

Bestimmung der Aktivierungsenergie durch Kombination von Photoionisierung mit Reaktivitätsassays: Keto/Enol-Umlagerung des Radikalkations von Acetamid**

Detlef Schröder,* Jessica Loos, Roland Thissen,
Odile Dutuit, Philippe Mourgues, Henri-
Edouard Audier, Chava Lifshitz und Helmut Schwarz

Professor Petr Čársky zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Keto/Enol-Umlagerung wird generell als einfacher Prozess angesehen. Die rasche Äquilibrierung von Keto- und Enol-Tautomeren in Lösung erfolgt durch Protonenkatalyse, in aprotischen Lösungsmitteln ist die Tautomerisierung von freien Enolen deshalb erheblich verlangsamt.^[1] In der Gasphase wird die Keto/Enol-Umlagerung bei moderaten Temperaturen praktisch vollständig unterdrückt, da die Aktivierungsbarriere des intramolekularen 1,3-H-Transfers in der Größenordnung von 2 eV liegt,^[2] wobei für einfache, nicht-konjugierte Systeme die Keto-Formen thermochemisch stabiler sind (Tabelle 1).^[3, 4]

Drei Aspekte sind bezüglich der Ionisierung von Carbonylverbindungen in die entsprechenden Kationradikale zu vermerken.^[5] Zunächst liegen die Ionisierungsenergien (IE) der Keto-Formen deutlich über denen der Enole, was auch mit

Tabelle 1. Relative Stabilitäten (in eV)^[a] neutraler und kationischer Keto- und Enol-Tautomere.^[b]

	Neutralteilchen	Kationradikal
Acetaldehyd	0.42	-0.66
Aceton	0.43	-0.60
Essigsäure	1.20 ^[c]	-0.89
Acetamid	1.07	-0.82 ^[d]
Methylacetat	1.18 ^[c]	-1.08

[a] $\Delta_f H^\circ(\text{Enol}) - \Delta_f H^\circ(\text{Keto})$. [b] Aus Lit. [6], sofern nicht anders vermerkt. [c] Mit der G2-Methode berechneter Wert aus Lit. [4]; siehe auch Lit. [3]. [d] Mit der G2-Methode berechneter Wert aus Lit. [10].

[*] Dr. D. Schröder, Dipl.-Chem. J. Loos, Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de

Dr. R. Thissen, Dr. O. Dutuit
Laboratoire de Chimie Physique, Bât. 350
Université Paris-Sud
91405 Orsay (Frankreich)

Dr. P. Mourgues, Dr. H.-E. Audier
Laboratoire des Mécanismes Réactionnels - DCMR
Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

Prof. Dr. C. Lifshitz
Department of Physical Chemistry
Hebrew University, Givat Ram
Jerusalem 91904 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin unterstützt. Dem technischen Personal von LURE, Orsay, danken wir für bereitwillige Hilfe bei den Synchrotronexperimenten. D.S. dankt dem Laboratoire de Chimie Physique der Université Paris Sud für eine Gastprofessur.

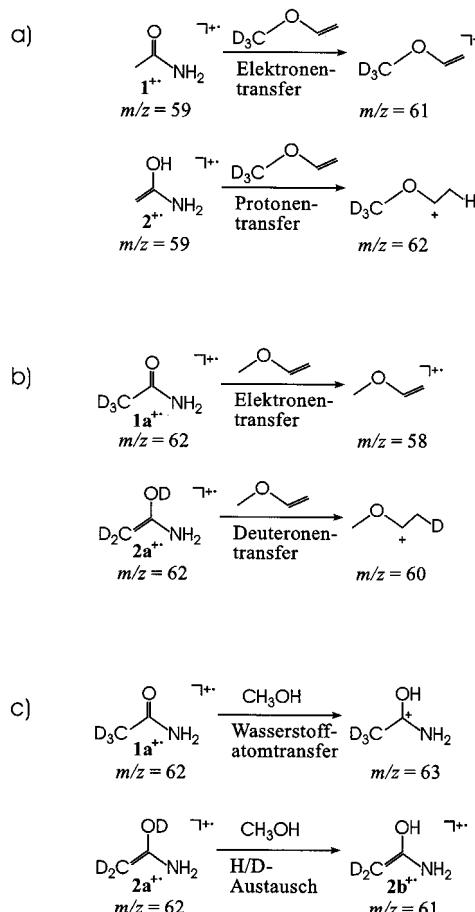
der „chemischen Intuition“ übereinstimmt. Die Ionisierung der elektronenreichen C-C-Doppelbindung eines Enols ist wesentlich einfacher als die der starken, polarisierten C-O-Doppelbindung der Keto-Form. Daher kehren sich die relativen Stabilitäten von Keto- und Enol-Form bei der Ionisierung in der Regel um (Tabelle 1). Auch die signifikante Schwächung der α -C-C-Bindung lässt sich auf die höhere IE der Keto-Form zurückführen. So sinkt im Falle des Acetons die Bindungsdissoziationsenergie von $D_{298}(\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_3) = 3.50$ eV im Neutralmolekül auf $D_{298}(\text{CH}_3\text{CO}^+-\text{CH}_3) = 0.82$ eV im Kationradikal ab.^[6] Schließlich ist zu vermerken, dass trotz der in Kationen generell stark begünstigten Wasserstoffverschiebungen^[7] die Aktivierungsbarrieren des intramolekularen 1,3-H-Transfers ionisierter Keto/Enol-Paare beträchtlich und häufig denen der korrespondierenden Neutralteilchen vergleichbar bleiben.^[8, 9] Aus diesen Betrachtungen folgt, dass die unimolekulare Umlagerung einer ionisierten Carbonylverbindung in das stabilere Enol-Tautomer faktisch unmöglich sein kann, da die α -Spaltung einsetzt, bevor die Aktivierungsbarriere der 1,3-H-Wanderung überschritten werden kann.

Überraschenderweise fanden wir kürzlich jedoch deutliche Hinweise darauf, dass im ionisierten Acetamid **1⁺** eine unimolekulare Keto/Enol-Umlagerung abläuft.^[10] Dabei wurden mit Hilfe der Ionen-Cyclotron-Resonanz(ICR)-Massenspektrometrie die Reaktionen von massenselektiertem **1⁺** mit einer Reihe neutraler Reagenzien untersucht, die spezifisch im Hinblick auf die Ionenstruktur sind („Reaktivitätsassay“). Diese Experimente belegen für die Elektronenionisierung (EI) von neutralem Acetamid die Bildung einer ca. 1:2 Mischung von **1⁺** und der Enol-Form **2⁺**. In Anbetracht der obigen Ausführungen könnte daraus geschlossen werden, dass im Vergleich zu anderen Carbonylverbindungen die Keto/Enol-Umlagerung **1⁺ ⇌ 2⁺** besonders leicht erfolgt, was durch Berechnungen mit der G2-Methode bestätigt wurde.^[10] Die Experimente selbst beinhalten jedoch einige Unwägbarkeiten: 1) Bei Erzeugung der Ionen durch EI (20–70 eV) ist die innere Energie schlecht definiert, 2) eine Tautomerisierung über rasche bimolekulare Reaktionen während oder kurz nach der Ionisierung ist nicht auszuschließen,^[11–13] 3) die im Reaktivitätsassay eingesetzten Reagenzien können selber die Umlagerung von **1⁺** in das stabilere Enol-Kation **2⁺** induzieren und so die Interpretation der ICR-Experimente erschweren.

Wir fragten uns, wie die Aktivierungsbarriere der Reaktion **1⁺ → 2⁺** in direkterer Weise bestimmt werden könnte. Offensichtlich erforderlich sind: 1) ein Ionisierungsverfahren, das eine bessere Kontrolle der inneren Energie der erzeugten Kationradikale zulässt, 2) eine gewisse Zeitspanne, in der die unimolekulare Umlagerung **1⁺ → 2⁺** ablaufen kann, und 3) ein spezifischer Indikator für die Gegenwart von **2⁺** selbst bei einem Überschuss von **1⁺**. Eine experimentelle Lösung dieser Fragestellung konnte durch Kombination von Photoionisierung durch Synchrotronstrahlung mit einem Reaktivitätsassay unter Verwendung der Tandem-Massenspektrometrie erreicht werden. Ionisierung von neutralem Acetamid mit Photonen variabler Energien gestattet eine Kontrolle der inneren Energie des anfänglich gebildeten **1⁺**, dessen Massenselektion stellt genügend Zeit für das Ablaufen der

Umlagerung $\mathbf{1}^{\cdot+} \rightarrow \mathbf{2}^{\cdot+}$ zur Verfügung (ca. 60 μ s) und schließlich können geeignete Ion/Molekül-Reaktionen zur Bildung Enol-spezifischer Produkt-Ionen genutzt werden. Der letzte Punkt bedingt erheblichen Aufwand, da $\mathbf{2}^{\cdot+}$ im Vergleich zu $\mathbf{1}^{\cdot+}$ das stabilere Isomer ist, sodass viele Neutralmoleküle spezifisch mit $\mathbf{1}^{\cdot+}$ reagieren, aber nur wenige Enol-spezifische Prozesse gefunden werden konnten. Nach dem Studium etlicher Substrate in ICR-Experimenten^[14] stellten sich Methylvinylether (MVE) und Methanol als attraktive Kandidaten für entsprechende Photoionisierungsexperimente heraus, sofern adäquate Markierungen zur Unterdrückung isobarer Überlappungen genutzt werden.

Im Folgenden beschränken wir uns auf die wesentlichen Produkte der letztlich untersuchten Reaktionen, insbesondere jene, die als Enol-spezifisch angesehen werden können. In der Ion/Molekül-Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit MVE überwiegt Elektronentransfer unter Bildung von MVE $^{+}$, während das Enol $\mathbf{2}^{\cdot+}$ unter Protonentransfer zu [MVE+H] $^{+}$ führt (Schema 1 a).^[15] Da die Massenaufklärung der im Photoionisierungsexperiment eingesetzten Quadrupol-Analysatoren begrenzt ist, wurde der deuterierte Ether CD₃OCH=CH₂ ([D₃]MVE) eingesetzt, um eine Überlappung des Enol-spezifischen Produkts [MVE+H] $^{+}$ mit $\mathbf{1}^{\cdot+}$ bzw. $\mathbf{2}^{\cdot+}$ zu vermeiden (jeweils $m/z = 59$). Für die deuterierten Vorläuferionen $\mathbf{1a}^{+}$ bzw. $\mathbf{2a}^{+}$ können die entsprechenden Produkte der Keto-Form (Elektronentransfer) und des Enols (Deuteronentransfer) mit



Schema 1. Unterschiede in den Reaktionen der Keto- $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und der Enol-Form $\mathbf{2}^{\cdot+}$ von Acetamid bzw. der deuterierten Verbindungen $\mathbf{1a}^{+}$ und $\mathbf{2a}^{+}$ mit [D₃]MVE (a), MVE (b) und Methanol (c).

unmarkiertem MVE unterschieden werden (Schema 1 b). Bei Verwendung von Methanol als neutralem Reagens bewirkt die Keto-Form $\mathbf{1a}^{+}$ die Abstraktion eines H-Atoms unter Bildung von protoniertem Acetamid [1a+H] $^{+}$, während das Enol $\mathbf{2a}^{+}$ diese Reaktion nicht eingehen kann, aber über einfache H/D-Austausch zum Enol-spezifischen Produkt $\mathbf{2b}^{+}$ führt (Schema 1 c).

Auf diesen Überlegungen aufbauend wurden folgende Experimente^[16] zur Untersuchung der unimolekularen Keto/Enol-Umlagerung $\mathbf{1}^{\cdot+} \rightleftharpoons \mathbf{2}^{\cdot+}$ durchgeführt. In der Ionenquelle wird neutrales Acetamid durch Synchrotronstrahlung photoionisiert, das Molekülion mit einem ersten Quadrupol Q1 selektiert und anschließend in einem Octopol bei einer Stoßenergie von 0.25 ± 0.15 eV mit dem neutralen Reagens umgesetzt, während ein zweiter Quadrupol Q2 auf die Masse des Enol-spezifischen Produkts fixiert ist. Für alle drei untersuchten Reaktionen (Schema 1) setzt die „Enol-Reaktivität“ bei Photonenenergien von etwa 10.5 eV ein.^[18] So wurde ein Schwellenwert von 10.42 ± 0.05 eV für die Bildung des Enol-spezifischen Produkts [D₃]MVE+H] $^{+}$ ($m/z = 62$) in der Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ oder $\mathbf{2}^{\cdot+}$ ($m/z = 59$) mit deuteriertem MVE gefunden (Abbildung 1 a),^[19] 10.51 ± 0.1 eV ergibt sich

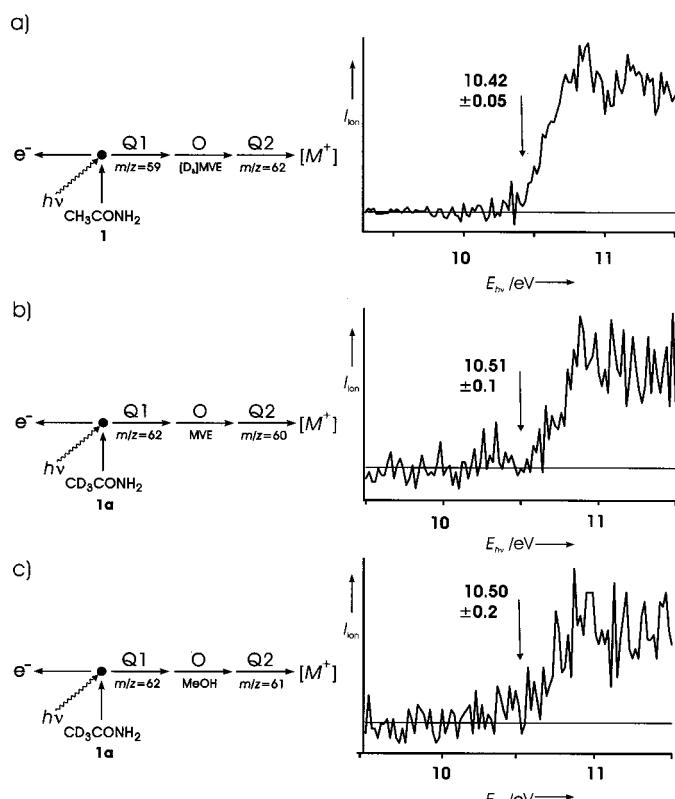


Abbildung 1. Photoionisierungsexperimente mit Acetamid mit Zeit-verzögertem Reaktivitätsassay zum Nachweis der Enolisierung des Kationradikals (die Enol-spezifischen Reaktionen sind in Schema 1 dargestellt). Ionenintensitäten (I_{ion}) als Funktion der Photonenenergie (E_{hv}) für a) das Enol-spezifische Produkt-Ion mit $m/z = 62$ aus der Reaktion von massenselektiertem $\mathbf{1}^{\cdot+}/\mathbf{2}^{\cdot+}$ ($m/z = 59$), b) das Enol-spezifische Produkt-Ion mit $m/z = 60$ aus der Reaktion von massenselektiertem $\mathbf{1a}^{+}/\mathbf{2a}^{+}$ ($m/z = 62$) mit MVE und (c) das Enol-spezifische Produkt-Ion mit $m/z = 61$ aus der Reaktion von massenselektiertem $\mathbf{1a}^{+}/\mathbf{2a}^{+}$ ($m/z = 62$) mit Methanol. Die an den vertikalen Pfeilen angegebenen Schwellenwerte sind das Mittel mehrerer Experimente.

für das Enol-spezifische Produkt ($[MVE+D]^+$, $m/z = 60$) in der Reaktion der deuterierten Ionen **1a⁺** oder **2a⁺** ($m/z = 62$) mit unmarkiertem MVE (Abbildung 1 b) und ein Wert von 10.50 ± 0.2 eV folgt für das Enol-spezifische Ion (**2b⁺**, $m/z = 61$) aus der Reaktion von **1a⁺** oder **2a⁺** ($m/z = 62$) mit Methanol (Abbildung 1 c). Weiterhin belegen Kontrollexperimente, dass durch McLafferty-Umlagerung bei der dissoziativen Photoionisierung von Valeramid^[20] gebildetes Enol **2⁺** kein derartiges Schwellenverhalten aufweist; stattdessen wird Enol-Reaktivität beobachtet, sobald das Ion in der Quelle entsteht.^[21]

Ein zentraler Aspekt und wesentlicher Vorteil der hier beschriebenen Experimente besteht darin, dass nur die Photonenenergie variiert wird, während alle anderen Parameter konstant bleiben. Demzufolge belegt die bloße Beobachtung des Schwellenverhaltens der Enol-Reaktivität in den Abbildungen 1a–c ein spezifisches, von der Energie der Photonen abhängiges Phänomen im Ionisierungsprozess. Insbesondere schließt dieses Verhalten jegliche bimolekulare katalysierte Keto/Enol-Umlagerungen aus. Während kinetische Barrieren auch in den Reaktionen mit den Neutralmolekülen im Octopol eine Rolle spielen könnten, bleibt festzuhalten, dass die Schwellenwerte der Enol-Reaktivität für zwei verschiedene Reagentien übereinstimmen und die Experimente mit dem unabhängig erzeugten Enol **2⁺** gegen das Vorliegen signifikanter Aktivierungsbarrieren sprechen. Schließlich gibt das Photoelektronenspektrum (PES) von Acetamid keinerlei Hinweise auf Zustands-spezifische Effekte im Bereich des Schwellenwerts der Enol-Reaktivität: Bei etwa 10.5 eV fällt das PES von Acetamid strukturstark ab. Basierend auf dieser Argumentationskette weisen wir die in Abbildung 1 beobachteten Schwellenwerte dem Beginn der unimolekularen Keto/Enol-Umlagerungen **1⁺ → 2⁺** und **1a⁺ → 2a⁺** zu. Die leicht erhöhten Schwellenwerte des deuterierten Ions **1a⁺** unterstützen diese Interpretation, da sie auf den kinetischen Isotopeneffekt der 1,3-H-Wanderung zurückgeführt werden können.^[10] Die Schwellenwerte der Enol-Reaktivität können daher als direktes Maß für die Aktivierungsenergie der unimolekularen Keto/Enol-Tautomerisierung von ionisiertem Acetamid betrachtet werden.

Um diese Ergebnisse mit der Energetik von Acetamid in Bezug zu bringen, wurden die Auftrittsenergien (AE) der primären Photoionen bestimmt. In exzellenter Übereinstimmung mit Literaturdaten,^[22] ergeben die Photoionen- und Photoelektronenspektren IE(**1**) = 9.68 ± 0.03 eV (9.71 ± 0.03 eV für **1a**). Bei steigender Photonenenergie verbleibt das Mutterion bis zu einer Energie von etwa 11 eV, bei der mehrere Kanäle dissoziativer Photoionisierung zugänglich werden. Zunächst bilden sich das Ammonium-Ion ($AE(NH_4^+) = 10.76 \pm 0.07$ eV) unter Verlust eines neutralen C₂HO-Radikals sowie das distonische Isomer von ionisiertem Methylamin^[23] ($AE(\cdot CH_2NH_3^+) = 10.77 \pm 0.05$ eV) nach Abspaltung von Kohlenmonoxid. Bei etwas höheren Photonenenergien setzt die α -C-C-Spaltung unter Bildung von CH₃⁺ + CONH₂⁺ ein, $AE(CONH_2^+) = 11.00 \pm 0.04$ eV. Die alternative α -Spaltung (CH₃CO⁺ + NH₂⁺) erfordert $AE(CH_3CO^+) = 11.24 \pm 0.05$ eV. Schließlich wird auch der Verlust von Ammoniak unter Bildung von ionisiertem Keten mit $AE(CH_2CO^+) = 11.13 \pm 0.07$ eV beobachtet. Es hat uns über-

rascht, für eine vergleichsweise kleine Verbindung wie Acetamid eine Situation vorzufinden, in der fünf verschiedene Fragmentierungskanäle innerhalb von weniger als 0.5 eV auftreten (Schema 2). Daher ist eine ausgeprägte Konkurrenz der einzelnen Reaktionspfade zu erwarten, die eine weitaus detailliertere Analyse des Fragmentierungsverhaltens erforderlich macht.

	1⁺		NH₄⁺ + HCCO[·]	10.76 ± 0.07
			·CH₂NH₃⁺ + CO	10.77 ± 0.05
			CONH₂⁺ + CH₃[·]	11.00 ± 0.04
			CH₂CO⁺ + NH₃	11.13 ± 0.07
			CH₃CO⁺ + NH₂	11.24 ± 0.05

Schema 2. Fünf detektierte Fragmentierungen von Acetamid.

Im gegenwärtigen Zusammenhang ist es jedoch völlig ausreichend festzustellen, dass die Schwelle der Enol-Reaktivität unterhalb der Fragmentierungsschwellen liegt. Ionierte Fragmente von **1⁺** können die Reaktivitätsassays daher nicht verfälschen. Gemeinsam mit den *IEs* der Neutralteilchen führen Schwellenwerte der Enol-Reaktivitäten demnach zu effektiven Aktivierungsbarrieren von 0.74 ± 0.06 eV für **1⁺** und 0.80 ± 0.10 eV für **1a⁺**. Im Vergleich dazu ergeben G2-Berechnungen eine etwas höhere Aktivierungsbarriere (1.16 eV),^[10] wobei zu berücksichtigen ist, dass unsere experimentellen Werte noch vorläufig sind, da insbesondere thermische Energien der Reaktanten bei der quantitativen Auswertung noch nicht berücksichtigt wurden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, dass die Kombination von Photoionisierungs-Experimenten mit Reaktivitätsassays eine neue, vielversprechende Methode für die direkte Bestimmung von Aktivierungsbarrieren bei unimolekularen Reaktionen von Ionen ist. Im Unterschied zur Femtosekundendynamik^[24] enthält diese Methode ganz bewusst eine Zeitverzögerung im μ s-Bereich, um die gewünschte Isomerisierung überhaupt ablaufen zu lassen. Grundsätzlich ist die hier vorgestellte Methode für alle in ausreichenden Intensitäten zugänglichen Ionen anwendbar, also auch solche aus dissoziativer Photoionisierung. Das beträchtliche Rauschen in Abbildung 1 weist jedoch auf Verbesserungsbedarf hinsichtlich der Empfindlichkeit hin. Im konkreten Bezug zum ionisierten Acetamid sind Koinzidenz-Messungen und parallele dynamische Modellierungen geplant, um ein detaillierteres Bild des Fragmentierungsverhaltens von **1⁺** und **2⁺** zu erhalten. Die explizite Berücksichtigung der Umlagerung und der konkurrierenden Zerfallskanäle könnte eine gute Referenz für die Bewertung moderner theoretischer Methoden mit dem Anspruch „chemischer Genauigkeit“^[25] anhand einer experimentell hergeleiteten Reaktionshyperfläche liefern.

Eingegangen am 7. März 2002 [Z 18845]

[1] C. S. Chin, B. Lee, S. Kim, J. Chun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 443.

[2] D. Lee, C. K. Kim, B.-S. Lee, I. Lee, B. C. Lee, *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 56–69, zit. Lit.

- [3] S. Sklenak, Y. Apeloig, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10359–10364.
- [4] R. E. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5562–5567.
- [5] N. Heinrich, G. Frenking, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 593–600.
- [6] „Gas Phase Ion and Neutral Thermochemistry“: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, , *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *1*, 17.
- [7] D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *213*, 101–144, zit. Lit.
- [8] a) G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 1–39; b) G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 203–255.
- [9] Zur Tautomerie im Enolat-Ion von Acetamid, siehe: M. C. Hare, S. S. Marimanikkupam, S. R. Kass, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 153–163.
- [10] P. Mourgues, J. Chamot-Rooke, H. Nedev, H.-E. Audier, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 102–104.
- [11] H.-E. Audier, D. Leblanc, P. Mourgues, T. B. McMahon, S. Hammarum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2329–2330.
- [12] T. D. Fridgen, J. M. Parnis, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *190/191*, 181–194, zit. Lit.
- [13] M. A. Trikoupis, P. C. Burgers, P. J. A. Ruttink, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 489–502.
- [14] Diese Experimente wurden von der Arbeitsgruppe von H.-E. Audier, Palaiseau, in analoger Weise wie die in Lit. [10] beschriebenen durchgeführt.
- [15] Im entsprechenden ICR-Experiment mit thermalisierten Ionen ist das Hauptprodukt der Reaktion des Enols 2^{+} mit MVE eine $C_3H_8NO_2^{+}$ -Spezies, die dem Verlust eines Methylradikals aus dem Begegnungskomplex $[2^{+}\cdot MVE]$ entspricht. Bei den in CERISES relevanten kinetischen Energien der Ionen verschwindet dieses Produkt jedoch zugunsten von $[MVE+H]^+$.
- [16] Die Experimente wurden mit der Apparatur CERISES durchgeführt, die an das Strahlrohr SA 63 der Synchrotronstrahlungsquelle Super-ACO im LURE, Orsay, montiert war. CERISES ist ein Photoionisierungs-Massenspektrometer mit einem Detektor für Schwellen-Elektronen und einem Quadrupol/Octopol/Quadrupol (QOO) Aufbau für die Manipulation und Detektion der Photokationen.^[17] In den hier beschriebenen Experimenten wurde Acetamid in der Ionenquelle von CERISES durch monochromatische Photonen ionisiert, das Molekülion mit Q1 massenselektiert, im Octopol mit einem Neutralgas zur Reaktion gebracht, wobei der Druck im mTorr-Bereich, die Stoßenergie bei 0.25 ± 0.15 eV lag, und schließlich die Enol-spezifischen Produktionen mit Q2 analysiert. Da diese Experimente mit CERISES keine Koinzidenz-Methoden anwenden, weisen die in der Quelle gebildeten Molekülionen eine Verteilung der inneren Energie (E_{int}) auf, die von $E_{int}=0$ bis $E_{int}=E_{hv}-IE(1)$ reicht, wobei E_{hv} für die Photonenenergie steht.
- [17] O. Dutuit, C. Alcaraz, D. Gerlich, P. M. Guyon, J. W. Hepburn, C. Metayer-Zeitoun, J. B. Ozanne, T. Weng, *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 177–194.
- [18] Die Schwellenwerte wurden durch Extrapolation des linearen Teils des Anstiegs auf die Basislinie bestimmt. Die im Text und in den Abbildungen angegebenen Werte sind Mittel mehrerer Messungen.
- [19] Die in Abbildung 1 a gezeigten Daten beinhalten eine Korrektur des ^{13}C -Anteils der Elektronentransfer-Reaktion der Keto-Form 1^{+} mit $[D_2]MVE$.
- [20] Siehe: J. Loos, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 105–128, zit. Lit.
- [21] Deuterierte Substrate, wie [4,4-D₂]Valeramid, wurden zur Erzeugung des [O-D]Enols eingesetzt.
- [22] Siehe: Chemistry WebBook database of NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [23] T. Drewello, N. Heinrich, W. P. M. Maas, N. M. M. Nibbering, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4810–4818.
- [24] a) F. Fernandez-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, L. Banares, F. J. Aoiz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2860–2864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2748–2752; b) S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 263–266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 257–260.
- [25] *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, (Hrsg.: J. Ciosowski), Kluwer, Dordrecht, **2001**.

Synthese von 1,1,1-Trifluorpropan aus Hexafluorpropen durch Rhodium-vermittelte C-F-Aktivierung**

Thomas Braun,* Daniel Noveski, Beate Neumann und Hans-Georg Stammler

Das Interesse an der Aktivierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen hat im zurückliegenden Jahrzehnt immer mehr zugenommen.^[1] Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der stöchiometrischen^[2] und katalytischen^[3, 4] Derivatisierung aromatischer Verbindungen durch C-F-Aktivierung.^[1] Einer der größten Fortschritte war dabei die katalytische Überführung von Hexafluorbenzol in Pentafluorbenzol unter Verwendung von $[HRh(PMe_3)_4]$ als Katalysator.^[4] Es sind allerdings nur wenige Beispiele zur Aktivierung einer C-F-Bindung an einem fluorierten Olefin in der Literatur zu finden.^[1c, 5–8] Darunter ist die Aktivierung von Hexafluorpropan mit $[H_2Ir(PPh_3)_2]_3PW_{12}O_{40}$ unter Bildung eines Propenylkomplexes.^[5b] Über die Herstellung von Organofluorverbindungen durch C-F-Aktivierung von Olefinen und nachfolgende Derivatisierungs- und Abspaltungsreaktionen in der Koordinationssphäre des Metalls ist sogar noch weniger bekannt.^[1c, 6–8] Was die „Defluorierung“ perfluorierter Olefine betrifft, berichteten Jones et al. über die Überführung von Hexafluorpropan in Propan durch Reaktion des Olefins mit sieben Äquivalenten $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrH_2]$ unter Bildung des Komplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrHC_3H_7]$, der mit Wasserstoff zu Propan reagiert.^[6] Weiterhin beschrieben Whittlesey et al. kürzlich die Umsetzung von Hexafluorpropan mit einem Rutheniumdihydridokomplex zu einem Gemisch teilweise fluorierter Olefine.^[7]

Wir berichten hier über die selektive Reaktion eines perfluorierten Olefins zu einem teilweise fluorierten Alkan, wobei die Metall-vermittelte „Hydrodefluorierung“ nur an der Doppelbindung stattfindet.^[2c] Wir zeigen, dass Hexafluorpropan selektiv und unter sehr milden Bedingungen an einem Rhodium-Zentrum unter Bildung des Propenylkomplexes **2** aktiviert werden kann (Schema 1). Durch Umsetzung von **2** mit Wasserstoff lässt sich die fluorierte Vinyl- in eine nicht-fluorierte Alkylgruppe überführen. Dabei wird 1,1,1-Trifluorpropan und der Rhodiumfluorokomplex **4** erhalten.

Versetzt man eine Lösung des Rhodiumhydridokomplexes **1** in Benzol mit Hexafluorpropan in Gegenwart von Triethylamin, so erhält man in einer spontanen und regioselektiven

[*] Dr. T. Braun, Dipl.-Chem. D. Noveski, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6026
E-mail: thomas.braun@uni-bielefeld.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR-2065/1-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Wir danken Professor G.-V. Röschenthaler für die Überlassung von Hexafluorpropan und der Firma DMC² für eine Spende von $RhCl_3$. Ein herzlicher Dank gilt Professor P. Jutzi für seine großzügige Unterstützung unserer Forschung.

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