit. Lit.; B. Amaduri, B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 53; *Modern Fluoropolymers* (Hrsg.: J. Scheirs), Wiley, New York, 1997; G. Hougham, K. Johns, P. E. Cassidy, T. Davidson, *Fluoropolymers: Synthesis and Properties*, Plenum, New York, 1999.
- [10] B. E. Smart, *ACS Monogr.* **1995**, *187*, 979–1010, zit. Lit.
- [11] T. L. Jacobs, R. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 606.
- [12] Kristallstrukturanalysen: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELX97^[14]). **1a**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.6750(10)$, $b = 6.886(2)$, $c = 8.514(2)$ Å, $\alpha = 92.77(2)$, $\beta = 101.55(2)$, $\gamma = 100.05(2)$ °, $V = 376.12(15)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.934$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 2593 gemessene, 2193 kristallographisch unabhängige und 1955 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.276$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0228$, $wR(F^2) = 0.0629$ (alle Daten), 117 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **1b**: tetragonal, Raumgruppe $P4_32_12$, $a = 6.3056(9)$, $c = 36.614(8)$ Å, $V = 1455.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.998$ Mg m⁻³, $T = 20$ K, 7333 gemessene, 3579 kristallographisch unabhängige und 2890 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Ag}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.56087$ Å, $\theta_{\text{max}} = 56.2$ °, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.223$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0756$, $wR(F^2) = 0.1708$ (alle Daten), 109 Parameter, anisotrope thermische Parameter, keine H-Atomlagen. **2**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 12.648(4)$, $b = 10.679(3)$, $c = 12.697(3)$ Å, $\beta = 102.84(2)$ °, $V = 1672.1(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.851$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 4179 gemessene, 3644 kristallographisch unabhängige und 2609 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 27$ °, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 2.059$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0422$, $wR(F^2) = 0.1155$ (alle Daten), 251 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **3**: orthorhombisch, Raumgruppe $Pcan$, $a = 11.3290(13)$, $b = 12.7359(10)$, $c = 34.826(3)$ Å, $\alpha = 92.77(2)$, $\beta = 101.55(2)$, $\gamma = 100.05(2)$ °, $V = 5024.8(8)$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.022$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 11502 gemessene, 7328 kristallographisch unabhängige und 3227 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.093$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0411$, $wR(F^2) = 0.0992$ (alle Daten), 379 Parameter, anisotrope thermische Parameter. **4**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.0018(12)$, $b = 11.6060(18)$, $c = 13.7106(18)$ Å, $\alpha = 75.120(11)$, $\beta = 86.160(11)$, $\gamma = 76.020(12)$ °, $V = 1194.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.108$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 4797 gemessene, 4214 kristallographisch unabhängige und 3397 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 25$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.838$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0243$, $wR(F^2) = 0.0657$ (alle Daten), 361 Parameter, anisotrope thermische Parameter. **5**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.1860(6)$, $b = 6.9912(7)$, $c = 12.3635(12)$ Å, $\alpha = 84.686(2)$, $\beta = 78.684(2)$, $\gamma = 68.044(2)$ °, $V = 486.16(8)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.852$ Mg m⁻³, $T = 133$ K, 5719 gemessene, 2771 kristallographisch unabhängige und 2771 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (SADABS)^[16] ($\mu = 1.390$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0320$, $wR(F^2) = 0.0785$ (alle Daten), 153 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-156869 bis -156874 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 261; K. Bartl, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 331; D. Seyerth, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 98; K. D. W. Kemmitt, D. K. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 162–177.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, 1998.
- [15] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351. PLATON/PLUTON: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34; A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande, 1998.
- [16] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33; SADABS, Bruker AXS, 1998.
- [17] ORTEP3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Synthese von (α -Silylalkyl)magnesiumverbindungen aus $\text{R}_3\text{SiCHBr}_2$ und einem Trialkylmagnesat**

Junichi Kondo, Atsushi Inoue, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima*

Eine wichtige Methode zur stereoselektiven Synthese von Alkenen ist die Peterson-Olefinierung, bei der (α -Silylalkyl)-metallverbindungen verwendet werden.^[1] Deshalb sind diese als Reagentien in der organischen Synthese von großer Bedeutung.^[2] Die Methoden zur Herstellung von (α -Silylalkyl)-metallverbindungen basieren in der Regel entweder auf einer Deprotonierung,^[3] dem Halogen-Metall-Austausch mit Lithium oder Magnesium oder metallorganischen Verbindungen (BuLi oder RMgHal)^[4] oder der Addition einer metallorganischen Verbindung an Vinylsilane.^[5] Die letztgenannte Methode ist die effizienteste, da bei der Deprotonierung starke Basen wie tBuLi eingesetzt werden müssen, Alkylsilane ohne eine aktivierende Gruppe wie die Carbonylgruppe nicht effektiv deprotoniert werden können und die für die Halogen-Metall-Austauschreaktionen erforderlichen α -Halogenalkylsilane nicht einfach zugänglich sind.

Da sich bekanntlich Metallcarbenoide mithilfe von Alkyl-metallverbindungen alkylieren lassen,^[6] sollten (α -Silylalkyl)-metallverbindungen durch Alkylierung von silylsubstituierten

[*] Prof. Dr. K. Oshima, J. Kondo, A. Inoue, Dr. H. Shinokubo
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-4863
E-mail: oshima@fm1.kuic.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Bildung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie gefördert (Förder-Nr. 09450341 und 10208208). A.I. dankt für ein JSPS Research Fellowship for Young Scientists.