

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



METALLVERMITTELTE PERFLUORALKYLIERUNGEN UND DIE
ELEKTROCHEMISCHE FLUORIERUNG ZU
PERFLUORALKYLVERBINDUNGEN

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades an der Fakultät für Chemie und
Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Raphael Sebastian Wirthensohn

aus Weingarten

Würzburg 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

.....

Laura & meiner Familie

Ein neugieriger Hund neigt
seinen Kopf zur Seite.

-GEO 2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2016 bis Juni 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität unter der Anleitung von Herrn PROF. DR. MAIK FINZE durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

aHF	<i>engl. anhydrous HF</i> , wasserfreier Fluorwasserstoff
Bpin	Borsäure-pinakolester-Gruppe
CuC ₂ F ₅	„ligandenfreies“ [K(DMF) ₂][(tBuO)Cu(C ₂ F ₅)]
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	<i>engl. Differential Scanning Calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
E ⁺	Elektrophil
ECF	Elektrochemische Fluorierung
EN	Elektronegativität
Eosin Y	2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[2-benzofuran-3,9'-xanthen]-1-on-Dinatriumsalz
FLP	<i>engl. Frustrated Lewis Pair</i> , frustriertes Lewispaar
FWHM	<i>engl. Full Width at Half Maximum</i> , Halbwertsbreite
HRMS	<i>engl. High Resolution Mass Spectrometry</i> , hochauflösende Massenspektrometrie
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
LB	Lewis-Base
LT-NMR	<i>engl. Low Temperature NMR</i> , NMR-Messung bei niedrigen Temperaturen
MSM	Methylsulfonylmethan
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
OTf	(auch: Triflat), F ₃ CSO ₃ -Gruppe
PET	Positronen-Emissions-Tomographie
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
R ^F	perfluorierte Alkyl-Gruppe
RT	Raumtemperatur
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
Selectfluor	(auch: F-TEDA-BF ₄) <i>N</i> -Chlormethyl- <i>N'</i> -fluortriethylen diammoniumbis(tetrafluoroborat)
SET	<i>engl. Single Electron Transfer</i> , Einelektronenübertragung
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid

Tf	(auch: Triflyl), F_3CSO_2 -Gruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid
TMPF	Tetramethylphosphoniumfluorid
TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
TREAT-HF	Triethylamin-trihydrofluorid, $Et_3N \cdot 3HF$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Pentafluorethylierung aromatischer Systeme	4
2.1	Einführung	4
2.2	Zielsetzung.....	11
2.3	Ergebnisse und Diskussion	11
2.3.1	Synthesen der Ausgangsverbindungen	12
2.3.2	Pentafluorethylierung der Anilinderivate	15
2.3.2.1	Synthesen	16
2.3.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierungen.....	21
2.3.2.3	Einkristallstrukturanalysen	27
2.3.3	Pentafluorethylierung von weiteren Aromaten.....	34
2.3.3.1	Synthesen	34
2.3.3.2	Spektroskopische Charakterisierungen.....	39
2.3.3.3	Einkristallstrukturanalysen	43
2.3.4	Weiterführende Chemie.....	46
2.3.4.1	Synthesen	46
2.3.4.2	NMR-spektroskopische Charakterisierungen.....	60
2.3.4.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	62
2.3.4.4	Einkristallstrukturanalysen	64
3	Direkte Fluorierung mittels ECF.....	72
3.1	Einführung	72
3.2	Zielsetzung.....	77
3.3	Ergebnisse und Diskussion	80
3.3.1	Elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfon	80
3.3.2	Synthese teilfluorierter Startverbindungen	83
3.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	91
3.3.4	Einkristallstrukturanalysen	94
4	Zusammenfassung.....	97
5	Summary.....	103
6	Experimenteller Teil	109
6.1	Allgemeine Anmerkungen	109
6.1.1	Arbeitstechniken	109
6.1.2	Lösemittel.....	109
6.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	109

6.1.4	GC/GC-MS-Untersuchungen.....	110
6.1.5	Infrarot- und Ramanspektroskopie	111
6.1.6	Hochauflösende Massenspektrometrie	111
6.1.7	Mikroelementaranalyse	111
6.1.8	Einkristallstrukturanalyse	111
6.1.9	Thermische Analysen.....	112
6.1.10	Säulenchromatographie	112
6.1.11	UV-VIS.....	113
6.1.12	Elektrochemische Fluorierung.....	113
6.2	Pentafluorethylierung aromatischer Systeme	114
6.2.1	Synthesen der Startmaterialien.....	114
6.2.2	Synthesen	128
6.2.3	Testreaktionen.....	153
6.3	Darstellung von Bis(trifluormethyl)sulfon mittels ECF	160
7	Einkristallstrukturanalysen	170
8	Literaturverzeichnis.....	181
9	Appendix.....	186
9.1	NMR-Spektren der Startmaterialien	186
9.2	NMR-Spektren der pentafluorethylierten Aryl-Derivate	190
9.3	NMR-Spektren der Startmaterialien für die ECF	209
9.4	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	211
10	Danksagung	216

1 Einleitung

Wie seine Stellung im Periodensystem der Elemente bereits vermuten lässt, ist Fluor ein Element, welches in vielerlei Hinsicht als extrem bezeichnet werden kann: So ist es das elektronegativste (EN = 4 auf der Pauling Skala)^[1] und, bedingt durch die hohe Oxidationsstärke, auch das reaktivste Element.^[2] Darüber hinaus ist Fluor und das durch die Umsetzung von Fluor mit Wasser entstehende Fluorwasserstoff toxisch und stark ätzend, weshalb es nicht verwundert, dass die Fluorforschung lange Zeit nur wenigen versierten Forschern mit entsprechender Ausstattung vorbehalten war. Ist Fluor jedoch erstmal in eine Verbindung eingeführt, resultieren daraus einzigartige Eigenschaften. Deshalb wurde, trotz den genannten Schwierigkeiten, die Erforschung der Eigenschaften und Verbindungen dieses Elementes vorangetrieben.

Die Anfänge der Forschung rund um das Element Fluor wurzeln im späten neunzehnten Jahrhundert. 1886 gelang Henri Moissan der Durchbruch mit der Synthese von elementarem Fluor, wofür ihm später der Nobelpreis verliehen wurde.^[3-6] Als nächster Meilenstein ist das Manhattan Projekt im Jahre 1941 zu nennen, wofür Uranhexafluorid in großen Mengen benötigt wurde.^[2, 7] Für dessen Produktion bedurfte es nicht nur große Mengen an elementarem Fluor, sondern wegen der hohen Korrosivität von ebendiesem auch neuartiger fluorhaltiger Materialien, wie beispielsweise Teflon®, die inert gegenüber Fluor und seinen Verbindungen sind.

1953 wurden in einer Studie zur Bioaktivität von Pharmazeutika die halogenierten Derivate von Hydrocortison untersucht.^[8-10] Im Detail wurde das Wasserstoffatom in der 9 α -Position durch Halogene substituiert, wobei das fluorierte Derivat in die Studie zunächst nicht miteinbezogen wurde. Erst der klare Trend der erhöhten glucocorticoiden Wirksamkeit von iodiert (10%) über bromiert (28%) zu chloriert (400%) gegenüber des Ausgangshormons Hydrocortison führte zur Synthese und Untersuchung des fluorierten Analogons (Abbildung 1.1).^[8] Dieses zeigte eine 1000% erhöhte Wirksamkeit verglichen mit Hydrocortison und ging damit nicht nur als erstes fluorhaltiges Medikament mit dem Namen Fludrocortison in die Geschichte ein, sondern markierte auch den Anfang für weitergehende Untersuchungen mit

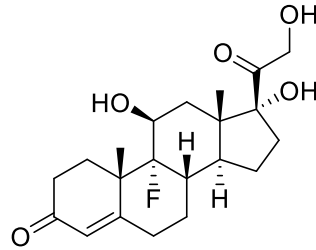


Abbildung 1.1: Das erste fluorhaltige Medikament Fludrocortison, welches in der 9 α -Position fluoriert ist.

dem Fokus auf die Vorteile fluorhaltiger Pharmazeutika und anderer anwendungsbezogener Verbindungen.

Aufgrund der hohen Elektronegativität und des guten Überlapps der 2s- und 2p-Orbitale zwischen Fluor und Kohlenstoff resultiert eine vergleichbar hohe Bindungsenergie von $116 \text{ kcal mol}^{-1}$ (vgl. C–H 98 kcal mol^{-1} , C–N 73 kcal mol^{-1} , C–Br 68 kcal mol^{-1} , C–I 57 kcal mol^{-1})^[11], was beispielsweise im Falle von Pharmazeutika die Metabolisierung des Medikaments im Körper erschwert und dadurch die Bioverfügbarkeit erhöht.^[2, 10, 12] Die hohe Elektronegativität induziert außerdem eine Polarisierung der Bindungen im Molekül, wodurch Eigenschaften wie Lipophilie oder Basizität moduliert werden können.

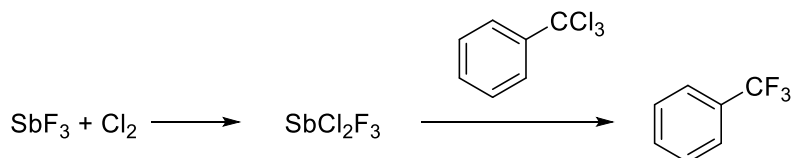
Die einzigartigen Eigenschaften fluorierter Verbindungen, die keine andere Verbindungsklasse in gleicher Form in vielen Bereichen bislang aufweist, spiegelt sich im hohen Anteil aller weltweit erhältlichen Pharmazeutika wider, in dem fluorhaltige ungefähr 20% betragen.^[13-14] Dieser Wert wird von den fluorhaltigen Agrarchemikalien mit 30% sogar noch übertroffen.^[14] Auch in der Materialwissenschaft werden viele fluorhaltige Materialien genutzt, wie beispielsweise in der Lasertechnologie,^[15] bei ionischen Flüssigkeiten^[16-17] oder als Kristalle in der nichtlinearen Optik.^[18] Diese Menge an Applikationen verdeutlicht nicht nur die industrielle Bedeutung fluorierter Verbindungen, sondern damit verbunden auch die Notwendigkeit diese synthetisch zugänglich zu machen. Anfangs war es gängige Praxis Wasserstoff- gegen Fluoratome auszutauschen und somit eine C–F-Bindung zu knüpfen, wie auch am bereits erwähnten Beispiel Fludrocortison. Dies wird als direkte Fluorierung bezeichnet. Später etablierte sich als Alternative die Einführung perfluorierter Alkylketten, wobei bis heute die Trifluormethylgruppe mit Abstand am häufigsten Anwendung findet.

Beide Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei behandelt Kapitel 2 die Einführung perfluorierter Alkylketten – genau genommen die Einführung von Pentafluor-ethylgruppen – und Kapitel 3 die direkte Fluorierung.

2 Pentafluorethylierung aromatischer Systeme

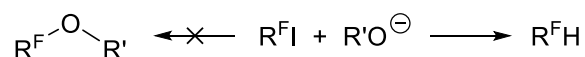
2.1 Einführung

Wird anstelle eines Fluoratoms eine perfluorierte Alkylkette in eine Verbindung eingeführt, werden deren Eigenschaften meist in ähnlicher Weise modifiziert. Über die Implementierung von Trifluormethylgruppen in der Pharmazie wurde bereits 1959 von *Yale* berichtet.^[19] Dabei erwähnte er Untersuchungen Methylgruppen oder Chloratome bei Pharmazeutika durch Trifluormethylgruppen zu ersetzen, da davon ausgegangen wurde, dass bei ähnlichen physikalischen Eigenschaften die chemische und physiologische Stabilität der Verbindungen erhöht werden könnte. Die erste bekannte Herangehensweise zur Synthese eines Trifluormethyl-substituierten aromatischen Systems wurde Ende des neunzehnten Jahrhunderts von *Swarts et al.* beschrieben, welche in Schema 2.1.1 gezeigt ist.^[20] Dreißig Jahre später wurde der Einsatz von HF anstelle von SbF_3 als Methodik patentiert. Trotz der geringen Atomökonomie und der großen Mengen halogenhaltiger Abfälle wird die *Swarts-Reaktion* aus Mangel an Alternativen bis heute industriell genutzt.^[21]



Schema 2.1.1: Bei der Swarts-Reaktion werden pentavalente Antimonkatalysatoren eingesetzt, die im Gegensatz zu analogen trivalenten Antimonverbindungen sehr Lewis sauer reagieren. Die drei Chloratome von Benzotrichlorid werden dabei sukzessive durch Fluor substituiert.

Da die Ausbildung einer C–F-Bindung im Gegensatz zu einer C–C-Bindung mit großem präparativen Aufwand verbunden war, wurde die Forschung über die Einführung von Trifluormethylgruppen weiter vorangetrieben. Synthetisch stellte anfangs die Trifluormethylierung ebenfalls eine Herausforderung dar, denn diese läuft nicht analog zu den bereits etablierten Methoden zur Alkylierung mit konventionellen Alkylgruppen ab. So führt beispielsweise eine Williamson Ethersynthese mit Perfluoriodalkanen lediglich zur Bildung des entsprechenden Hydridoperfluoralkans (Schema 2.1.2).^[2, 22]



Schema 2.1.2: Bei einer klassischen Williamson Ethersynthese wird ein Alkoxyolat mit einem Iodalkan zum entsprechenden Ether umgesetzt. Im Gegensatz dazu wird bei der Umsetzung eines Alkoxyolats mit einem Perfluoriodalkan das Iodid reduziert und das entsprechende Hydridoperfluoralkan erhalten.

Reaktionen mit Lithiumorganyle sind aufgrund der begünstigten α -F-Eliminierung schwer oder gar nicht realisierbar.^[23] Auch etablierte Übergangsmetall-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen sind aufgrund der hohen Bindungsstärke der M-CF₃-Bindung und der damit einhergehenden Problematik bei der reduktiven Eliminierung wenig geeignet.^[24-25] Die beschriebenen Reaktionen zur Trifluormethylierung über radikalische Prozesse fanden wegen schlechter Regioselektivität und unerwünschten Mehrfachalkylierungen kaum Anwendung. 1969 beschrieben *McLoughlin et al.* die erste Kupfer-vermittelte Trifluormethylierung, bei welcher iodierter Aromaten erstmals selektiv an der iodierten Position adressiert wurden.^[26] Daran knüpfen verschiedene Ansätze an, um vordefinierte oder einfach zugängliche Reagenzien für eine Trifluormethylierung oder auch länger-kettige Perfluoralkylierungen zu entwickeln. Je nach Reaktionstyp können die Reagenzien in die nachfolgend beschriebenen Kategorien eingeteilt werden.

Ist die zu übertragende Perfluoralkylgruppe an sehr elektronenarme Atome gebunden oder befindet sich in der Nähe von stark elektronenziehenden Gruppen, bekommt diese elektrophilen Charakter. Dies kommt bei Chalkogenverbindungen oder hypervalenten Iodverbindungen zum Tragen, welche in Abbildung 2.1.1 gezeigt sind.^[27-31]

Radikalische Reaktionsmechanismen wurden ebenfalls beschrieben, wobei der Anwendungsbereich wegen der hohen Reaktivität des elektrophilen Trifluormethylradikals hauptsächlich auf elektronenreiche Aromaten oder Heteroaromaten beschränkt ist.^[27, 32] Eine etwas mildere Reaktivität kann durch den Einsatz von höher verzweigten Perfluoralkylradikalen erzielt werden, wobei das Radikal kinetisch stabilisiert wird.^[33] Bis Anfang des 21. Jahrhunderts waren harsche Reaktionsbedingungen für die Generierung

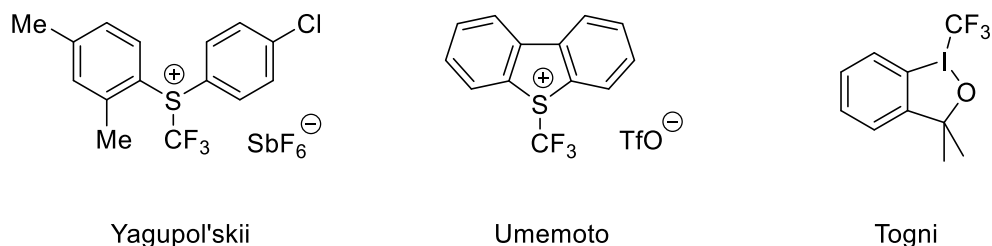


Abbildung 2.1.1: Beispiele für Reagenzien zur elektrophilen Trifluormethylierung nach Yagupol'skii,^[28] Umemoto^[29] und Togni.^[30-31]

solcher Perfluoralkylradikale notwendig, was die Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen einschränkte. Außerdem zeichneten sich diese Reaktionen durch einen geringen Grad an Regio- und Stereoselektivität aus.^[21, 34] Durch die Entwicklung neuer Methoden, wie beispielsweise durch Photokatalyse im Bereich des sichtbaren Spektrums vermittelt durch Übergangsmetalle, organische Farbstoffe oder durch den Einsatz von frustrierten Lewispaaren (FLPs) beziehungsweise Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen, wurden milde Reaktionsbedingungen und hohe Selektivitäten realisiert.^[35] Als Quelle für Perfluoralkylradikale dienen meist Perfluorchlor- oder Perfluorbromalkane^[23, 35-37] sowie Perfluoralkylsulfone oder Perfluoralkylsulfinate wie das Langlois-Reagenz (Abbildung 2.1.2).^[38]

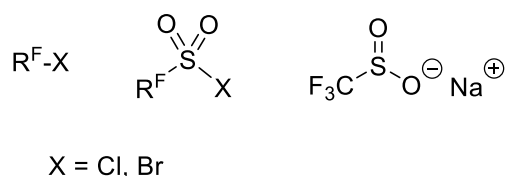
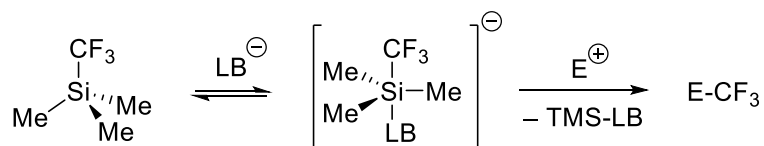


Abbildung 2.1.2: Die für eine radikale Perfluoralkylierung eingesetzten Reagenzien Perfluorchlor- und Perfluorbromalkane (links), Perfluoralkylsulfonchlorid und -bromid (mitte) sowie das Langlois-Reagenz Natriumtrifluormethylsulfinat (rechts).

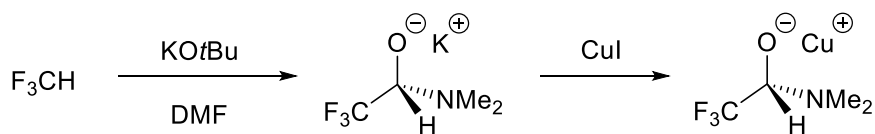
Eines der bekanntesten Reagenzien zur nukleophilen Trifluormethylierung ist das Ruppert-Prakash Reagenz Trimethyl(trifluormethyl)silan (im Folgenden als TMSCF_3 bezeichnet), welches kommerziell erhältlich ist und als gängigstes Reagenz zur Trifluormethylierung in der organischen Synthese und als Trifluormethylquelle beispielsweise in der Metallorganik

eingesetzt wird.^[33, 39-40] Wird es mit einer Lewisbase aktiviert, bildet sich ein fünffach koordinierter Komplex aus. Dieser besitzt nukleophilen Charakter und kann mit einem Elektrophil umgesetzt werden (Schema 2.1.3). Perfluoralkylmagnesium-Reagenzien sowie Perfluoralkyllithium-Reagenzien finden wegen der erwähnten α -F-Eliminierung nur begrenzt Anwendung.^[2] Während die kurzkettigen Reagenzien wie die Trifluormethylverbindungen keine synthetische Bedeutung haben, können die längerkettigen Reagenzien *in situ* bei tiefen Temperaturen erzeugt und mit einem Elektrophil abgefangen werden. Entsprechende Verbindungen mit nach dem HSAB-Prinzip weichen Metallen, wie zum Beispiel Kupfer, stabilisieren durch die erhöht kovalente Bindung das Perfluoralkylcarbanion. Jedoch zeigt beispielsweise CuCF_3 ein Gleichgewicht zwischen einerseits der Trifluormethyl-Verbindung und andererseits dem Difluorcarbenfluorid-Komplex. Dieser Umstand kann synthetisch genutzt werden, um längerkettige Perfluoralkylgruppen aufzubauen, da das Difluorcarben in die Cu-CF_3 -Bindung eines zweiten Äquivalents insertieren kann. Dies kann jedoch bei einer erwünschten Trifluormethylierungsreaktion zu synthetischen Problemen führen, da solche Nebenreaktionen zu schwer abtrennbaren Verbindungen führen.



Schema 2.1.3: Das Ruppert-Prakash-Reagenz Trimethyl(trifluormethyl)silan (TMS-CF_3) wird von einer Lewisbase aktiviert. Der dabei entstehende Komplex wird *in situ* mit einem Elektrophil (E^+) umgesetzt.

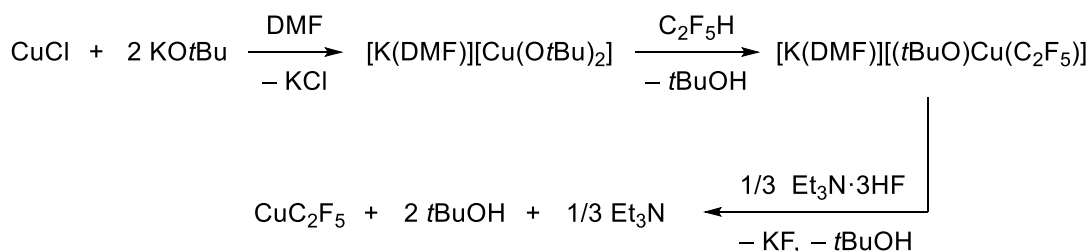
Fluoroform stellt eine einfach zugängliche Quelle für eine Trifluormethylgruppe dar. Dies ist unter anderem dadurch bedingt, dass es bei der Produktion von Teflon® in großen Mengen anfällt.^[21] Darüber hinaus ist Fluoroform im Gegensatz zu anderen vergleichbaren Synthone weder toxisch noch ozonabbauend. Nach Deprotonierung mit einer starken Base lässt sich das dabei gebildete Trifluormethylcarbanion mit DMF unter Bildung eines Halbaminolats stabilisieren (Schema 2.1.4). Die weitere Umsetzung mit Kupferiodid führt durch Ligandenaustausch zum entsprechenden Kupferhalbaminolat und schließlich zu CuCF_3 .^[41]



Schema 2.1.4: Fluoroform wird von der starken Base KOtBu deprotoniert und mit DMF als Halbaminolat stabilisiert. Durch Umsetzung mit CuI wird ein stabilisiertes Reservoir an „CuCF₃“ erhalten.

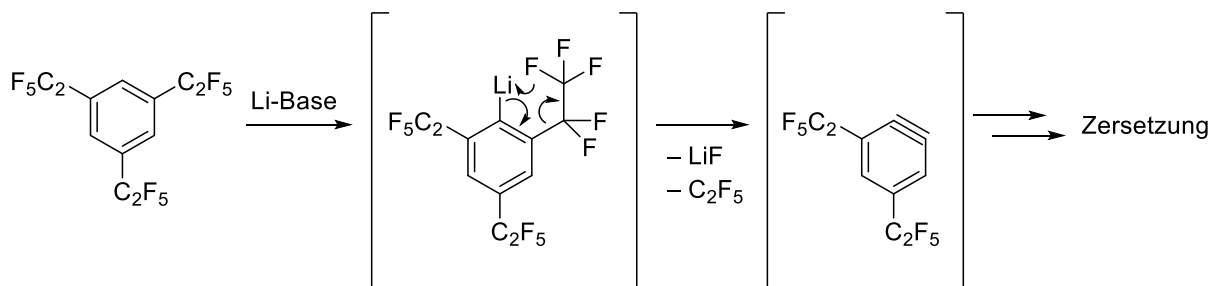
Grushin et al. berichteten 2011 von einer direkten Cuprierung von Fluoroform, bei welcher keine Darstellung der Halbaminolat-Zwischenstufe notwendig ist.^[42] Anders als bei der in Schema 2.1.4 beschriebenen Methode wird hier *in situ* das Dialkoxycuprat [K(DMF)][Cu(OtBu)₂] durch direkte Umsetzung von CuCl mit zwei Äquivalenten KOtBu generiert, welches in einer Eintopfreaktion mit Fluoroform bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Die dabei erhaltene Verbindung konnte erfolgreich für eine Trifluormethylierung eingesetzt werden. Jedoch findet als Konkurrenzreaktion stets eine *tert*-Butoxylierung statt, welche sich durch das zweite Äquivalent KOtBu bedingt. Darüber hinaus zeigt die Verbindung bei Lagerung Zersetzung zum Difluorcarben. Sowohl die *tert*-Butoxylierung als auch die Zersetzung kann durch die Zugabe von stöchiometrischen Mengen Et₃N·3HF (TREAT-HF) unterbunden werden. So wird KF und *t*BuOH eliminiert und „ligandenfreies“ CuCF₃ erhalten. Obwohl dieses Reagenz erfolgreich für Trifluormethylierungen in hohen Ausbeuten bei deaktivierten Aromaten wie Bromarene oder nach Autoxidation an Luft auch bei Arylborsäuren bereits erfolgreich eingesetzt wird,^[43] wurde es bisher nie vollständig charakterisiert. *Shen et al.* vermuten, dass es sich dabei um [(DMF)Cu(CF₃)] handelt.^[44]

Diese Methodik konnte von *Grushin et al.* 2013 erfolgreich auf die längere Pentafluorethylgruppe erweitert werden (Schema 2.1.5).^[45] Im Gegensatz zum Trifluormethyl-Reagenz zeigt das Pentafluorethyl-Reagenz eine erhöhte Stabilität und erlaubt deshalb eine Isolierung. Ferner konnte mittels Röntgenstrukturanalyse die Verbindung als [K(DMF)₂][(tBuO)Cu(C₂F₅)] identifiziert werden. Im Zuge einer Stabilisierung durch TREAT-HF wird das erhaltene CuC₂F₅ schwach von DMF, Et₃N und *t*BuOH koordiniert, weshalb es als „ligandenfreies“ CuC₂F₅ (im Folgenden allgemein als CuC₂F₅ bezeichnet) beschrieben wurde.^[46]



Schema 2.1.5: Synthese des Alkoxykomplexes $[\text{K}(\text{DMF})][\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})_2]$, welcher *in situ* mit Pentafluorethan zur Reaktion gebracht wird. Durch die Stabilisierung mit TREAT-HF wird „ligandenfreies“ CuC_2F_5 erhalten.

In unveröffentlichten Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe wurde diese Methode bereits angewandt, um eine multiple Pentafluorethylierung an aromatischen Systemen zu untersuchen. Dabei gelang es ein Benzolderivat zu isolieren, welches vier Pentafluorethyl-Gruppen trägt.^[47] Weiterführende Deprotonierungsreaktionen zeigten jedoch meist Zersetzungsreaktionen, wobei vermutlich im Zuge von LiF- sowie C_2F_4 -Eliminierung hochreaktive Arine gebildet werden (Schema 2.1.6). Diese reagieren schließlich unkontrolliert ab.



Schema 2.1.6: Nach der Umsetzung von Tris(pentafluorethyl)benzol mit Lithium-Basen wurden nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte erhalten. Die Zersetzung erfolgt vermutlich über eine reaktive Arinspezies.

Kütt *et al.* berichteten über die Synthese von Pentakis(trifluormethyl)benzol-Derivaten (Abbildung 2.1.3).^[48-49] Der bei der Trifluormethylierung in der Startverbindung bereits vorhandene Chlor-Substituent ermöglichte die Darstellung von Pentakis(trifluormethyl)anilin, welches weiterhin zum entsprechenden Diazoniumsalz umgesetzt werden konnte, mit welchem ein breites Spektrum an Folgechemie zugänglich ist.

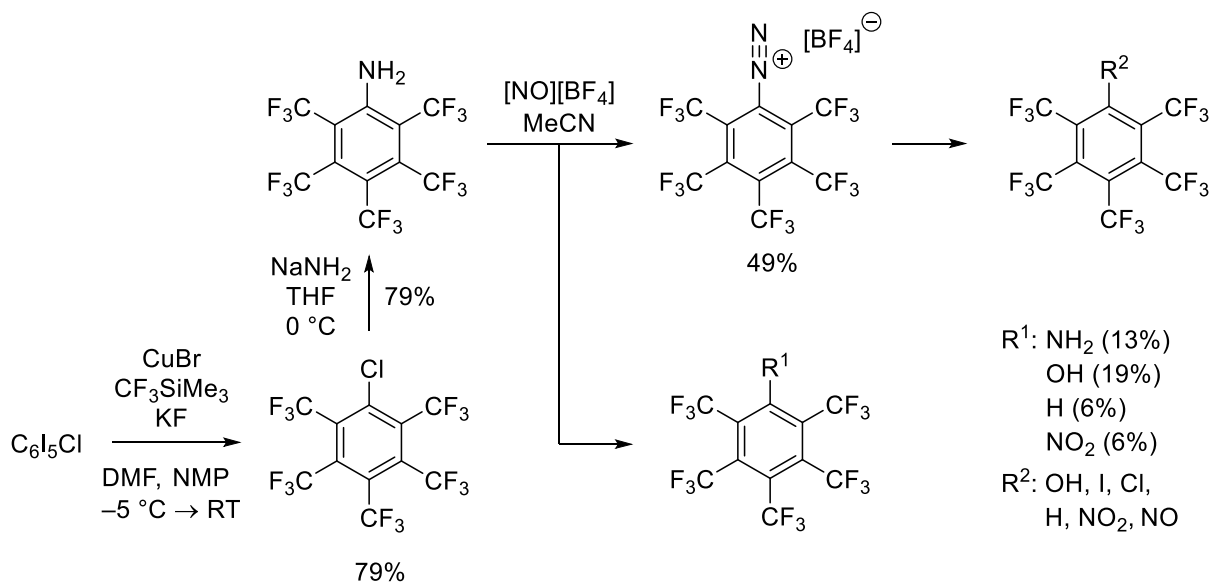


Abbildung 2.1.3: Synthese des Diazoniumsalzes und Nebenprodukte ausgehend von Pentakis(trifluormethyl)anilin, sowie durch weiterführende Umsetzung dargestellte Pentakis(trifluormethyl)benzol-Derivate.

2.2 Zielsetzung

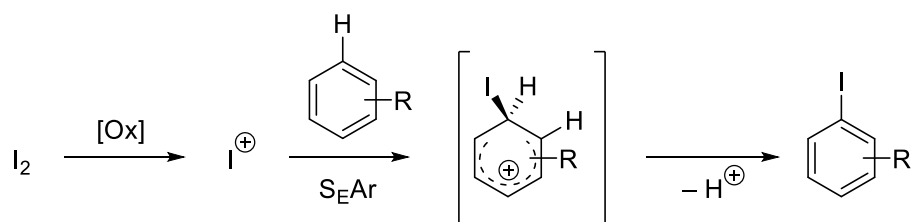
Wie einleitend bereits erwähnt, ist die Einführung von Trifluormethylgruppen in Aromaten gut untersucht. Im Vergleich dazu sind entsprechende Beispiele für längerkettige sowie mehrfache Perfluoralkylierungen in der Literatur wenig beschrieben.^[45-46] Wie in Vorarbeiten gezeigt wurde, lassen sich mit der von *Grushin et al.* beschriebenen Methode polyhalogenierte Benzolderivate pentafluorethylieren.^[47] Die weiterführende Chemie bewies sich in der Vergangenheit jedoch synthetisch äußerst anspruchsvoll und damit wenig erfolgreich. Im Rahmen dieser Arbeit wird an die Erkenntnisse der Vorarbeiten angeknüpft und anstelle einer post-synthetischen Funktionalisierung der pentafluorethylierten Aromaten der Fokus auf bereits substituierte Aromaten gelegt. Im ersten Schritt wird die Halogenierung dieser Aromaten untersucht, welche anschließend als Ausgangsverbindungen in einer Kupfervermittelten multiplen Pentafluorethylierung zur Reaktion gebracht werden. Dabei wird die Toleranz der Reaktionsbedingungen gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen untersucht und die erhaltenen Verbindungen charakterisiert. Anschließend werden erste Untersuchungen zur Folgechemie dieser Verbindungen angestellt.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei einer nukleophilen aromatischen Pentafluorethylierung spielt die Güte der Abgangsgruppe an dem aromatischen System eine entscheidende Rolle für die Reaktivität.^[33] Halogenierte Aromaten reagieren in der Reihenfolge $I > Br \gg Cl$. Mit der von *Grushin et al.* beschriebenen Methode ist eine Pentafluorethylierung von bromierten Aromaten möglich, die Verwendung von iodierten Aromaten ist auf Grundlage von einigen Aspekten jedoch von Vorteil: Durch die höhere Substratreaktivität sind bei der Umsetzung mildere Reaktionsbedingungen möglich, wodurch Konkurrenzreaktionen wie beispielsweise eine Hydrodeiodierung weniger wahrscheinlich sind. Um außerdem eine thermische Zersetzung von CuC_2F_5 zu C_2F_5H zu unterbinden sind möglichst milde Reaktionstemperaturen zu wählen.

2.3.1 Synthesen der Ausgangsverbindungen

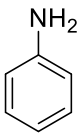
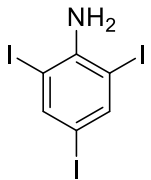

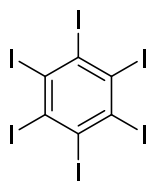
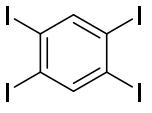
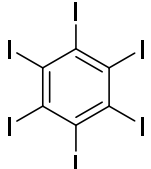
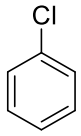
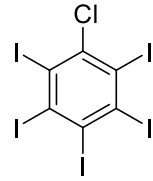
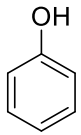
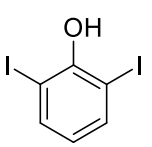
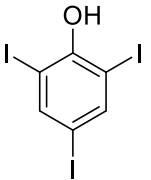
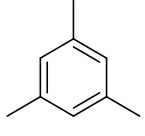
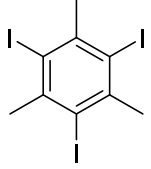
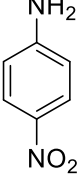
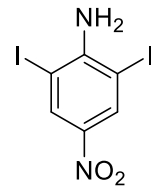
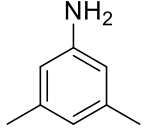
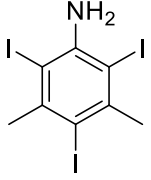
Als Ausgangsverbindungen wurde aufgrund der genannten Aspekte eine Reihe an verschiedenen funktionalisierten Iodbenzolderivaten synthetisiert. Besonderes Augenmerk galt den Anilin- und Phenolderivaten, welche durch eine vielfältige Folgechemie überzeugen und deshalb häufig in organischen Synthesen verwendet werden. Die Synthesen von sämtlichen in dieser Arbeit verwendeten Iodaromaten sind in der Literatur gut beschrieben, weshalb die Synthesen entweder analog oder in Anlehnung an die entsprechenden Vorschriften durchgeführt wurden.^[50-59] Diese Synthesen der Verbindungen **1a-j** sind in Tabelle 2.3.1 zusammengefasst. Die Halogenierungsreaktionen verlaufen nach dem Mechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) ab (Schema 2.3.1). Wird als Iodquelle elementares Iod oder Kaliumiodid eingesetzt, ist aufgrund deren mangelnder Elektrophilie ein Oxidationsmittel nötig, um es mit einem Aromaten zur Reaktion zu bringen. Dafür wurden milde Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder auch starke Oxidationsmittel wie Periodsäure oder Kaliumperoxodisulfat eingesetzt.



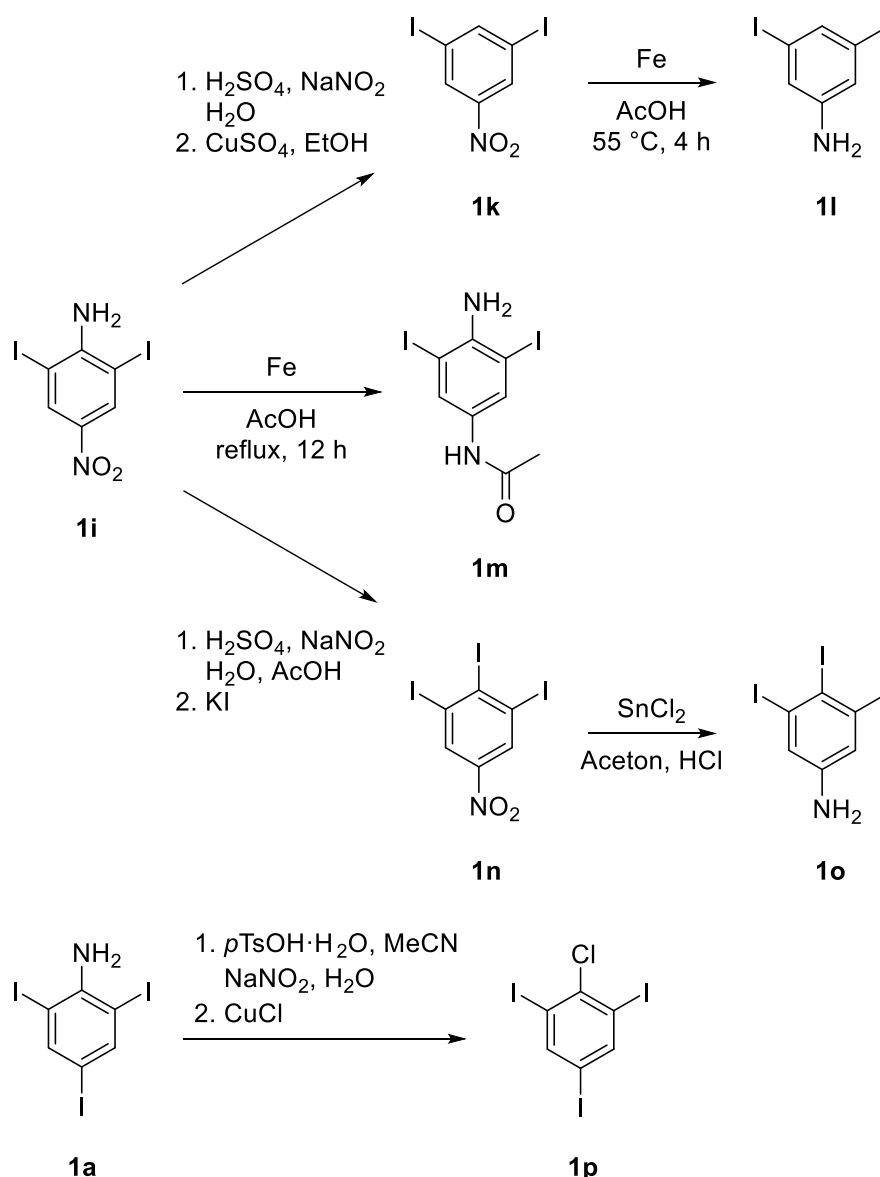
Schema 2.3.1: Schematische Darstellung einer elektrophilen aromatischen Substitution mit elementarem Iod. Die eingesetzten Arylderivate sind Tabelle 2.3.1 zu entnehmen.

Grushin et al. berichteten bereits über den höheren sterischen Anspruch der Pentafluorethyl- gegenüber der Trifluormethyl-Gruppe. Die Untersuchungen beschränken sich aber auf die Darstellung von Phosphan-Komplexen durch Umsetzung einer DMF-Lösung von $CuCF_3$ und Cu_2F_5 mit PPh_3 . Im Falle von $CuCF_3$ wurde der Phosphan-Komplex $[(Ph_3P)_3CuCF_3]$ erhalten.^[60] Bei gleicher Umsetzung mit der entsprechenden Cu_2F_5 -Lösung wurde der analoge verzerrt-tetraedrische Komplex $[(Ph_3P)_3Cu_2F_5]$ erwartet.^[46] Die Festkörperstruktur offenbarte jedoch

Tabelle 2.3.1: Zusammenfassung der durchgeführten Iodierungsreaktionen von Aryl-Derivaten, welche anschließend als Ausgangsverbindungen für Pentafluorethylierungs-Reaktionen dienen.

Startmaterial	Iodquelle	Oxidationsmittel	Additiv	Produkt
	KI ^[50-51]	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	 1a
	I ₂ ^[52]	K ₂ S ₂ O ₈	F ₃ CCOOH H ₂ SO ₄	 1b
	I ₂ ^[53]	H ₅ IO ₆	-	 1c  1d
	I ₂ ^[53]	H ₅ IO ₆	-	 1e
	I ₂ ^[54-55]	H ₂ O ₂	-	 1f  1g
	I ₂ ^[56-58]	H ₅ IO ₆	H ₂ SO ₄	 1h
	ICl ^[59]	-	-	 1i
	KI	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	 1j

die Bildung eines verzerrt trigonal planaren Kupferkomplexes mit der Konstitution $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuC}_2\text{F}_5]$. Als Ursache wurde der höhere sterische Anspruch der Pentafluorethylgruppe aufgeführt. Um weitere Untersuchungen hinsichtlich des sterischen Einflusses der Pentafluorethyl-Gruppe anzustellen, wurden Ausgangsverbindungen synthetisiert, welche in unterschiedlichen Positionen iodiert sind. Da eine sterische Abschirmung sich nachteilig auf

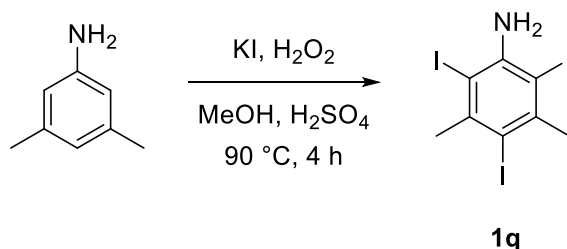


Schema 2.3.2: Funktionalisierung von 2,6-Diiod-4-nitroanilin (**1i**, oben). Die Reaktionsprodukte 3,5-Diiodanilin (**1l**) und 3,4,5-Triiodanilin (**1o**) weisen in den *ortho*-ständigen Positionen zur Amin-Gruppe keinen Substituent auf. Darüber hinaus wurde die Nitro-Gruppe reaktiv acetyliert. Die Chlorierung von 2,4,6-Triiodanilin (**1a**) zu 2-Chlor-1,3,5-triiodbenzol (**1p**) erfolgte mittels Sandmeyer-Reaktion (unten).

die weiterführende Chemie auswirken könnte wurden Anilin-Derivate dargestellt, welche in den *ortho*-Position zur Amin-Funktion unsubstituiert sind und somit das reaktive Zentrum nicht abgeschirmt ist (Schema 2.3.2). Dafür wurde das bekannte 1,2,3-Triiod-5-nitrobenzol (**1n**) zunächst in einer Sandmeyer-Reaktion synthetisiert^[61-62] und in einer Folgereaktion zu 3,4,5-Triiodanilin (**1o**) reduziert.^[63] Außerdem wurde 1,3-Diiod-5-nitrobenzol (**1k**) durch Dediazotierung dargestellt und anschließend zu 3,5-Diiodanilin (**1l**) reduziert.

Durch eine Chlorierung von 2,4,6-Triiodanilin (**1a**) zu 2-Chlor-1,3,5-Triiodbenzol (**1p**) mittels Sandmeyer-Reaktion^[51] sowie eine reduktive Acetylierung von 2,6-Diiod-4-nitroanilin (**1i**) zu *N*-(4-Amino-3,5-diiodphenyl)acetamid (**1m**)^[64] wurde das Spektrum an Ausgangsverbindungen erweitert.

Um den Einfluss von Methyl-Substituenten in *meta*-Position auf die Pentafluorethylierungs-Reaktion überprüfen zu können wurde 3,5-Dimethylanilin nach der von *Iskra et al.* beschriebenen oxidativen Halogenierung^[50] erfolgreich zu 2,4,6-Triiod-3,5-dimethylanilin (**1q**) iodiert (Schema 2.3.3).



Schema 2.3.3: Oxidative Iodierungsreaktion von 3,5-Dimethylanilin zu **1q** durch Umsetzung mit KI und H₂O₂ als Oxidationsmittel.

2.3.2 Pentafluorethylierung der Anilinderivate

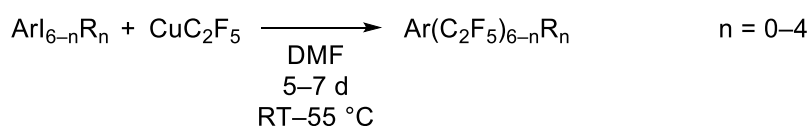
Sämtliche Reaktionen zur Pentafluorethylierung wurden mit CuC₂F₅ durchgeführt, welches nach der Methode^[45] in Schema 2.1.5 synthetisiert wurde. Falls von diesem Protokoll abgewichen wurde, sind entsprechende Stellen gekennzeichnet. Eine optimierte Syntheseroute, welche mit einer DMF-Lösung von ligandfreiem CuC₂F₅ arbeitet, wurde bereits in Vorarbeiten beschrieben.^[47] Das bei der Reaktion im Unterschuss eingesetzte CuCl wird dafür stets frisch synthetisiert,^[65] da kommerziell erhältliche Ware zu hohe Anteile an

Verunreinigungen enthält, wobei es sich vermutlich hauptsächlich um durch Oxidation bedingtes $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ handelt.

Grushin et al. berichteten über die Autoxidation von „Cu(I)CF₃“ zu einer „Cu(II)CF₃“-Spezies, wobei letztere elektrophileren Charakter besitzt.^[43] Bei der Darstellung einer DMF-Lösung von CuC_2F_5 wurde an Schliften der Reaktionsapparatur die Bildung eines schwarzen Feststoffes beobachtet, was auf eine Zersetzung des Kupferorganyls schließen lässt. Bedingt durch die Anfälligkeit der Oxidation der Cu(I)-Verbindung empfiehlt sich das Arbeiten mit Teflonringen beziehungsweise Teflonbändern anstelle von Schliffett.

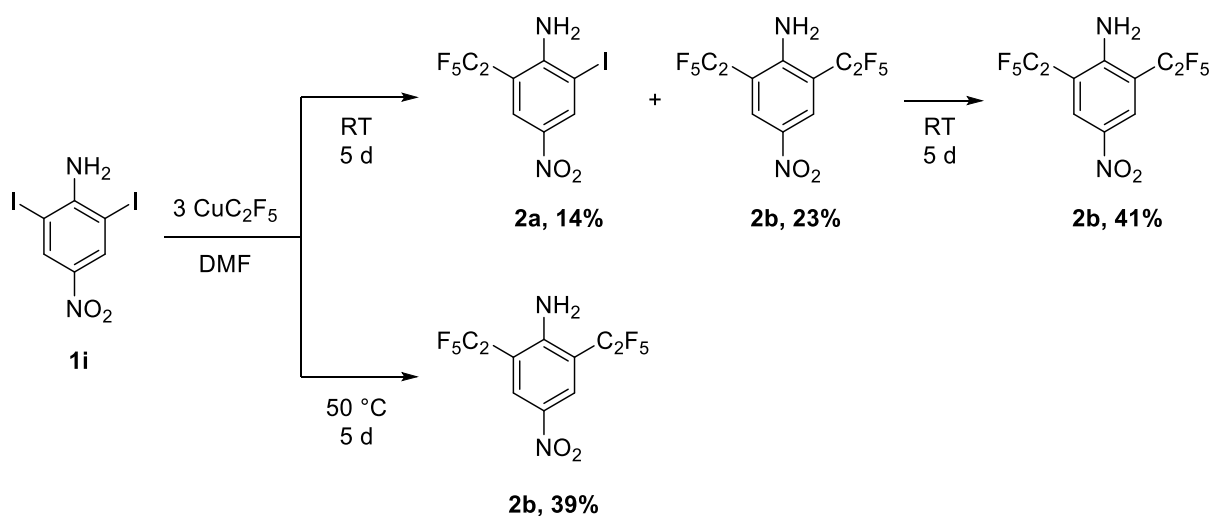
2.3.2.1 Synthesen

Die Umsetzungen der Iodaromaten mit CuC_2F_5 verlaufen allgemein nach dem Schema 2.3.4. Bei den von *Grushin et al.* durchgeführten einfachen Pentafluorethylierungen an einer Reihe von Iodaromaten wurde die vollständige Umsetzung des eingesetzten Aromaten frühestens nach 24 Stunden, spätestens jedoch nach 72 Stunden beobachtet.^[45]



Schema 2.3.4: Allgemeine Reaktionsbedingungen für eine Pentafluorethylierung mit CuC_2F_5 .

Um die Reaktionsbedingungen für eine multiple Perfluorethylierung zu ermitteln, wurde **1i** mit drei Äquivalenten CuC_2F_5 versetzt (Schema 2.3.5) und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analytik verfolgt. Erfolgt die Umsetzung bei Raumtemperatur wurde nach fünf Tagen Reaktionszeit ein Gemisch aus 2-Iod-4-nitro-6-pentafluorethylanilin (**2a**) und 4-Nitro-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2b**) im Verhältnis 2:1 detektiert. Nach weiteren fünf Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur war die Umsetzung vollständig; es wurde ausschließlich **2b** mit einer Gesamtausbeute von 41% detektiert.

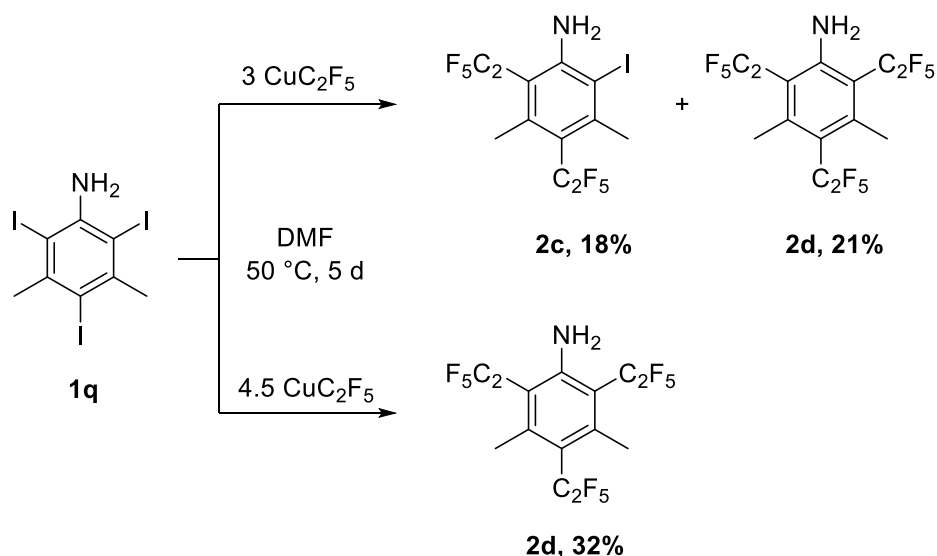


Schema 2.3.5: Die vollständige zweifache Pentafluorethylierung von **1i** mit drei Äquivalenten Cu_2F_5 war bei Raumtemperatur nach zehn Tagen (oben) und bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C bereits nach fünf Tagen (unten) abgeschlossen.

Eine parallel durchgeführte Vergleichsreaktion, bei welcher das Reaktionsgemisch von Beginn an auf 50 °C erhitzt wurde, zeigte bereits nach fünf Tagen Reaktionszeit eine vollständige Umsetzung.

Wie bereits erwähnt sind bei der Umsetzung von Bromaromaten mit Cu_2F_5 typischerweise Reaktionstemperaturen von 80 °C nötig. Eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches nach abgeschlossener Reaktion weist die Signalsätze von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ auf, was auf eine zu der Perfluoralkylierung konkurrierenden Zersetzung von Cu_2F_5 hinweist.

Bei der Umsetzung von **1q** mit drei Äquivalenten Cu_2F_5 bei 50 °C wurden nach fünf Tagen die zwei- und dreifach pentafluorethylierten Verbindungen 2-Iod-3,5-dimethyl-4,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2c**) und 3,5-Dimethyl-2,4,6-tris(pentafluorethyl)anilin (**2d**) im Verhältnis 6:7 detektiert (Schema 2.3.6). Darüber hinaus wurden im ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die charakteristischen Resonanzen für $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ detektiert, was wiederum auf eine Zersetzung von Cu_2F_5 unter thermischen Bedingungen hinweist. Eine analog durchgeführte Umsetzung mit insgesamt 4.5 Äquivalenten Cu_2F_5 (1.5 Äquivalenten Cu_2F_5 pro Iod-Substituent) wies ausschließlich das dreifach pentafluorethylierte **2d** auf.



Schema 2.3.6: Die Umsetzung von **1q** mit drei Äquivalenten CuC_2F_5 führt zu einer zwei- und dreifachen Pentafluorethylierung (oben). Wird CuC_2F_5 überstöchiometrisch eingesetzt, erfolgt bei sonst identischen Reaktionsbedingungen die vollständige, dreifache Pentafluorethylierung (unten).

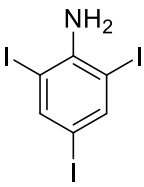
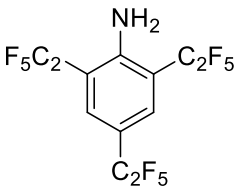
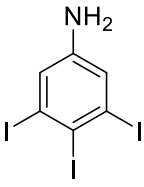
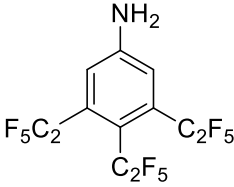
Konsequenterweise wurden für folgende Pentafluorethylierungen mindestens 1.5 Äquivalente CuC_2F_5 pro Substitution eingesetzt.

Generell ändern sich physikalische Eigenschaften einer Verbindung, je höher ihr Fluorierungsgrad ist. Dies ist durch die geringe Polarisierbarkeit von Fluor bedingt, weshalb intermolekulare Dispersionswechselwirkungen nur sehr schwach ausgeprägt sind.^[2] Darüber hinaus führt die elektronische „Härte“ von Fluor zur gegenseitigen Abstoßung der Fluoreinheiten. Die Folgen sind, im Vergleich zu nicht-fluorierten Verbindungen ähnlicher molarer Masse, tiefere Schmelz- und Siedepunkte, sowie bei niedermolekularen Verbindungen eine erhöhte Volatilität. *Grushin et al.* berichteten über den Ausbeuteverlust bei der Trifluormethylierung von $\text{PhB}(\text{OH})_2$ bedingt durch die Flüchtigkeit von dem Reaktionsprodukt PhCF_3 , weshalb sie für weitere Untersuchungen das weniger flüchtige 4- $\text{Ph-C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ verwendeten.^[43]

Bei der Umsetzung von sämtlichen Iodaromaten mit CuC_2F_5 wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analytik die vollständige Umsetzung zum entsprechenden pentafluorethylierten Aromat detektiert. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser behandelt, um überschüssiges

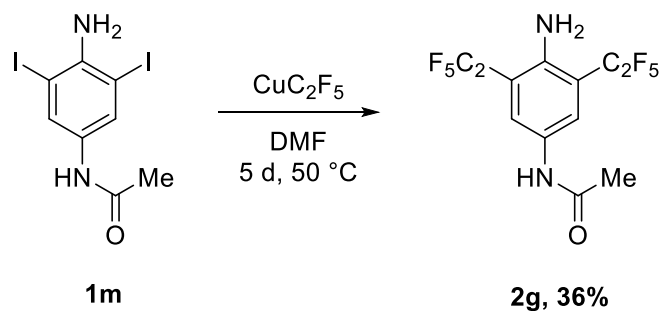
CuC₂F₅ zu neutralisieren. Für die Extraktion mit einem organischen Lösemittel wurde stets ein niedrig siedendes wie Diethylether oder Pentan gewählt. Wird ein höher siedendes Lösemittel wie Essigsäureethylester verwendet, kommt es aufgrund der beschriebenen Flüchtigkeit beim Entfernen des Lösemittels zu hohen Ausbeuteverlusten des Reaktionsproduktes. Ein außerordentlicher Vorteil der Volatilität der pentafluorethylierten Verbindungen ist, dass diese oft sublimierbar sind. Dabei konnten durch Anlegen eines statischen Vakuums nicht nur die Verluste minimiert, sondern die Produkte oft auch in kristalliner Form erhalten werden. Da die Sublimation aus einer konzentrierten Lösung erfolgte, enthielt das sublimierte Produkt geringe Mengen an Lösemittel, welches am Kühlfinger kondensierte. Deshalb wurde anschließend das sublimierte Rohprodukt aus Pentan umkristallisiert, in welchem die pentafluorethylierten Aromaten eine mäßige Löslichkeit aufweisen. War ein Aromat nicht sublimierbar, wurde dieser mittels Flüssigchromatographie isoliert. Trug der dargestellte Aromat eine basische Amin-Gruppe, wurde als stationäre Phase desaktiviertes Kieselgel, beziehungsweise bei einer flashchromatographischen Aufarbeitung eine KP-NH Säule der *Fa. Biotage* verwendet.

Tabelle 2.3.2: Reaktionsbedingungen der dreifachen Pentafluorethylierung der Anilin-Derivate unter Verwendung von CuC₂F₅.

Ausgangs- verbindung	Äquivalente CuC ₂ F ₅	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Produkt	Ausbeuten
 1a	5	50	120	 2e	32%
 1o	12.8	55	144	 2f	21%

Wie aus Tabelle 2.3.2 hervorgeht, ist für eine dreifache Pentafluorethylierung von **1a** der Einsatz von fünf Äquivalenten an CuC_2F_5 notwendig. Im Gegensatz dazu sind für die Pentafluorethylierung von **1o** sogar 12.8 Äquivalente an CuC_2F_5 nötig. Da die Amin-Funktion von Anilin stark die *ortho*- und *para*-Positionen aktiviert, wurde aus elektronischer Sicht eine höhere Reaktivität bei **1o** erwartet. Die tatsächlich niedrige Reaktivität könnte dadurch bedingt sein, dass alle zu substituierenden Positionen direkt nebeneinander liegen. Wird der Aromat zunächst teilweise pentafluorethyliert, könnten die restlichen Positionen so weniger zugänglich sein. Dies resultiert aus dem sterischen Anspruch der Pentafluorethylgruppen. Darüber hinaus stoßen sich die perfluorierten Alkylreste gegenseitig aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome ab, was zu einer weiteren Verminderung der Reaktivität führt.

Das zuvor reduktiv acetylierte **1m** wurde mit CuC_2F_5 versetzt und für fünf Tage bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt (Schema 2.3.7). Das dabei dargestellte *N*-(4-Amino3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid (**2g**) wies keine Sublimierbarkeit auf und wurde deshalb aus Methylglykol umkristallisiert. Verglichen mit der Pentafluorethylierung des Nitroanilin-Derivats **1i** (39%) wurden hier mit 36% vergleichbare Ausbeuten erzielt.



Schema 2.3.7: Nach erfolgter Acetylierung von **1i** zum Acetamid **1m** wurde mit CuC_2F_5 erfolgreich zu **2g** zweifach pentafluorethyliert.

2.3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierungen

Die in Kapitel 2.3.2 dargestellten mehrfach pentafluorethylierten Anilinderivate wurden eingehend NMR-spektroskopisch charakterisiert. In Tabelle 2.3.3 sind die charakteristischen ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopischen Resonanzen ausgewählter Atome der Verbindungen **2a–f** zusammengefasst und deren Bezeichnung in Abbildung 2.3.1 schematisch erläutert. Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe der entkoppelten $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren unter Berücksichtigung der Kopplungskonstanten. Waren chemisch und magnetisch äquivalente Pentafluorethyl-Gruppen vorhanden, war die Zuordnung durch den Vergleich der relativen Verhältnisse der Integrale der Fluorkerne möglich.

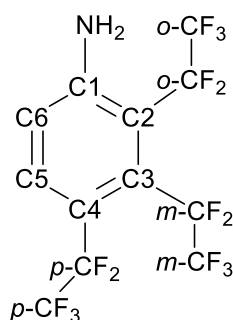
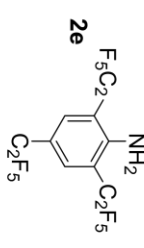
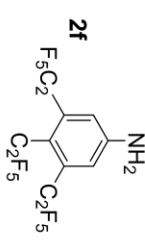
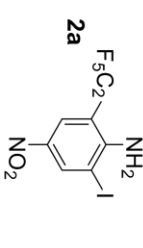
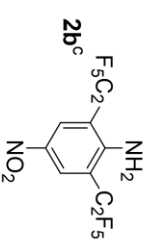
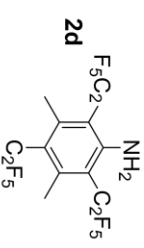
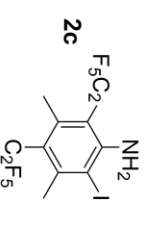


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung einer Beispielverbindung zur Definition der der Kohlenstoffatome, wie sie in Tabelle 2.3.3 bezeichnet werden.

Bei **2e** und **2f** sind in den ^{13}C -NMR-Spektren bedingt durch die C_{2v} -Symmetrie jeweils acht Signale zu detektieren, wobei sich alle Signale in einem vergleichsweise kleinen Bereich von 148.53 bis 112.74 ppm befinden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der CF_2 - und CF_3 -Kohlenstoffatome von **2e** mit den entsprechenden Resonanzen der CH_2 - und CH_3 -Einheiten in 2,4,6-Triethylanilin ($\delta(o\text{-CH}_2) = 24.41$ ppm, ($p\text{-CH}_2) = 28.21$ ppm, ($o\text{-CH}_3) = 16.06$ ppm, ($p\text{-CH}_3) = 13.17$ ppm)^[66] zeigt, dass die Signale der CF_2 -Kohlenstoffatome um bis zu 90.06 ppm und die Signale der CF_3 -Kohlenstoffatome um bis zu 105.83 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind. Dies ist auf den negativen induktiven Effekt der direkt am Kohlenstoff gebundenen Fluoratome zurückzuführen. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Pentafluorethyl-Gruppe in *ortho*-Position in **2e**

Tabelle 2.3.3: Zusammenfassung ausgewählter chemischer Verschiebungen der in Kapitel 2.3.2 pentafluorethylierten Anilinderivate **2a–f**. Äquivalente Kerne (äq.) sowie nicht vorhandene (n.v.) sind als solche deklariert.^{a,b}

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$						$\delta(^{19}\text{F})$								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	<i>o</i> -CF ₂ <i>o</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₂ <i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -CF ₂ <i>p</i> -CF ₃	<i>o</i> -CF ₂	<i>o</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₂	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -CF ₂	<i>p</i> -CF ₃
2e 	147.46	117.11	131.67	113.33	äq.	äq.	114.47 119.36	n.v. n.v.	112.74 119.00	-112.55	-84.42	n.v.	n.v.	-115.04	-85.31
2f 	148.53	118.51	132.63	118.09	äq.	äq.	n.v. n.v.	113.93 119.00	114.75 119.46	n.v.	n.v.	-92.68 ^d -109.28 ^d	-80.56	-90.13	-73.88
2a 	149.77	85.09	138.62	138.44	126.10	109.06	113.74 119.28	n.v. n.v.	n.v. n.v.	-113.30	-84.05	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
2b^c 	149.44	110.59	129.15	135.21	äq.	äq.	113.20 118.88	n.v. n.v.	n.v. n.v.	-111.18	-83.13	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
2d 	149.24	112.06	147.06	120.84	äq.	äq.	116.47 120.09	n.v. n.v.	116.44 120.11	-101.56	-82.10	n.v.	n.v.	-93.34	-78.85
2c 	148.17	98.45	146.81	118.78	142.98	109.11	115.87 120.07	n.v. n.v.	116.15 120.17	-102.38	-82.54	n.v.	n.v.	-94.76	-80.65

^a Chemische Verschiebungen in ppm. ^b Falls nicht anders angegeben: Gemessen in CDCl₃. ^c Gemessen in DMSO-*d*₆. ^d Diastereotope, geminale Fluorkerne.

unterscheiden sich nicht signifikant verglichen mit der Pentafluorethyl-Gruppe in *meta*-Position in **2f**. Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Struktur unterscheiden sich die Kopplungen und chemischen Verschiebungen der Kerne der dargestellten Anilinderivate kaum, weshalb diese im Folgenden exemplarisch anhand von **2e** erläutert werden. Mit Hilfe des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sind die Signale der Kohlenstoffatome der Pentafluorethyl-Gruppen anhand der Kopplung zu den Fluorkernen leicht zuzuordnen. Die Signale der *o*-CF₂-Kohlenstoffatome werden als Triplets von Quartetts mit Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 254.8 \text{ Hz}$ und $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 40.1 \text{ Hz}$ detektiert. Das *p*-CF₂-Kohlenstoffatom liegt als Triplets von Quartetts mit vergleichbaren Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 254.6 \text{ Hz}$ und $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.8 \text{ Hz}$ vor. Die Signale der *o*-CF₃-Kohlenstoffatome werden als Quartetts von Triplets mit Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.8 \text{ Hz}$ und $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.9 \text{ Hz}$ detektiert. Das Signal des *p*-CF₃-Kohlenstoffatoms weist analog eine Aufspaltung in Quartetts von Triplets mit Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 285.6 \text{ Hz}$ und $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 39.7 \text{ Hz}$ auf. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome der Pentafluorethyl-Gruppen ist durch die Äquivalenz der sich in *ortho*-Position befindlichen Gruppen möglich. Die jeweiligen Signale der Kohlenstoffatome der CF₂- beziehungsweise der CF₃-Gruppen weisen ein *ortho*- zu *para*-Intensitätsverhältnis von 2:1 auf. Die Kopplungen der aromatischen Kohlenstoffatome, an welche die Pentafluorethyl-Gruppen gebunden sind, zu den zwei Fluoratomen der CF₂-Gruppe sind mit ähnlichen $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 26.1 und 22.4 Hz als Triplets detektierbar. Da jeweils zwei Pentafluorethyl-Gruppen symmetrisch zu den C3- und C5-Kohlenstoffatomen vorliegen, überlagern die Kopplungen des Signals dieser aromatischen Kohlenstoffatome in *meta*-Position zu den jeweils vier Fluoratomen der CF₂-Gruppen erwartungsgemäß. Das Signal liegt als Triplets von Triplets mit vergleichbaren $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von etwa 7.5 Hz vor.

Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum sind die Kopplungen der Kohlenstoffatome zu den aromatischen Protonen detektierbar. Die größte Kopplung ist dabei bei den C–H-Kohlenstoffatomen mit einer Kopplungskonstante von $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 165.1 \text{ Hz}$ zu finden. Darüber hinaus koppeln diese Kerne mit dem zweiten Proton mit einer Kopplungskonstante von $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, sodass das Signal als Dublett von Dubletts vorliegt und dadurch die aromatischen C–H-Kohlenstoffe zweifelsfrei zugeordnet werden können. Die Entkopplung ermöglicht außerdem die

Zuordnung der Kerne im aromatischen Bereich, da im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale im selben Bereich durch die Vielzahl an Kopplungen zu den ^{19}F -Kernen überlagern.

Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie von **2e** sind im ^{19}F -NMR-Spektrum jeweils die Signale der CF_2 - und CF_3 -Gruppen der Pentafluorethyl-Gruppen in *ortho*-Position äquivalent. Im Vergleich zu den Signalen der Pentafluorethyl-Gruppe in *para*-Position weisen sie daher einen zweifachen relativen Integralwert auf. Insgesamt liegen vier Signale im Bereich von -84.42 bis -115.04 ppm vor. Die Signale der Fluoratome der CF_3 -Gruppen weisen eine chemische Verschiebung von -84.42 ppm (*ortho*) und -85.31 ppm (*para*) auf und liegen damit im typischen Bereich für CF_3 -Gruppen, welcher sich von -50 bis -90 ppm^[67] erstreckt. Die Aufspaltung dieser Signale in Triplets mit $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 2.4 Hz (*ortho*) und 1.9 Hz (*para*) ist den Kopplungen zu den vicinalen Fluoratomen der CF_2 -Gruppen zuzuordnen. Die Signale der Fluoratome der CF_2 -Gruppen liegen mit einer chemischen Verschiebung von -112.55 ppm (*ortho*) und -115.04 ppm (*para*) im erwarteten Bereich für CF_2 -Gruppen (-80 bis -140 ppm).^[67] Beide Signale koppeln mit den jeweils drei terminalen ^{19}F -Kernen der CF_3 -Gruppen. Aufgrund der zusätzlichen $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$ -Kopplung zum aromatischen Proton liegt das Signal als Multiplett vor. Die Aufspaltung in Quartetts wird erst im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die Protonenentkopplung deutlich.

Die chemische Verschiebung des Signals der aromatischen Protonen liegt im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 7.72$ ppm und ist damit verglichen mit den aromatischen Protonen in konventionellem 2,4,6-Tris(ethyl)anilin ($\delta = 6.83$ ppm) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Diese relative Verschiebung ist durch den hohen Fluorgehalt der Verbindung zu erklären, wobei der negative induktive Effekt der Fluoratome eine Entschirmung der Protonen bewirkt.

Die Anilinderivate **2b** und **2d** weisen ebenfalls C_{2v} -Symmetrie auf, weshalb auch hier die Pentafluorethyl-Einheiten chemisch und magnetisch äquivalent sind. Daher werden die Signale im Spektrum bei den gleichen chemischen Verschiebungen detektiert. Bei **2d** sind im ^{19}F -NMR-Spektrum die Signale der ^{19}F -Kerne im Vergleich zu **2e** zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Abbildung 2.3.2). Dabei sind die Signale der ^{19}F -Kerne der CF_3 -Gruppen um 2.32 ppm (*ortho*) beziehungsweise um 6.46 ppm (*para*) verschoben. Eine noch größere Verschiebung weisen die Signale der ^{19}F -Kerne der CF_2 -Gruppen auf. Diese sind

um 10.99 ppm (*ortho*), beziehungsweise um 21.70 ppm (*para*) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Diese Entschirmung könnte auf den sterischen Einfluss der benachbarten Methylgruppen in den *meta*-Positionen zurückzuführen sein, wobei die Van-der-Waals-Käfte der Methylgruppen die Elektronen der Fluorkerne in ihrer Beweglichkeit einschränken, somit die Fluorkerne eine große Suszeptibilität gegenüber dem Magnetfeld aufweisen und dadurch entschirmt sind.^[67-68] Diese Vermutung wird dadurch untermauert, dass die Pentafluorethyl-Gruppe in *para*-Position zwei benachbarte Methylgruppen aufweist und dieser Effekt dort stärker ausgeprägt ist, als bei den Pentafluorethyl-Gruppen in den *ortho*-Positionen, welche nur zu jeweils einer Methylgruppe benachbart sind. Darüber hinaus ist der Effekt innerhalb der Pentafluorethyl-Gruppen bei den CF₂-Einheiten durch den geringeren Abstand zu den Methylgruppen stärker ausgeprägt als bei den CF₃-Einheiten.

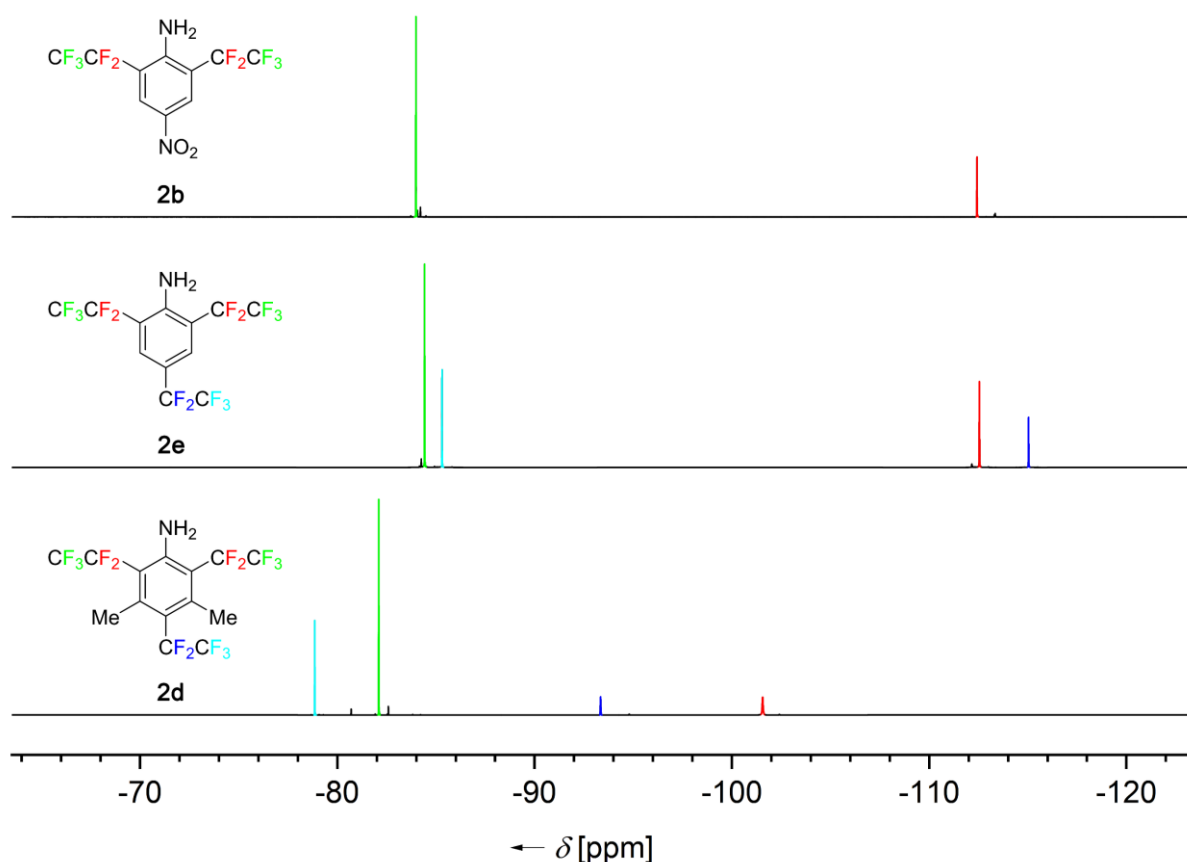


Abbildung 2.3.2: ¹⁹F-NMR-Spektren in CDCl₃ von **2b** (oben), **2e** (mittig) und **2d** (unten).

Dieselbe sterische Entschirmung kommt ebenfalls bei **2f** aufgrund der drei direkt benachbarten Pentafluorethyl-Gruppen zum Tragen. Darüber hinaus sind durch den dabei vorherrschenden sterischen Anspruch die Rotationen um die C-C-Bindungen der Pentafluorethyl-Gruppen in dem Maße unterbunden, dass die konformative Flexibilität eingeschränkt ist. Die Antivalenz der geminalen ^{19}F -Kerne der $m\text{-CF}_2$ -Gruppen zeigt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum, in welchem zwei Signale für die CF_2 -Gruppe detektiert werden (Abbildung 2.3.3).

Dadurch unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen dieser diastereotopen ^{19}F -Kerne um 16.60 ppm. Bei dem zu höheren Resonanzfrequenzen verschobenen Signal bei einer chemischen Verschiebung von -92.68 ppm handelt es sich vermutlich aufgrund der bereits

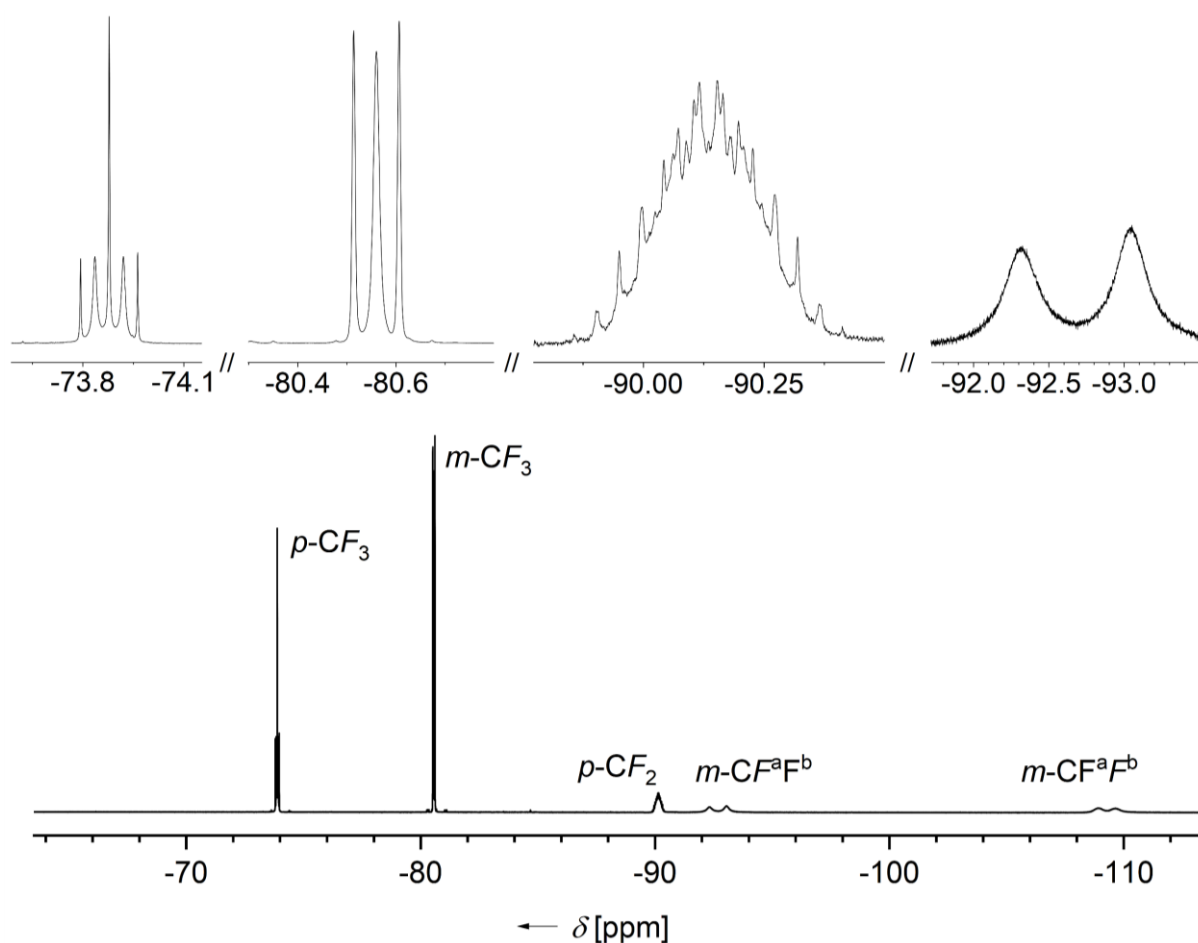


Abbildung 2.3.3: ^{19}F -NMR-Spektrum von **2f** (unten) und eine nähere Betrachtung der Kopplungsmuster ausgewählter Signale (oben).

diskutierten sterischen Entschirmung um die beiden ^{19}F -Kerne, welche die kürzeste räumliche Distanz zu der in *para*-Position befindlichen Pentafluorethyl-Gruppe aufweisen und als F^a bezeichnet sind (Abbildung 2.3.4). Beide diastereotope ^{19}F -Kerne spalten in ein breites Dublett mit einer $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von 274 Hz auf.

Die in Schema 2.3.5 und Schema 2.3.6 teilweise pentafluorethylierten Verbindungen wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum der zweifachen Pentafluorethylierung von **1j** liegen zwei Signalsätze für Pentafluorethyl-Gruppen mit gleichem Integralverhältnis vor, welche 2-Iod-3,5-dimethyl-4,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2c**) zugeordnet werden konnten und somit eine zweifache Pentafluorethylierung in den *ortho*-Positionen ausgeschlossen wurde. 2-Iod-4-nitro-6-(pentafluorethyl)anilin (**2a**) und **2c** weisen in Lösung C_s -Symmetrie auf, weshalb bei diesen Verbindungen keine magnetisch und chemisch äquivalenten Kerne vorliegen.

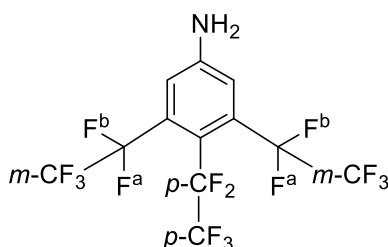


Abbildung 2.3.4: Die geminalen Fluoratome der $m\text{-CF}_2$ -Gruppe sind aufgrund der gehinderten konformativen Flexibilität diastereotop.

2.3.2.3 Einkristallstrukturanalysen

Für Festkörperstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle von **2e** und **2f** wurden durch Sublimation bei Raumtemperatur, von **2a** und **2b** durch Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten. Die Molekülstrukturen der Verbindungen im Kristall sind in Abbildung 2.3.5 gezeigt. In Tabelle 2.3.4 sind ausgewählte Bindungsparameter gegenübergestellt. Verbindung **2e** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 4$), **2a** und **2f** in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ ($Z = 4$) und **2b** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ ($Z = 4$).

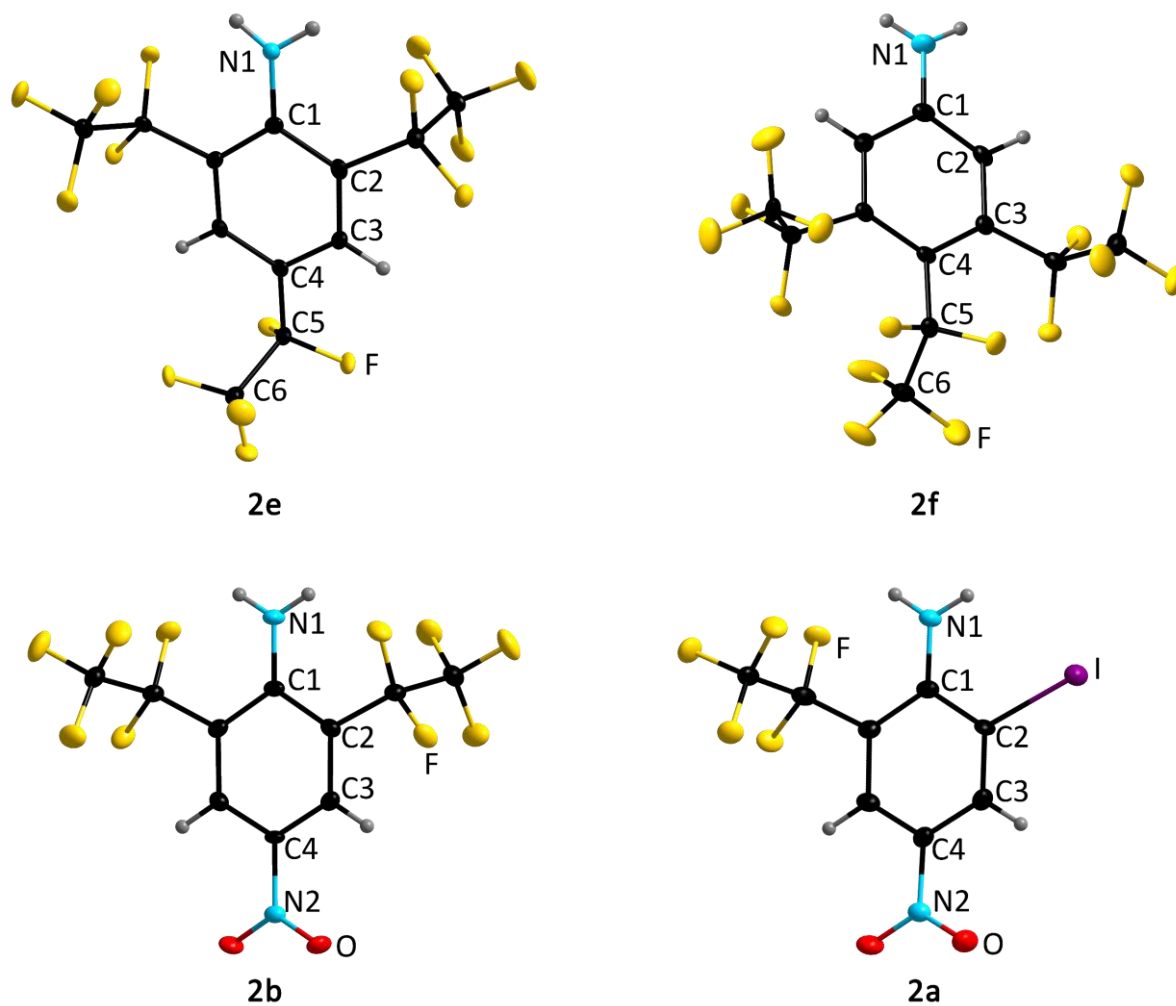


Abbildung 2.3.5: Molekülstrukturen von **2e** (oben links), **2f** (oben rechts), **2b** (unten links) und **2a** (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2.3.4: Ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel in den Molekülstrukturen von **2e**, **2f**, **2b** und **2a**. Zu Vergleichszwecken wurden die Bindungslängen von Anilin ebenfalls aufgeführt.^{a,b,c}

Verbindung	$d(\text{N1}-\text{C1})$	$d(\text{C1}-\text{C2})$	$d(\text{C2}-\text{C3})$	$\Phi(\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{C5})$	$\Phi(\text{C3}-\text{C4}-\text{C5}-\text{C6})$
2e	1.360(6)	1.417(7)	1.390(6)	177.3(4)	116.3(5)
2f	1.3569(1)	1.3915(1)	1.3832(1)	172.6875(4)	88.393(6)
2b	1.3426(2)	1.4277(2)	1.3763(2)	n.v.	n.v.
2a	1.348(12)	1.423(14)	1.375(13)	n.v.	n.v.
Anilin ^[69]	1.392(6)	1.396(6)	1.379(7)	n.v.	n.v.

^a d in Å, Φ in °. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte. ^c n.v. nicht vorhanden.

Bei den in Tabelle 2.3.4 aufgeführten Parametern der dargestellten Anilinderivate sind die N1–C1-Bindungslängen verglichen mit Anilin verkürzt, was mit den elektronenziehenden Effekten der Pentafluorethyl- und der Nitro-Gruppen zu erklären ist. Dadurch ist die Grenzstruktur **M2** (Abbildung 2.3.6) durch den mesomeren Effekt der Amino-Gruppe stärker ausgeprägt. Gleichzeitig sind die C1–C2-Bindungslängen verglichen mit Anilin verlängert. Bei **2e** weist die Pentafluorethyl-Gruppe in *para*-Position einen Torsionswinkel zur Ebene des Aromaten von $\Phi = 116.3(5)^\circ$ auf, bei **2f** ist dieser Winkel mit einem Wert von $\Phi = 88.393(6)^\circ$ fast rechtwinklig, was durch den sterischen Anspruch der benachbarten Pentafluorethyl-Gruppen in *meta*-Position bedingt ist. Durch diesen ist die C4–C5-Bindung bei **2f** zur Ebene des Aromaten außerdem um 7.3° abgewinkelt, während dieser Winkel bei **2e** lediglich um 2.7° von der Ebene des Aromaten abweicht.

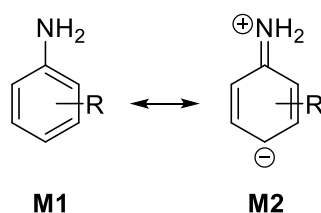
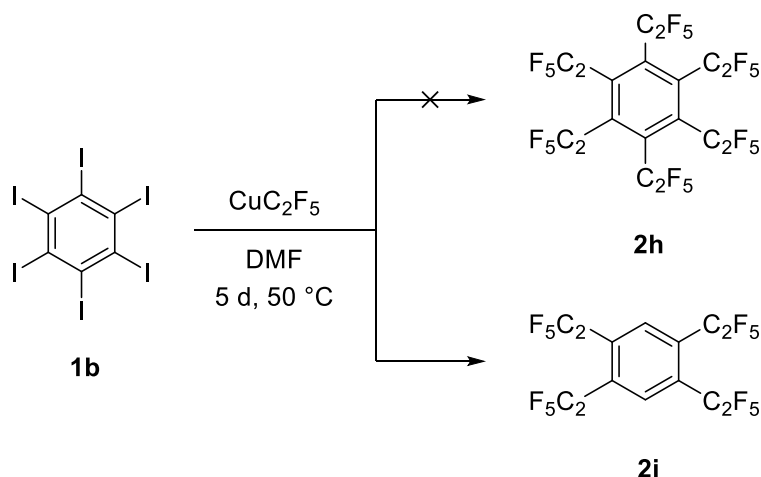


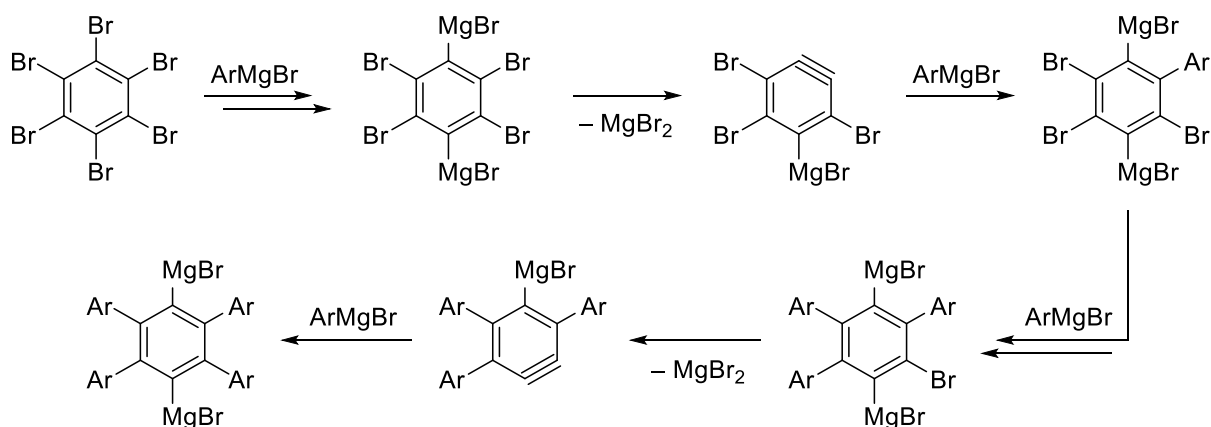
Abbildung 2.3.6: Schematische Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen von Anilin.

Um weitere Erkenntnisse hinsichtlich der sterischen Einflüsse bei einer mehrfachen Pentafluorethylierung zu erhalten, wurde die Umsetzung von Hexaiodbenzol (**1b**) mit CuC_2F_5 untersucht (Schema 2.3.8). Während der Reaktion wurde die Sublimation von farblosen Kristallen am Gefäßrand beobachtet, die mittels Röntgendiffraktometrie und NMR-Spektroskopie als 1,2,4,5-Tetrakis(pentafluorethyl)benzol (**2i**) identifiziert wurden. Dieselbe Verbindung wurde selektiv im Reaktionsgemisch nachgewiesen. In Vorarbeiten wurde bereits Hexabrombenzol mit CuC_2F_5 zur Reaktion gebracht, wobei sich selektiv 1,2,4,5-Tetrakis(pentafluorethyl)benzol bildete.^[47] Auffällig ist hierbei die Regioselektivität dieser formal zweifachen Bishydrodeiodierung. Außerdem stellt sich die Frage nach der Quelle der Hydride.



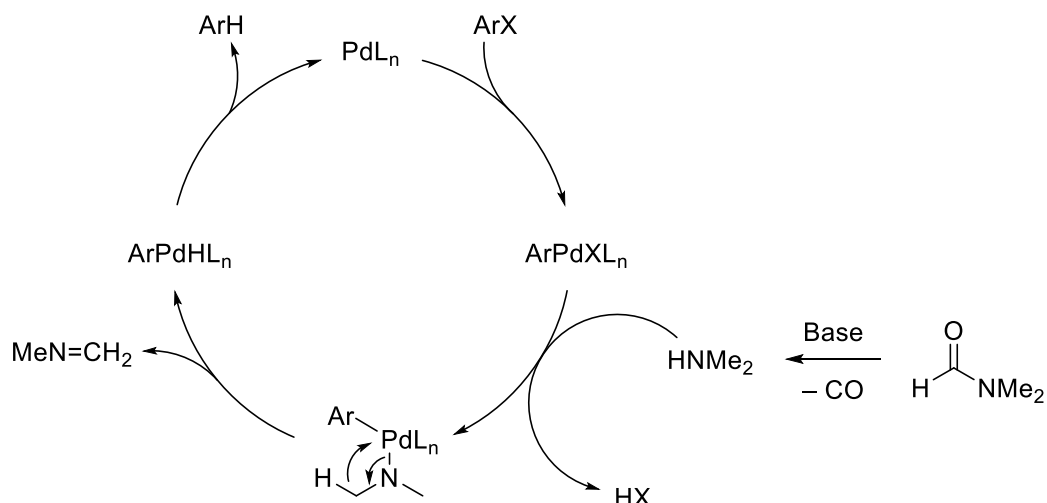
Schema 2.3.8: Bei der Umsetzung von Hexaiodobenzol mit CuC_2F_5 wurde die selektiv eine vierfache Substitution zu 1,2,4,5-Tetrakis(pentafluor)benzol beobachtet, was sich mit den Ergebnissen aus Vorarbeiten deckt.^[47] Bei diesen wurde Hexabrombenzol mit CuC_2F_5 umgesetzt und das identische Produkt erhalten.

Über dieselbe Regioselektivität bei einer Umsetzung von Hexabrombenzol wurde 1934 von *Dilthey* und *Hurtig* berichtet.^[70] Diese klärten auf, dass es sich bei der von *Durand* und *Hsun* erhaltenen Verbindung bei der Umsetzung von Hexabrombenzol mit Phenylgrignard nicht, wie diese fälschlicherweise angenommen hatten, um Hexaphenylbenzol handelt,^[71] sondern um 1,2,4,5-Tetra(phenyl)benzol. Als Begründung formulierten sie, dass nach vierfacher Phenylierung die zweifache Grignardspezies gebildet werden würde, jedoch die beiden letzten Phenylreste aus sterischen Gründen nicht in das Benzol eingeführt werden könnten. Die anschließende wässrige Aufarbeitung führe zu 1,2,4,5-Tetra(phenyl)benzol. Ein Mechanismus wurde von *Harada et al.* postuliert (Schema 2.3.9),^[72] wobei sie als Zwischenstufen Arinspezies angaben, an welche der Phenylgrignard addieren würde. Aufgrund der gleichmäßigen Ladungsverteilung der zweifachen Grignardspezies würde sich auch die Regioselektivität erklären lassen. *Collins* und *Suschtzky* berichteten 1969 ebenfalls über die selektive 1,4-Bishydrodebromierung bei der Umsetzung von Hexabrombenzol mit Natriummethanolat.^[73] Sie vermuteten einen nukleophilen Angriff des Methanolates auf das Halogen und begründen damit die Regioselektivität, da die gebildeten Phenylanionen durch den elektronenziehenden Effekt der in den *ortho*-Positionen befindlichen Bromatome stabilisiert werden würden und außerdem die Ringspannung bei einer 1,4-Dehalogenierung am meisten abnehmen würde.



Schema 2.3.9: Umsetzung von Hexabrombenzol mit Phenylmagnesiumbromid.^[72] Dabei verläuft die Reaktion über mehrere Arinzwischenstufen, an welche Phenylmagnesiumbromid addiert.

Da auch die vorhandenen Kupferspezies einen Einfluss auf eine formale Hydrodehalogenierung haben könnten, wird der zugrunde liegende Mechanismus bei einer Kupfer-vermittelten Kupplungsreaktion näher betrachtet. *Cohen* und *Cristea* berichteten über eine Kupfer(I)-vermittelte aromatische C–C-Kupplungsreaktion, bei welcher als Nebenprodukt dehalogenierte Aromaten anfallen.^[74] Bei Zugabe von [NH₄][BF₄] fand zu 80% eine Dehalogenierung des Aromaten statt. In einer mechanistischen Studie beschrieben sie, dass durch oxidative Addition eine Kupfer(III)-verbindung entsteht, welche anfällig für eine Protonierung ist.^[75] Außerdem beschrieben sie, dass im Falle einer langsamen reduktiven Eliminierung ein Ligand wie Wasser oder Ammoniak das Halogen der Kupfer(III)-spezies austauschen kann, wodurch es bei einer anschließenden reduktiven Eliminierung zur Bildung von Phenolen oder Anilinen kommen kann. Das für die Hydrodehalogenierung notwendige Hydrid könnte seinen Ursprung im Lösemittel DMF haben, welches sich bei basischen Bedingungen unter Decarbonylierung zu Dimethylamin zersetzt (Schema 2.3.10).^[76] Bei Palladium-katalysierten Reaktionen sind Umsetzungen mit Dimethylamin beschrieben. Nach erfolgter oxidativer Addition tauscht dieses gegen ein Halogenligand aus und überträgt anschließend durch eine β–H-Eliminierung des Amins ein Hydrid. Nach reduktiver Eliminierung führt dies zur Bildung des dehalogenierten Aromaten.



Schema 2.3.10: Postulierter Mechanismus der Hydrodehalogenierung von Halogenaromaten unter Palladiumkatalyse.^[76] Dabei fungiert DMF als Hydridquelle. Durch eine β -H-Eliminierung des Amins entsteht ein Palladiumhydridokomplex, was nach reduktiver Eliminierung zur Bildung des dehalogenierten Aromaten führt.

Grushin *et al.* berechneten in einer mechanistischen Studie den Ablauf einer aromatischen Trifluormethylierung mit CuCF_3 .^[77] Diese ergab, dass diese, analog zu einer Ullmann-artigen Reaktion, ebenfalls über eine oxidative Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung verläuft. Der berechnete Mechanismus ohne vorherige Abspaltung von DMF ist in Abbildung 2.3.7 gezeigt. Wird davon ausgegangen, dass die Pentafluorethylierung analog zur Trifluormethylierung verläuft, könnte bei einer mehrfachen Pentafluorethylierung durch den hohen sterischen Anspruch von benachbarten, bereits eingeführten Pentafluorethylgruppen eine reduktive Eliminierung gehindert sein (Abbildung 2.3.7, blau). Dadurch könnte das Halogenatom durch Dimethylamin austauschen, was zur reduktiven Eliminierung des hydrierten Aromaten führen könnte.

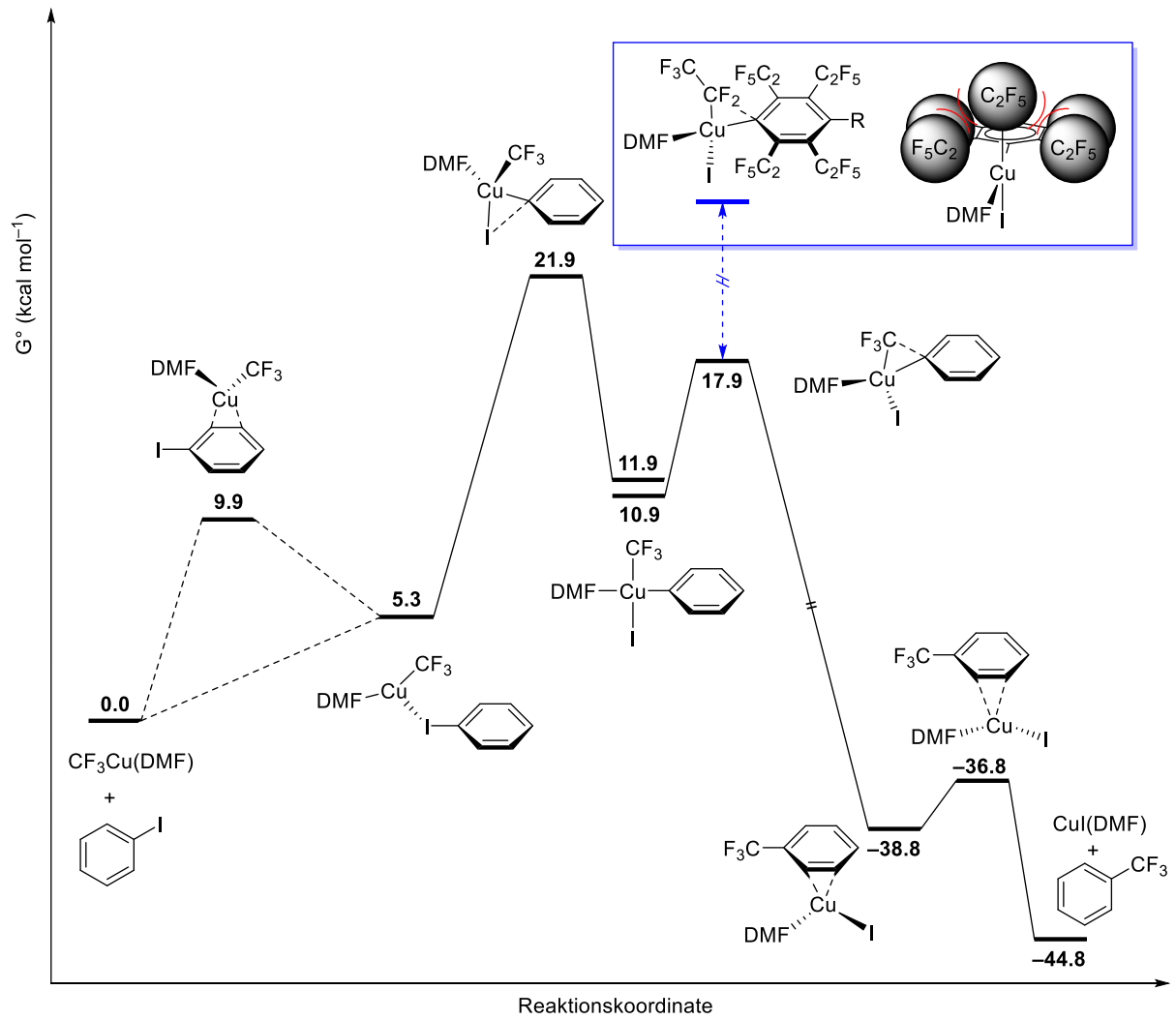
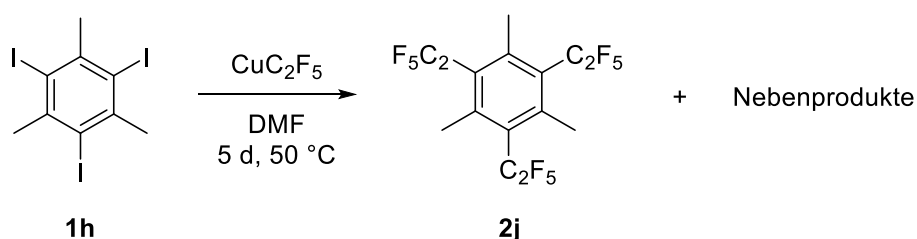


Abbildung 2.3.7: Der von *Grushin et al.* berechnete Reaktionsverlauf von $[(\text{DMF})\text{CuCF}_3]$ mit Iodbenzol ohne Abspaltung von DMF (schwarz).^[77] Bei gleichem Mechanismus könnte bei der Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis(pentafluorethyl)-3,6-diiodbenzol mit CuC_2F_5 die reduktive Eliminierung aufgrund des sterischen Anspruchs der Pentafluorethyl-Gruppen in *ortho*- und *meta*-Position gehindert sein (blau).

2.3.3 Pentafluorethylierung von weiteren Aromaten

2.3.3.1 Synthesen

Die Umsetzung von 2,4,6-Triiodmesitylen (**1h**) mit CuC_2F_5 ist in Schema 2.3.11 gezeigt. Dabei wurde die Bildung von 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)mesitylen (**2j**) und weiteren Verbindungen beobachtet, welche als Umsetzungsprodukte von **2j** mit Dimethylamin identifiziert wurden (Schema 2.3.12).



Schema 2.3.11: Bei der Umsetzung von 2,4,6-Triiodmesitylen mit CuC_2F_5 wurde neben **2j** die Bildung von weiteren Nebenprodukten beobachtet, auf deren Bildung in Schema 2.3.12 näher eingegangen wird.

Ein Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches (Abbildung 2.3.8) weist Signale bei unterschiedlichen Retentionszeiten auf, deren Massenspektren den entsprechenden Zwischenstufen zugeordnet werden können. Wurde das Reaktionsgemisch nicht direkt nach der Pentafluorethylierung aufgearbeitet oder wurden zu lange Reaktionszeiten gewählt, verlief diese Umsetzung vollständig; nach zwölf Stunden wurde kein **2j** mehr detektiert. Das zur weiteren Umsetzung notwendige Dimethylamin hat seinen Ursprung vermutlich in der Decarbonylierung von DMF, was bereits bei der Dehydrohalogenierung eine Schlüsselrolle gespielt haben könnte. Ein weiteres Indiz dafür ist der im Reaktionsgefäß während der Umsetzung gebildete Druck, welcher durch Kohlenmonoxid bedingt sein könnte. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Schema 2.3.12 gezeigt. Dabei wird zunächst formal HF unter Ausbildung einer chinoiden Struktur abgespalten. Diese reagiert mit Dimethylamin, wobei es zu einer weiteren formalen Abspaltung von HF kommen kann, was zur Bildung einer Trifluorvinyl-Gruppe führt, welche mittels ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde (Schema 2.3.12, oben). Eine alternative Möglichkeit der Folgereaktivität ist die Protonierung

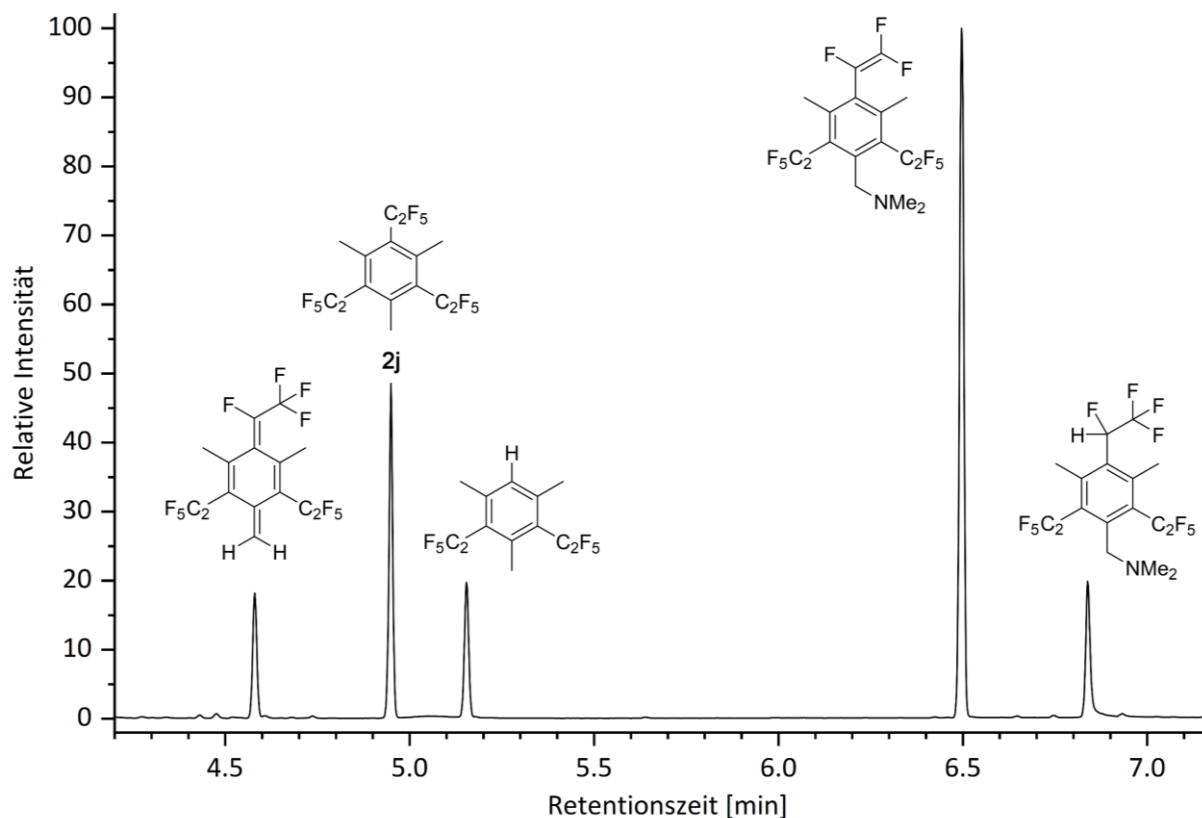
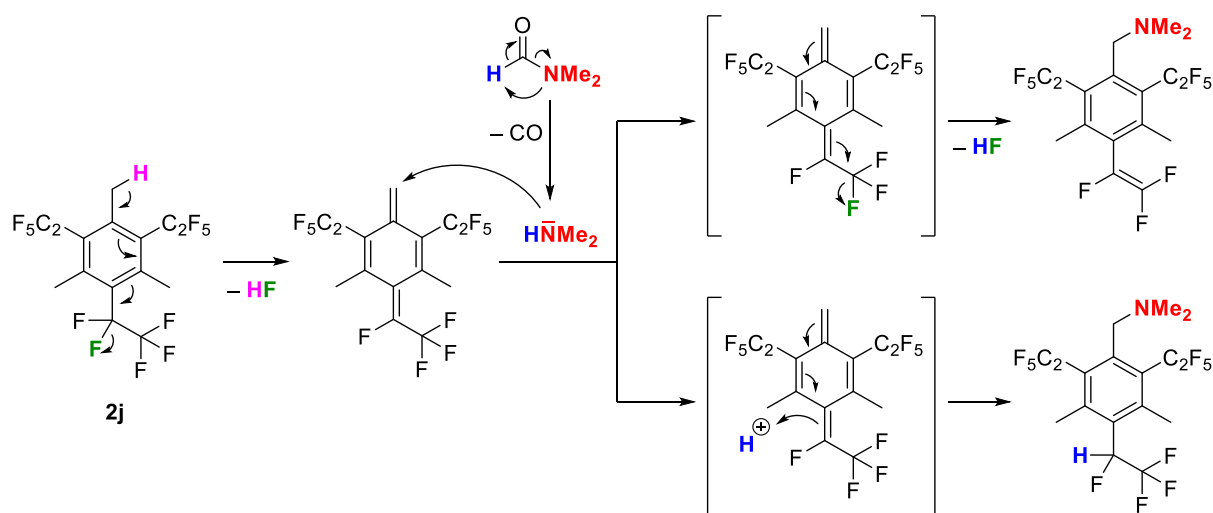
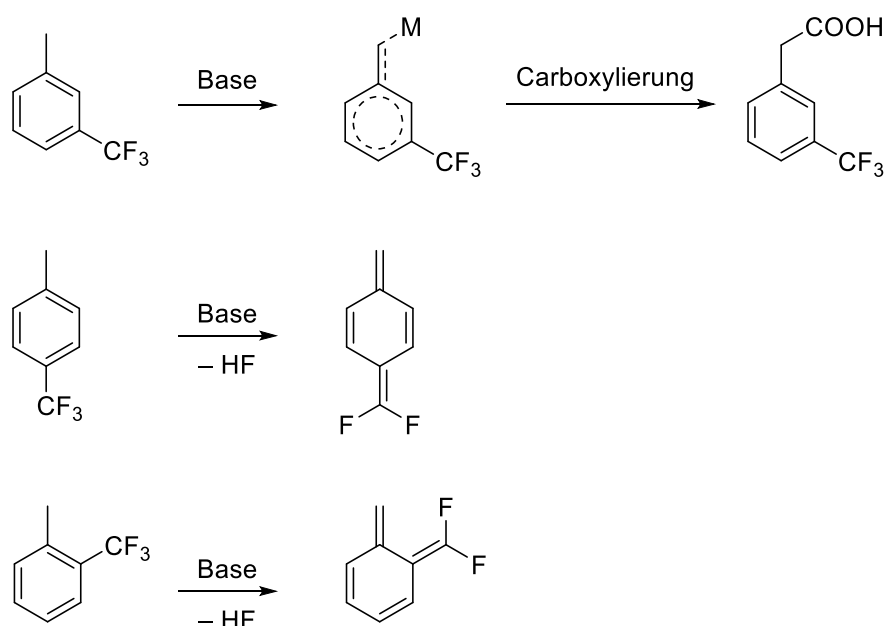


Abbildung 2.3.8: Gaschromatogramm der Umsetzung von **1h** mit CuC_2F_5 , wobei neben dem gebildeten **2j** die Signale mithilfe der entsprechenden Massenspektren den abgebildeten Verbindungen zugeordnet wurden. Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 2.3.12 gezeigt.



Schema 2.3.12: Möglicher Mechanismus des Abbaus der Pentafluorethyl-Gruppe ausgehend von **2j**. Dabei spaltet sich zunächst formal HF ab, wonach diese Zwischenstufe mit Dimethylamin weiter reagiert.

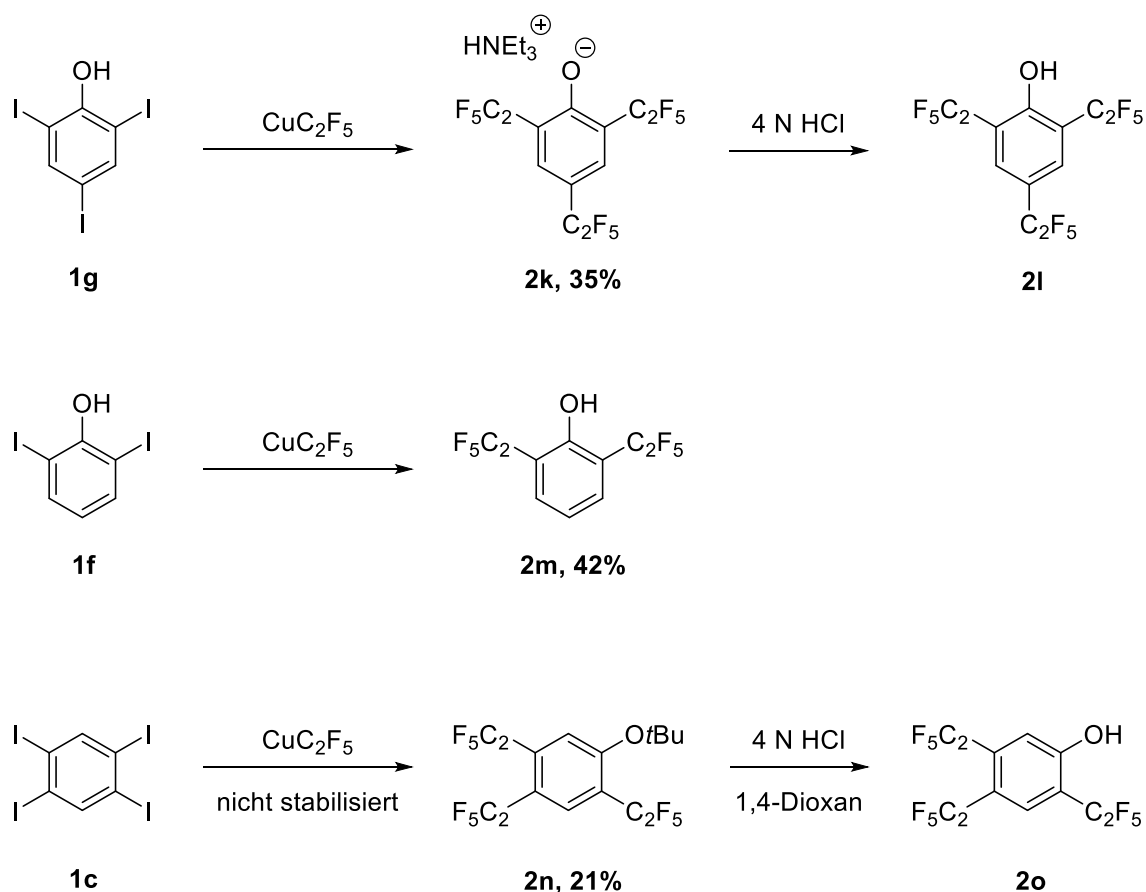
der chinoiden Struktur, wodurch eine 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-Gruppe gebildet wird (Schema 2.3.12, unten). Über eine ähnliche Reaktivität berichteten *Schlosser et al.*^[78] Sie untersuchten die Metallierung von Fluor- und Trifluormethyl-substituierten Toluolderivaten. Verwendeten sie 3-Trifluormethyltoluol wurde an der benzylicen Position metalliert. Bei 4-Trifluormethyltoluol und 2-Trifluormethyltoluol beschrieben sie jedoch, dass sich schon bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach der Deprotonierung unter Fluoridabspaltung die entsprechenden Chinondimethide bilden (Schema 2.3.13). Diese Reaktivität stimmt mit den Beobachtungen bei der Darstellung von **2j** überein und weist auf eine mögliche Schwachstelle der Perfluoralkyl-Gruppen hin. Trotz der relativ starken C–F-Bindung (116 kcal mol^{-1})^[11] scheinen die Pentafluorethyl-Gruppen unter basischen Bedingungen Abbaureaktionen einzugehen, falls die Möglichkeit besteht, eine chinoiden Struktur auszubilden.



Schema 2.3.13: *Schlosser et al.* beschrieben die Deprotonierung von trifluormethylierten Toluolderivaten. Befindet sich die Trifluormethyl-Gruppe in *ortho*- oder *para*-Position, erfolgt nach der Deprotonierung eine Fluoridabspaltung unter Ausbildung des entsprechenden Chinondimethids.

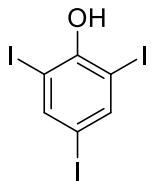
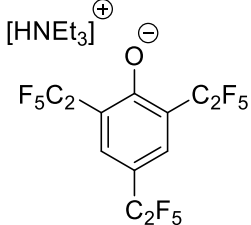
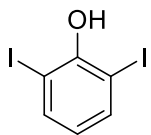
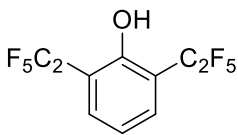
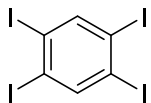
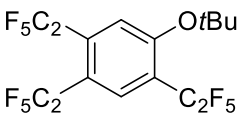
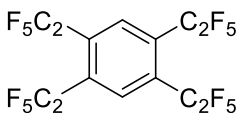
Die mehrfache Pentafluorethylierung der iodierten Phenolderivate ist in Schema 2.3.14 und deren Reaktionsbedingungen in Tabelle 2.3.5 aufgelistet. Bei der Umsetzung von 2,4,6-Triiodphenol (**1g**) mit CuC_2F_5 wurde 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenolat als

Triethylammoniumsalz (**2k**) mittels Sublimation isoliert. Die Aufarbeitung unter sauren Bedingungen führte zum entsprechenden Phenol (**2l**). Die Umsetzung von 2,6-Diiodphenol (**1f**) mit CuC_2F_5 führte ebenfalls nach Sublimation zur Isolierung von 2,6-Bis(pentafluorethyl)phenol (**2m**). Bei diesen Umsetzungen fällt auf, dass **1f** im Gegensatz zu **1g** eine weit höhere Reaktivität gegenüber CuC_2F_5 aufweist. Dies liegt zunächst an der unterschiedlichen Anzahl an benötigten Substitutions-Reaktionen, doch die über doppelt so lange Reaktionszeit von **1g** könnte sich vor allem mit dem von Grushin *et al.* beschriebenen *ortho*-Effekt erklären lassen,^[77] wobei der Sauerstoff der Phenol-Gruppe an das Kupferzentrum koordiniert, eine chelatähnliche Struktur ausbildet und den Übergangszustand somit stabilisiert. Da der *ortho*-Effekt nur die Substitutionen der zur Hydroxy-Gruppe in *ortho*-Position befindlichen Iod-Atome beeinflusst, ist für die Substitution in *para*-Position der Übergangszustand nicht stabilisiert.



Schema 2.3.14: Darstellungen der symmetrisch und unsymmetrisch pentafluorethylierten Phenole mit CuC_2F_5 . Für das unsymmetrisch substituierte **2o** wurde eine DMF-Lösung von CuC_2F_5 verwendet, welche zuvor nicht mit TREAT HF stabilisiert wurde.

Tabelle 2.3.5: Reaktionsbedingungen der Pentafluorethylierung der Phenol-Derivate **1f–g** sowie **1c** unter Verwendung von CuC_2F_5 .

Ausgangs- verbindung	Äquivalente CuC_2F_5	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Produkt	Ausbeuten
 1g	5	55	168	 2k	35%
 1f	2.4	50	72	 2m	42%
 1c	6.0 ^a	80	120	 2n	21%
	6.0	80	120	 2i	39%

^a Bei dieser Umsetzung wurde eine DMF-Lösung von CuC_2F_5 verwendet, welche zuvor nicht mit TREAT HF stabilisiert wurde.

Das symmetrische Substitutionsmuster beider Verbindungen resultiert aus der elektronischen Aktivierung der *ortho*- und *para*-Positionen des Aromaten durch die Hydroxy-Gruppe, welche bereits bei der Iodierung zum Tragen kommt. Die Darstellung von mehrfach unsymmetrisch pentafluorethyliertem Phenol erfolgte über eine andere Herangehensweise. Hierfür wurde **1c** mit CuC_2F_5 umgesetzt, jedoch wurde im Unterschied zu den bisher verwendeten CuC_2F_5 -Lösungen bei dieser keine Stabilisierung mit TREAT HF durchgeführt, wodurch eine konkurrierende *tert*-Butoxylierung ermöglicht wird. Nach sublimer Aufarbeitung wurde als

Hauptprodukt 1-(*tert*-Butoxy)-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (**2n**) erhalten. Wurde analog die Umsetzung mit einer TREAT HF stabilisierten DMF-Lösung von CuC_2F_5 durchgeführt, wurde selektiv **2i** erhalten. Die *tert*-Butyl-Gruppe, welche in der synthetischen Chemie als Schutzgruppe für Alkohole Einsatz findet, wurde unter sauren Bedingungen entfernt, indem **2n** in 1,4-Dioxan gelöst und mit 4 N Salzsäure umgesetzt wurde, wobei 2,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenol (**2o**) erhalten wurde.

2.3.3.2 Spektroskopische Charakterisierungen

Bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung des durch Sublimation erhaltenen Feststoffes der Umsetzung von **1h** mit CuC_2F_5 sind Signale detektierbar, welche sich den nach Schema 2.3.12 entstandenen Nebenprodukte zuordnen lassen.

Die Signale der Fluoratome der dabei hauptsächlich gebildeten vinylischen C_2F_3 -Gruppe sind im ^{19}F -NMR-Spektrum detektierbar, wobei diese als breite Signale vorliegen und die Kopplungen erst durch Tieftemperaturmessungen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ aufgelöst werden. Durch Tieftemperaturmessungen wurde außerdem ersichtlich, dass Signalsätze für zwei vinylische C_2F_3 -Gruppen vorliegen, deren chemische Verschiebung in einem vergleichbaren Bereich auftreten (Abbildung 2.3.9).

Das Verhältnis der beiden Signalsätze wurde über die relativen Integralwerte auf 1:1.7 bestimmt. Dabei könnte es sich um zwei unterschiedliche Verbindungen handeln, wobei der Abbau zur vinylischen C_2F_3 -Gruppe, analog wie von Schlosser *et al.* beschrieben^[78] über eine 1,2- und eine 1,4-Chinondimethid-Struktur, in der *ortho*-Position oder in der *para*-Position stattgefunden haben könnte (Schema 2.3.13, mittig und unten). Dies wird durch die Verbreiterung der Signale der beiden zueinander transständigen ^{19}F -Kerne des einen Signalsatzes untermauert, was auf eine unterschiedliche chemische Umgebung hinweist.

Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten der ^{19}F -Kerne stimmen mit den literaturbekannten Werten von Trifluorvinylbenzol^[67] gut überein und sind in Tabelle 2.3.6 gegenübergestellt. Das Signal von F^c ist um 16 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen

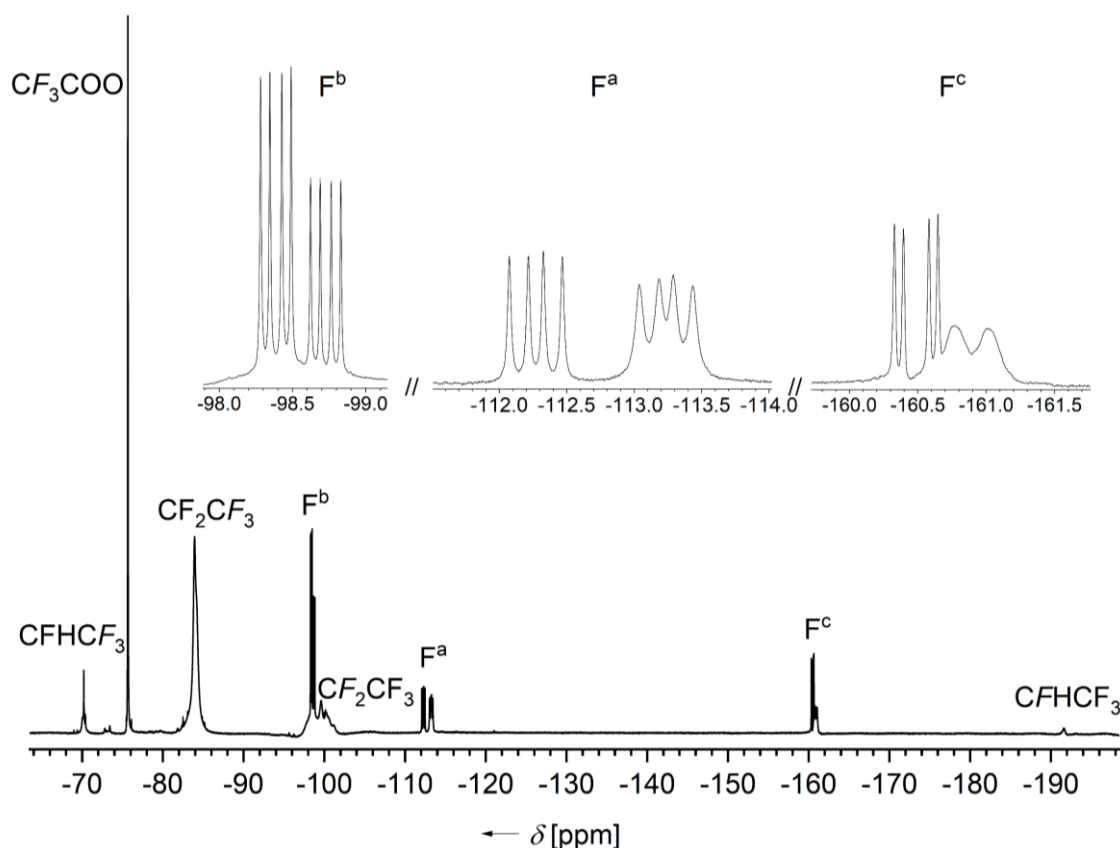
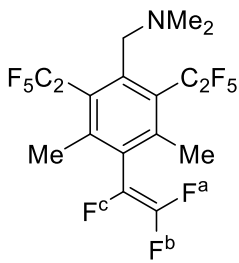
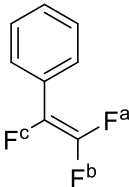


Abbildung 2.3.9: ^{19}F -LT-NMR-Spektrum des durch Sublimation erhaltenen Feststoffes der Umsetzung von **1h** mit CuC_2F_5 .

verschoben, was vermutlich aus der Entschirmung durch die benachbarten Methylgruppen resultiert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des terminalen Kohlenstoffs der Vinylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 153.35 ppm zu detektieren, welches als Dublett von Dubletts von Dubletts mit $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 277.5 und 293.2 Hz und einer $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 48.2 Hz vorliegt. Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum wird dieses Signal entsprechend als Singulett detektiert.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum können neben den Signalen der Fluoratome der C_2F_3 -Gruppe weitere Signale beobachtet werden, welche den Fluoratomen der CFHCF_3 -Gruppe zuzuordnen sind und. Diese befinden sich bei chemischen Verschiebungen von -70.19 ppm (CFHCF_3) und -191.60 ppm (CFHCF_3) und liegen damit im charakteristischen Bereich für CFHCF_3 -Gruppen

Tabelle 2.3.6: Gegenüberstellung der ^{19}F -NMR-Signale der vinylichen C_2F_3 -Gruppen des durch Sublimation erhaltenen Feststoffes der Umsetzung von **1h** mit CuC_2F_5 , sowie der Literaturwerte von Trifluorvinyl-Benzol.^[67]

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$			J [Hz]		
	F^a	F^b	F^c	$^2J(^{19}\text{F}^a, ^{19}\text{F}^b)$	$^3J(^{19}\text{F}^a, ^{19}\text{F}^c)$	$^3J(^{19}\text{F}^b, ^{19}\text{F}^c)$
	-112.27	-98.39	-160.89	68.3	118.6	29.8
	-113.24	-98.73	-160.49	66.2	118.8	30.9
	-115.2	-100.4	-177	71	109	32

(vgl. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CFHCF}_3$: $\delta(^{19}\text{F}) = -79.3$ und -195.1 ppm).^[79] Auch hier ist die Verschiebung des Signals des ^{19}F -Kerns der CFH-Einheit um 9 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen aufgrund der sterischen Entschirmung durch die benachbarten Methylgruppen signifikant. Entsprechend ist im ^1H -NMR-Spektrum das Signal des ^1H -Kerns der CFHCF₃-Gruppe bei einer Verschiebung von 6.40 ppm zu detektieren, welches aufgrund der Kopplungen mit dem geminalen und der drei vicinalen ^{19}F -Kerne als Dublett von Quartetts mit Kopplungskonstanten von $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 44.0$ Hz und $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz vorliegt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum lässt sich außerdem ein scharfes Singulett bei einer Verschiebung von -75.66 ppm detektieren, welches damit im typischen Bereich für CF₃-Gruppen liegt.^[67] Durch eine HRMS-Analyse und durch die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls wurde aufgeklärt, dass die Verbindung nicht als Neutralverbindung, sondern als Ammoniumsalz mit Trifluoracetat als Gegenanion vorliegt und das scharfe Signal der CF₃-Gruppe des Trifluoracetat-Anions zuzuordnen ist. Bei einer chemischen Verschiebung von -84.00 ppm werden zwei sich überlagernde breite Signale detektiert, welche den CF₃-Einheiten der C₂F₅-Gruppen zuzuordnen sind. Die entsprechenden Signale der CF₂-Einheiten der

C_2F_5 -Gruppen überlagern zusätzlich mit dem Signal der $^{19}F^b$ -Kerne und liegen im Bereich von -98 bis -101 ppm.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2n** (Abbildung 2.3.10) sind die Signale der Fluoratome der in *ortho*-Position befindlichen C_2F_5 -Gruppe bei chemischen Verschiebungen von -83.18 ppm (CF_3 -Einheit) und -112.73 ppm (CF_2 -Einheit) detektierbar, welche mit einer $^3J(^{19}F, ^{19}F)$ -Kopplungskonstante von 2.0 Hz entsprechend als Triplet und Quartett vorliegen. Die Fluoratome der C_2F_5 -Gruppen in *meta*- und *para*-Position hingegen sind Teil von Spinsystemen höherer Ordnung, was durch die direkte Nachbarschaft zueinander bedingt sein könnte und damit zu einer durch Sterik bedingten Hinderung der Rotation dieser Gruppen führt. Ähnlich wie bei **2f** sind die geminalen ^{19}F -Kerne der CF_2 -Einheiten diastereotop, wobei jeder der vier Kerne in ein Quartett von Dubletts aufspaltet, deren Kopplungskonstanten aufgrund von Überlagerung nicht eindeutig bestimmbar sind. Die zwei überlagernden

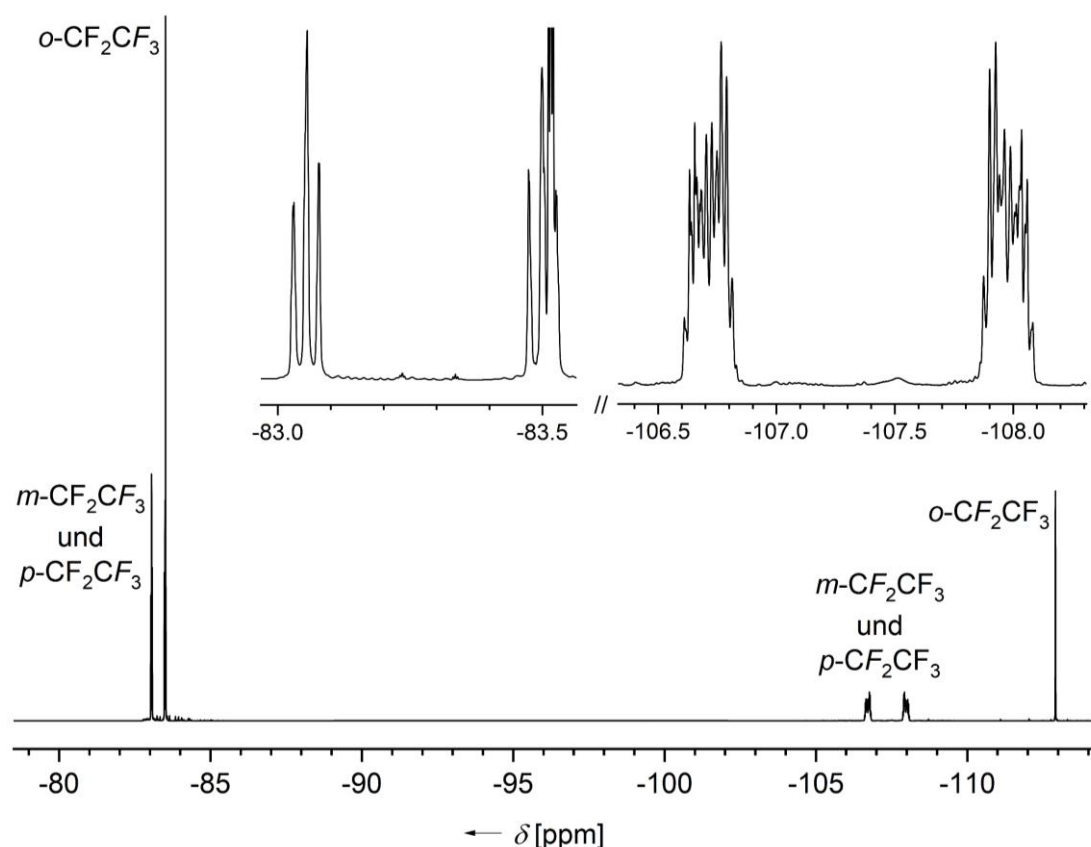


Abbildung 2.3.10: ^{19}F -NMR-Spektrum von **2n** mit detaillierten Ausschnitten der Spinsysteme höherer Ordnung.

Signale bei -106.51 ppm könnten aufgrund der stärkeren Entschirmung und damit verbundenen Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen den zwei ^{19}F -Kernen der CF_2 -Einheiten zugeordnet werden, welche die kürzeste räumliche Distanz zueinander aufweisen. Die zwei weiteren überlagernden Signale bei -107.74 ppm weisen dasselbe Kopplungsmuster auf und sind den übrigen zwei ^{19}F -Kernen der CF_2 -Einheiten zuzuordnen. Die entsprechenden Resonanzen der CF_3 -Einheiten befinden sich bei den chemischen Verschiebungen -82.68 und -83.12 ppm und weisen ebenfalls ein Kopplungsmuster höherer Ordnung auf.

2.3.3.3 Einkristallstrukturanalysen

Von den in Kapitel 2.3.3.1 dargestellten pentafluorethylierten Aromaten **2k**, **2m**, **2n** und **2o** wurden für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle durch Sublimation erhalten. **2n** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 8$), **2o** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ ($Z = 8$). In der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) kristallisieren **2k** und **2m**. Die Molekülstrukturen im Kristall sind in Abbildung 2.3.11 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.7 aufgeführt.

Auffällig ist die experimentell bestimmte O1–C1-Bindungslänge von **2k**, welche verglichen mit den entsprechenden Bindungslängen der restlichen Verbindungen signifikant verkürzt ist. Gleichzeitig wird bei der C1–C2-Bindungslänge derselben Verbindung eine Verlängerung und damit der gegenläufige Trend beobachtet. Dies geht einher mit einer Verkleinerung des (C2–C1–C6)-Winkels auf $114.6(2)^\circ$ verglichen mit den restlichen Winkeln ($\angle\phi = 121.06(2)^\circ$) innerhalb des Aromaten. Alle Beobachtungen spiegeln den elektronenziehenden Effekt der Pentafluorethyl-Gruppen wider, welcher sich im Falle von **2k** durch den anteiligen Doppelbindungscharakter der O1–C1-Bindung, sowie einer Verringerung der Bindungsordnung der C1–C2-Bindungen bemerkbar macht.

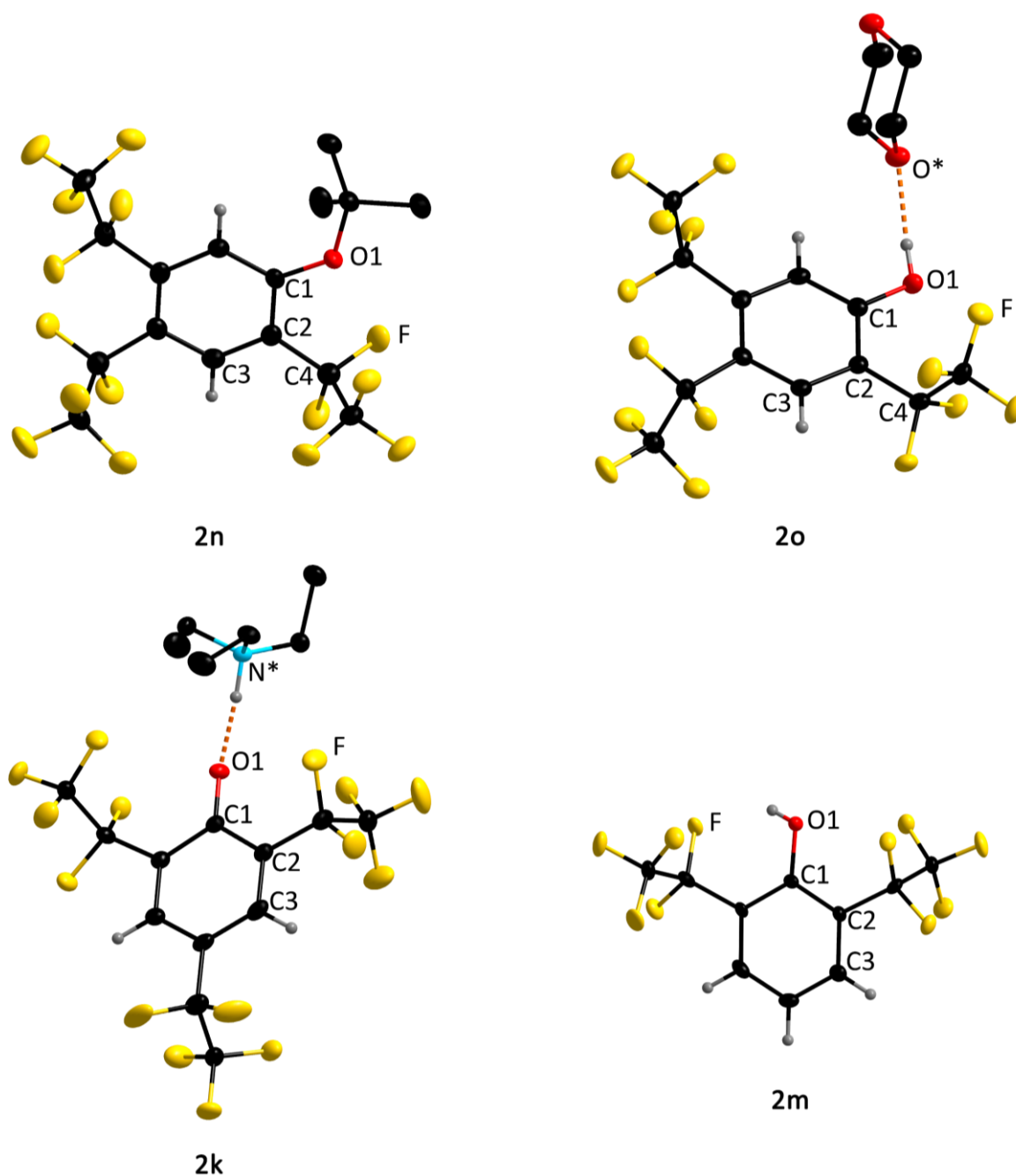


Abbildung 2.3.11: Molekülstrukturen von **2n** (oben links), **2o** (oben rechts), **2k** (unten links) und **2m** (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffe der Alkylgruppen und des Dioxans sind zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Der Übergang von **2n** zu **2o** führt zu einer Verkleinerung des Torsionswinkels $\Phi(\text{O1-C1-C2-C4})$ von $2.805(10)^\circ$ nach $0.3(2)^\circ$, was aufgrund der kleineren OH-Gruppe für weniger sterische Spannung zur Pentafluorethyl-Gruppe in *ortho*-Position zu erwarten war. **2o** kristallisiert mit einem halben Äquivalent des bei der Umsetzung verwendeten Lösemittels

Tabelle 2.3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen von **2n**, **2o**, **2k** und **2m** im Kristall.^{a,b,c}

Verbindung	$d(\text{O1}-\text{C1})$	$d(\text{C1}-\text{C2})$	$\angle(\text{C2}-\text{C1}-\text{C6})$	$d(\text{O1}\cdots\text{X})^d$
2n	1.339(2)	1.403(3)	116.29(18)	n.v.
2o	1.3421(18)	1.397(2)	118.57(13)	2.7000(18)
2k	1.272(3)	1.438(3)	114.6(2)	2.647(3)
2m	1.3610(3)	1.4034(3)	118.413(11)	3.2821(6)

^a d in Å, \angle in °. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte. ^c n.v. nicht vorhanden, n.b. nicht bestimmt. ^d Falls Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind, wurde die Distanz zwischen Protonendonor und -akzeptor angegeben ($\text{X} = \text{O}^*/\text{N}^*$).

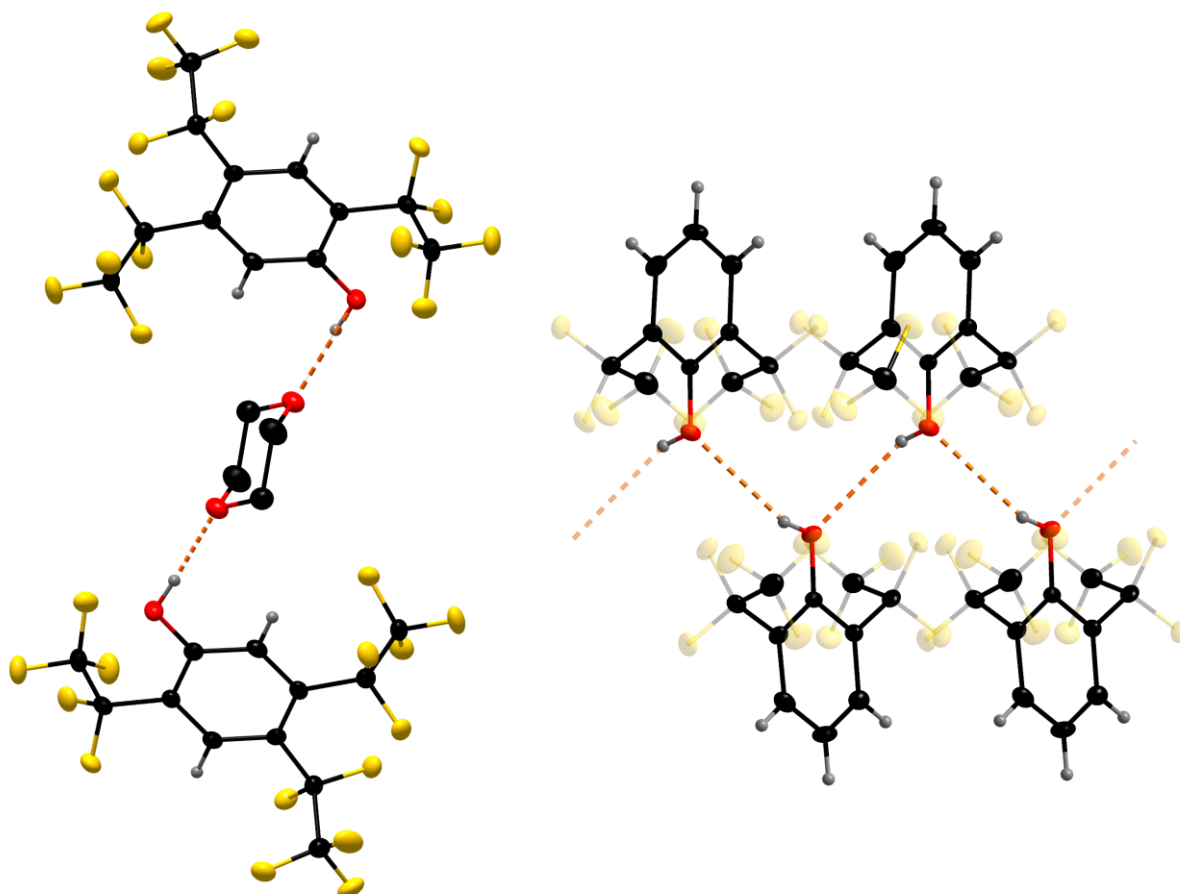


Abbildung 2.3.12: Strukturmotiv von **2o** (links) und Ausschnitt der eindimensionalen Netzwerkstruktur von **2m** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht sind links die Wasserstoffatome von 1,4-Dioxan ausgeblendet und rechts die Fluoratome von **2m** mit 30% Opazität dargestellt).

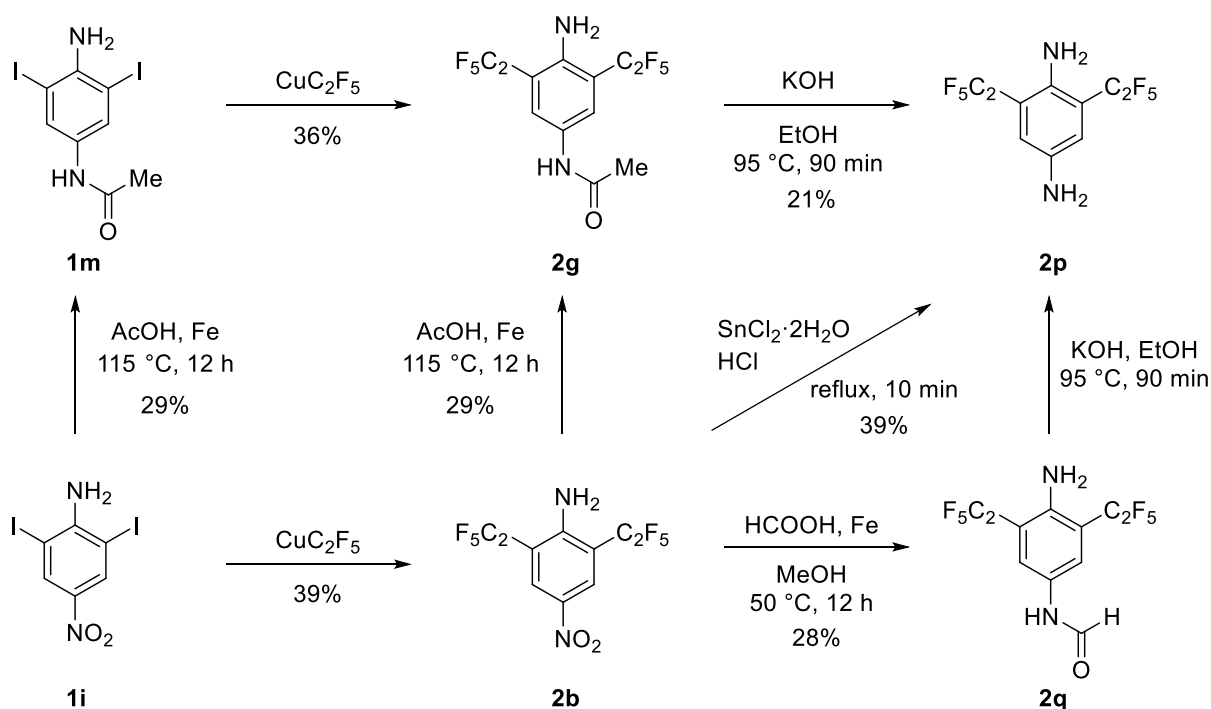
1,4-Dioxan, wobei sich von der OH-Gruppe des Phenols zu beiden Sauerstoffen des Dioxans Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Stärke ($d(\text{O1}\cdots\text{O}^*) = 2.7000(18) \text{ \AA}$) ausbilden und das Phenol als lineare, dimere Einheiten im Festkörper vorliegt (Abbildung 2.3.12, links). Nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O1}\cdots\text{O}^*) = 3.2821(6) \text{ \AA}$) bildet **2m** mit weiteren Einheiten in Ketten-artiger Struktur im Festkörper aus (Abbildung 2.3.12, rechts), wobei die Abschwächung vermutlich durch die gegenseitige Abstoßung der Pentafluorethyl-Gruppen bedingt ist. Ähnliche Oligomerisierungen wurden bereits bei 2-Trifluormethyl-phenol beschrieben.^[80] Eine starke Wasserstoffbrückenbindung ($d(\text{O1}\cdots\text{N}^*) = 2.647(3) \text{ \AA}$) bildet **2k** von der NH-Einheit des Ammoniumkations zum Sauerstoff des Phenolats aus, was ein weiteres Indiz für eine erhöhte O1–C1-Bindungsordnung ist.

2.3.4 Weiterführende Chemie

Die in Kapitel 2.3.2 dargestellten Verbindungen wurden weiterhin auf ihre Folgechemie untersucht. Dabei wurde die Stabilität der Verbindungen unter variierenden Bedingungen überprüft und darüber hinaus in ersten Versuchen die synthetische Vielseitigkeit beleuchtet.

2.3.4.1 Synthesen

Die Untersuchung der Reaktivität von **2b** unter reduktiven Bedingungen ist in Schema 2.3.15 gezeigt. Mit Zinn(II)-chlorid-Dihydrat wurde **2b** erfolgreich zu 2,6-Bis(pentafluorethyl)-1,4-phenylendiamin (**2p**) mit einer isolierten Ausbeute von 39% reduziert, wobei die restlichen funktionellen Gruppen dies tolerierten. Mittels GC-MS-analytischer Untersuchung wurde 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin als Nebenprodukt nachgewiesen. Unter milderer reduktiven Bedingungen wurde die Nitro-Gruppe von **2b** in ähnlichen Ausbeuten mit Ameisensäure zu *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)formamid (**2q**) formyliert (28%) oder mit Essigsäure *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid (**2g**) acetyliert (29%), wobei die entsprechenden Verbindungen isoliert und in einer anschließenden Reaktion ebenfalls zu **2p** reduziert wurden. Die Ausbeute der Reduktion des Acetamids **2g** belief sich dabei auf 21%, was einer isolierten Ausbeute von 6% über beide Stufen entspricht. Dies ist unter anderem

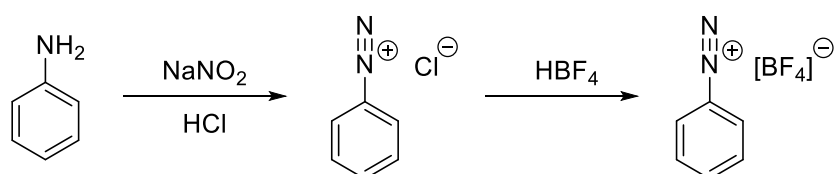


Schema 2.3.15: Ausgehend von **2b** wurde erfolgreich reduktiv acetyliert oder formyliert. Die entsprechenden Verbindungen wurden weiter zu **2p** reduziert. Auf direktem Weg wurde **2p** ausgehend von **2b** durch Reduktion mit SnCl_2 erhalten.

der Tatsache geschuldet, dass bei der Reduktion von **2b** zu **2g** ein Teil bereits vollständig zum Amin reduziert wurde, welches bei der Aufarbeitung aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung entfernt wurde. Hinsichtlich der isolierten Ausbeuten unterscheiden sich die Reihenfolgen der Syntheseschritte zu **2g** unwesentlich. Bei beiden Reduktionen wurde als Nebenprodukt die entsprechende zum Amin reduzierte Verbindung detektiert. Alle anderen funktionellen Gruppen tolerierten die reduktiven Bedingungen.

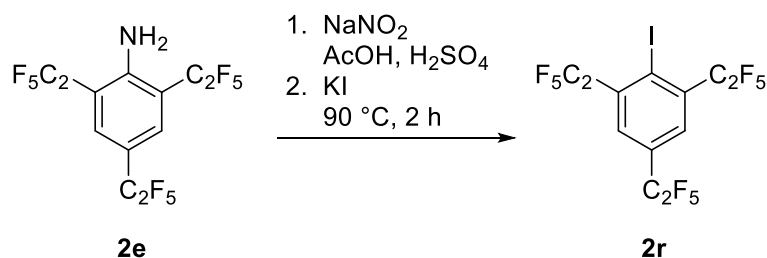
Um die dargestellten, pentafluorethylierten Aryl-Derivate als Bausteine für mögliche Anwendungsbereiche wie Polymere, Farbstoffe oder als stark sterisch anspruchsvollen, elektronenziehenden Liganden in der Synthesechemie zugänglich zu machen, wurde die Folgechemie der dargestellten Anilin-Derivate **2e**, **2f** und **2p** untersucht. Die formale Substitution der Amin-Funktion der Anilin-Derivate erfolgt über Darstellung der entsprechenden Diazoniumsalze. Letztere sind gängige Reagenzien in der Synthesechemie, da sich damit eine Vielzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen darstellen lässt. Typischerweise werden sie bei tiefen Temperaturen *in situ* hergestellt, da sie in isolierter Form

nicht selten explosiv sind. Die Stabilität dieser Diazoniumsalze in isolierter Form bedingt sich unter anderem durch das Gegenanion, wobei Tetrafluoroborate zu den stabilsten zählen. Diese werden dargestellt, indem aus Natriumnitrit und Salzsäure ein Nitrosoniumkation generiert wird, welches mit der Anilin-Verbindung zum Diazoniumchlorid-Salz reagiert. Dieses wird anschließend in einer Salzmetathese mit Tetrafluoroborsäure zum Diazonium-Tetrafluoroborat umgesetzt (Schema 2.3.16).



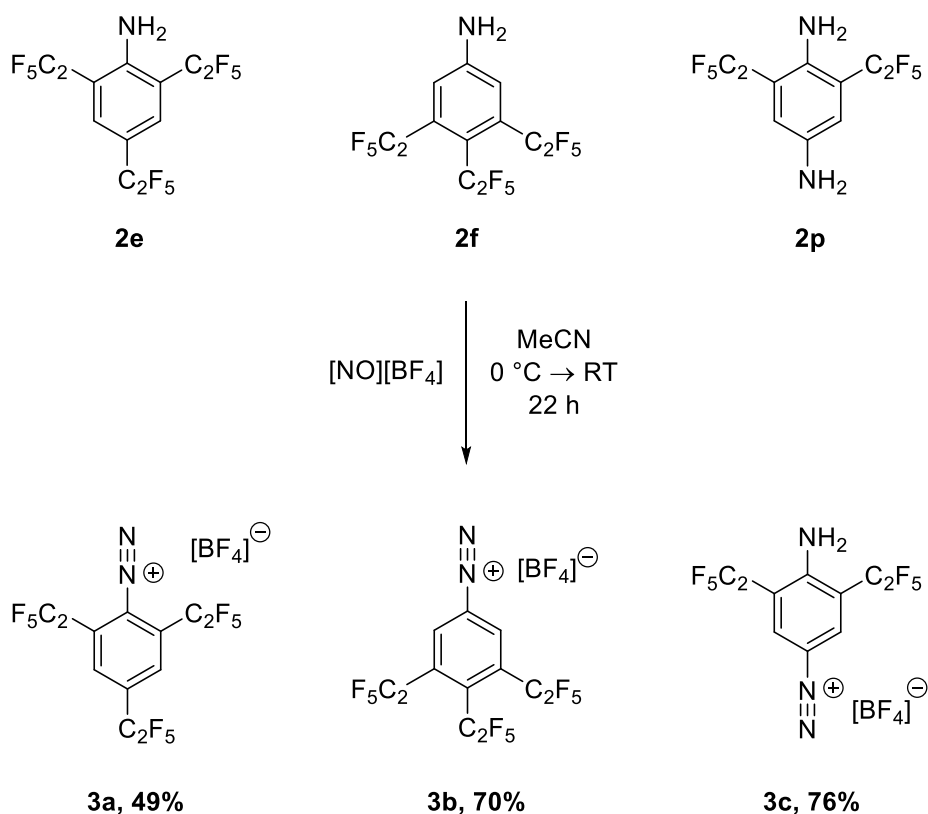
Schema 2.3.16: Die gängige Darstellung der Diazoniumsalze erfolgt über Diazotierung des Amins. Durch anschließende Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure wird das Diazonium-Tetrafluoroborat gebildet.

Trotz der erhöhten Stabilität der Tetrafluoroborat-Salze soll hier ausdrücklich auf die Gefahr der spontanen Zersetzung unter Detonation von Diazoniumsalzen hingewiesen werden.^[81-82] Da die Anilin-Derivate **2e**, **2f** und **2p** durch die elektronenziehenden Pentafluorethyl-Gruppen nur schwach basischen Charakter besitzen, war eine Diazotierung in wässriger Säure wie beispielsweise Salzsäure nicht erfolgreich, da deren Ammonium-Salze erwartungsgemäß im wässrigen Medium hydrolysieren.^[83-84] Bei einer Umsetzung in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Zugabe von Kaliumiodid wurde die Bildung des iodierten Aromaten mittels GC-MS-Analytik nachgewiesen (Schema 2.3.17).



Schema 2.3.17: Werden wasserfreie Säuren verwendet, kann *in situ* das Diazoniumsalz dargestellt werden, welches durch weitere Umsetzung mit Kaliumiodid iodiert wird.

Alternativ können die Diazoniumsalze durch Umsetzung der Anilin-Derivate mit Nitrosonium-tetrafluoroborat synthetisiert werden.^[48, 85] Von Vorteil ist bei dieser Methode einerseits, dass hier nicht in einem zweiten Syntheseschritt das Anion ausgetauscht werden muss und andererseits, dass die Verwendung von Acetonitril als Lösemittel toleriert wird, wodurch wasserfreie Synthesebedingungen möglich sind. Nach dieser Methode wurden die pentafluorethylierten Aniline nach Schema 2.3.18 diazotiert. Bei **2p** erfolgte die Diazotierung ausschließlich an der Amin-Funktion in *para*-Position, worauf in Kapitel 2.3.4.2 näher eingegangen wird. Die Diazoniumsalze wurden nach abgeschlossener Synthese durch Zugabe von Dichlormethan in das eingeeengte Reaktionsgemisch gefällt und konnten so von den Nebenprodukten, die als Neutralverbindungen vorlagen, abgetrennt werden. Als weitere Verbindungen wurde neben dem Anilin-Derivat, welches als Startmaterial eingesetzt wurde das entsprechende Phenol und die hydrierte Verbindung als Nebenprodukte mittels



Schema 2.3.18: Durch Umsetzung der pentafluorethylierten Anilin-Derivate **2b**, **2f** und **2p** mit $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ wurden die entsprechenden Diazonium-tetrafluoroborate **3a–c** erhalten.

GC-MS-Analytik identifiziert. Alle dargestellten Diazoniumsalze wurden als Feststoffe isoliert und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert. Auch nach Wochen wurde bei allen Salzen keine Zersetzung unter diesen Bedingungen beobachtet. Für Stabilitätstests wurde eine kleine Menge von **3a** an Luft gelagert. Nach drei Wochen wurde als einzige Verbindung 4-Hydroxy-2,4,6-tris(pentafluorethyl)cyclohexa-2,5-dien-1-on (**2s**) mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert, dessen Molekülstruktur im Festkörper in Kapitel 2.3.4.4 diskutiert wird. Vermutlich führt die Hydrolyse an Luft zunächst zum Phenolderivat, welches weiter durch Autoxidation zu **2s** reagiert (Abbildung 2.3.13). Darüber hinaus wurden keine weiteren Verbindungen detektiert, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass weitere pentafluorethyl-haltige Verbindungen gebildet und aufgrund deren Flüchtigkeit aus dem Probengefäß entwichen sind. Umemoto *et al.* berichteten über die Bildung von Quinonmethiden ausgehend von *para*-Pentafluorethyl-phenol unter basischen Bedingungen,^[86] wobei jedoch ein Abbau der Pentafluorethyl-Gruppe unter formaler Abspaltung von HF beschrieben wurde. Da die Pentafluorethyl-Gruppe des *para*-Hydroxy-dienons **2s** jedoch noch intakt ist, könnte es sich hier um einen radikalischen Reaktionsweg handeln.

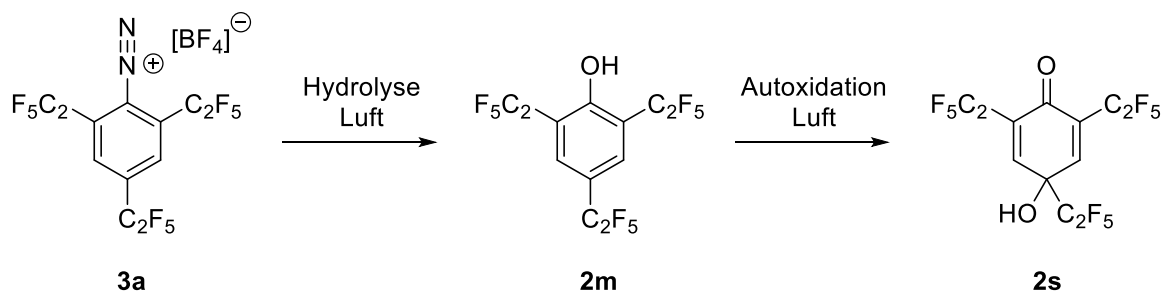
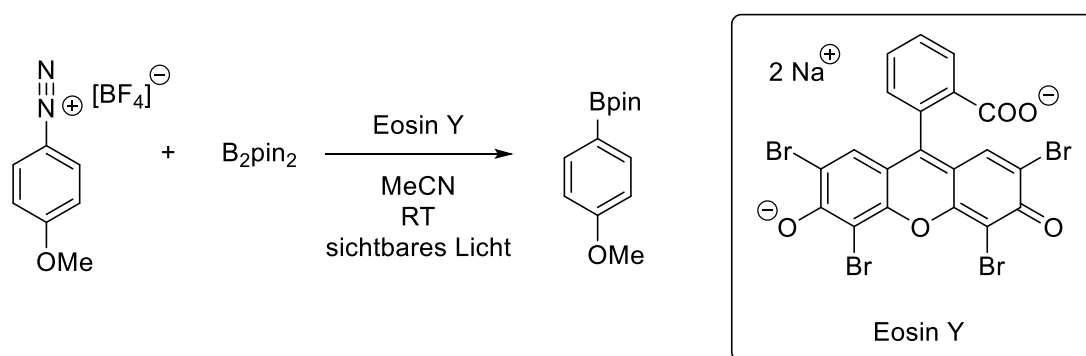


Abbildung 2.3.13: Bei Lagerung von **3a** an Luft vermuteter Reaktionsweg über **2m** zu **2s**.

Mithilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde für **3a** ein endothermer Effekt bei einer extrapolierten Onset-Temperatur von 108 °C gemessen, bei welchem es sich um den Schmelzpunkt handeln könnte. Ein exothermer Zersetzungsprozess wurde bei einer extrapolierten Onset-Temperatur von 151 °C gemessen, welche vergleichbar mit der von ähnlichen elektronenarmen Phenyldiazonium-Derivaten wie 4-Nitro-phenyldiazonium-tetrafluoroborat (150 °C)^[87] ist.

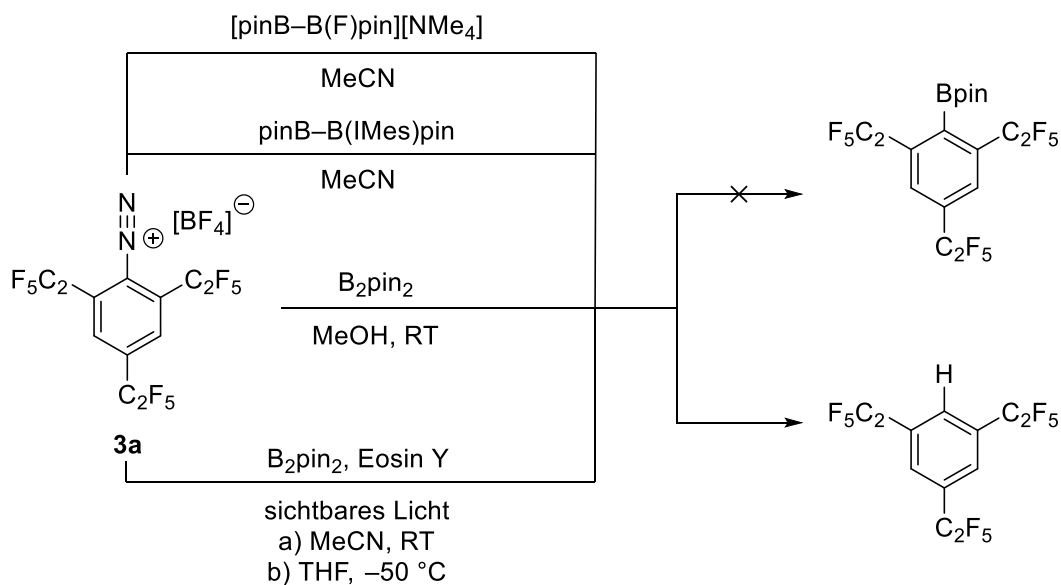


Schema 2.3.20: Von *Yan et al.* beschriebene photokatalytische Borylierung von Diazoniumsalzen mittels Eosin Y.^[92]

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung mit anionischen sp^2 - sp^3 -Addukten von B_2pin_2 mit starken Lewis-Basen.^[93-94] Die im Gegensatz zu B_2pin_2 erhöhte Fähigkeit dieser Verbindungen eine Bpin-Gruppe zu übertragen ist durch die polarisierte B–B-Bindung begründet. Die Addukte werden entweder *in situ* erzeugt oder, wie im Fall von $[pinB-B(F)pin][NMe_4]$, als isolierte Verbindungen eingesetzt. Darüber hinaus existieren neutrale Addukte von B_2pin_2 mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs).^[95]

Es wurden Versuche unternommen **3a** mit B_2pin_2 unter photokatalytischen Bedingungen mit Eosin Y (Schema 2.3.21) umzusetzen. Dabei wurde zwar eine Gasbildung beobachtet, jedoch wurde neben nicht umgesetztem Startmaterial ausschließlich eine formale Hydrierung zu 1,3,5-Tris(pentafluorethyl)benzol detektiert. Zusätzlich wurde mittels Röntgenstrukturanalyse die Bildung von B_2pin_3 nachgewiesen. Der an eine Vorschrift^[96] angelehnte Versuch einer Umsetzung von **3a** mit B_2pin_2 in Methanol bei Raumtemperatur zeigte keine Reaktivität. Auch nach der Umsetzung mit den Lewis-Basen-Addukten $[pinB-B(F)pin][NMe_4]$ oder $pinB-B(IMes)pin$ wurde keine Borylierung, sondern ausschließlich Hydrierung der Diazo-Gruppe zu 1,3,5-Tris(pentafluorethyl)benzol beobachtet.

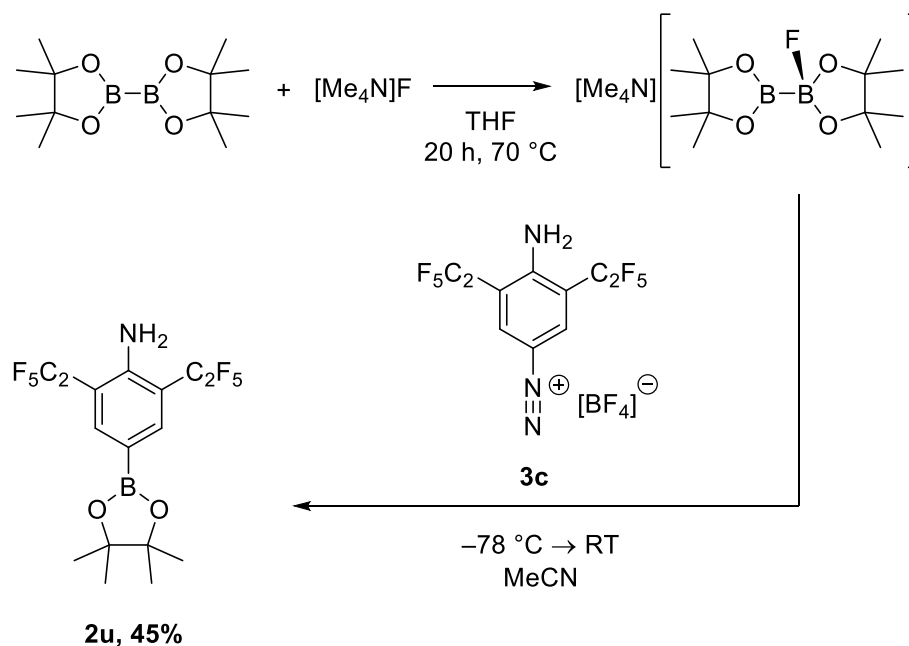
Im Gegensatz zu den Umsetzungsversuchen von **3a** wurde bei einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Umsetzung von **3c** mit $[pinB-B(F)pin][NMe_4]$ ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von 30.2 ppm detektiert, welches der borylierten



Schema 2.3.21: Bei Versuchen zur Borylierung von **3a** mit B₂pin₂ unter photokatalytischen Bedingungen, in Methanol oder mit verschiedenen Lewis-Basen-Addukten von B₂pin₂ wurde ausschließlich die Hydrierung der Diazo-Gruppe zu 1,3,5-Tris(pentafluorethyl)benzol beobachtet.

Verbindung zugeordnet und mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Schema 2.3.22). In Lösung kristallisierte die Verbindung unter Co-Kristallisation mit B₂pin₂. Durch eine sublimative Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, der durch Röntgenstrukturanalyse als Co-Kristall des Aromaten mit pinBOH identifiziert wurde. Die Aufarbeitung mittels Flashchromatographie mit Hexan als Laufmittel lieferte 4-Bpin-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2u**) ohne Co-Kristallisation.

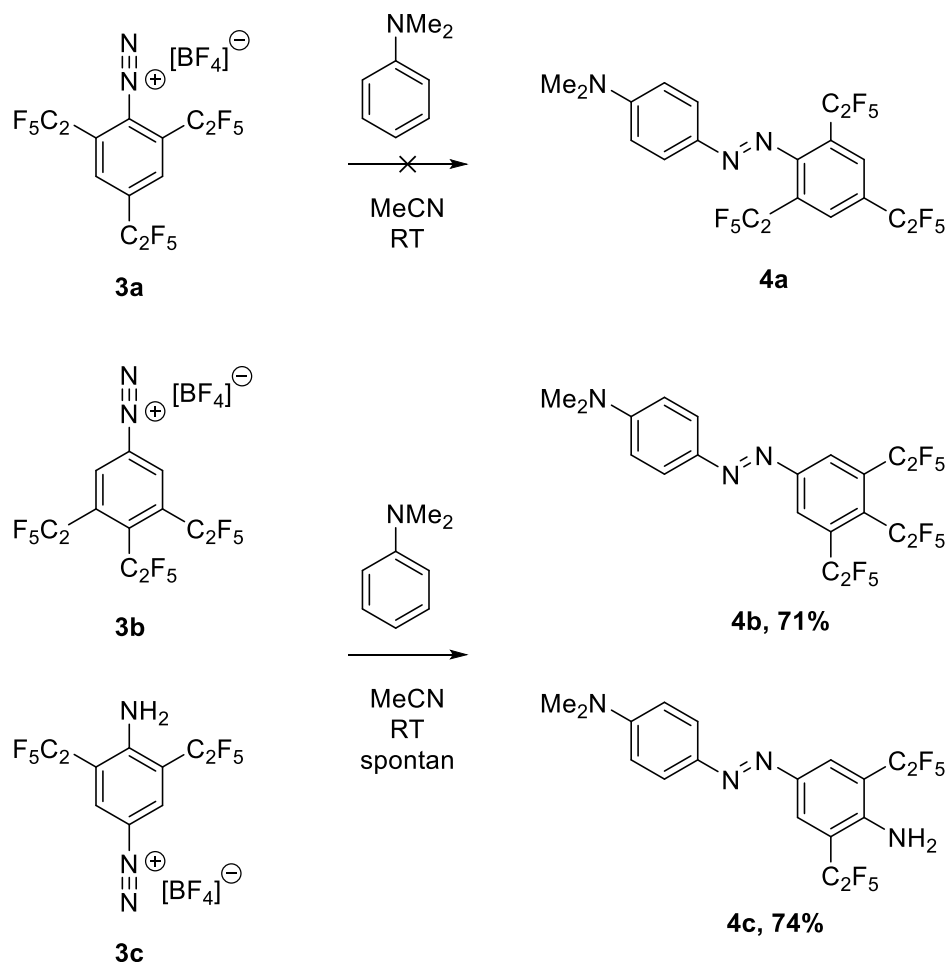
Der Unterschied in der Reaktivität der beiden Diazoniumsalze **3a** und **3c** könnte durch die unterschiedlichen sterischen Abschirmungen bedingt sein. Befinden sich die zwei Pentafluorethyl-Gruppen in den *ortho*-Positionen zur Diazo-Gruppe, ist diese abgeschirmt. Befinden sich die zwei Pentafluorethyl-Gruppen dagegen in den *meta*-Positionen, war die Borylierung erfolgreich. Diese Vermutung wird durch die Selektivität der Synthese von **3c** unterstützt, wobei ausschließlich jene Amin-Funktion diazotiert wird, welche sterisch weniger abgeschirmt ist.



Schema 2.3.22: Die Borylierung von **3c** erfolgte mit dem anionischen sp^2 - sp^3 -Addukt $[\text{pinB}-\text{B}(\text{F})\text{pin}][\text{NMe}_4]$, welches durch Umsetzung von B_2pin_2 und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ zuvor dargestellt wurde.

Anstatt die Diazo-Funktion der Diazoniumsalze zu substituieren, kann diese auch als Elektrophil mit einem elektronenreichen Aromaten in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion umgesetzt werden. Bei einer solchen Diazokupplung werden Diazoverbindungen erhalten, welche im Falle von aromatischen Verbindungen nicht selten Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes aufweisen und diese deshalb als Farbstoff Anwendung finden.^[97]

Die Umsetzung der Diazoniumsalze **3a–c** mit *N,N*-Dimethylanilin erfolgte bei Raumtemperatur nach Schema 2.3.23. Für **3b** und **3c** wurde eine spontane Reaktion anhand einer intensiven Gelbfärbung des Reaktionsgemisches indiziert, während bei der Umsetzung von **3a** keine Reaktion beobachtet wurde, was auf die bereits diskutierten sterischen Gründe zurückgeführt werden könnte. Weitere Testreaktionen ausgehend von **3a**, wie eine Borylierung mit $\text{K}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$, waren erfolglos. Die niedrige Reaktivität der Ausgangsverbindung **2e** in Testreaktionen untermauert die Vermutung der sterischen Abschirmung (siehe Kapitel 6.2.3).



Schema 2.3.23: Die Umsetzung der Diazoniumsalze **3a–c** mit *N,N*-Dimethylanilin war im Falle von **3b** und **3c** erfolgreich und lief spontan bei Raumtemperatur ab. Bei **3a** wurde keine Reaktion beobachtet.

Da die Farbstoffe als Neutralverbindungen vorliegen, wurden diese mittels Flashchromatographie mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Hexan (1:1) isoliert. (*E*)-4-((4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)diazenyl)-*N,N*-dimethylanilin (**4c**) wurde stellvertretend für weitere Untersuchungen herangezogen. Ähnlich wie vergleichbare Farbstoffe, wie Buttergelb oder Methylrot (Abbildung 2.3.14) weist dieser Farbstoff einen

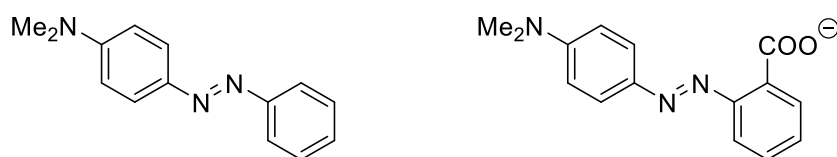
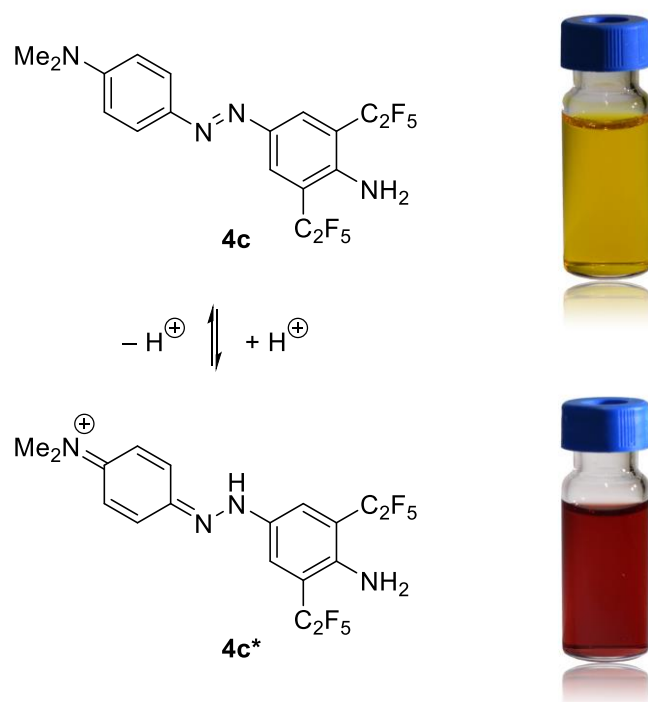


Abbildung 2.3.14: Die Strukturen von Buttergelb (links) und Methylrot (rechts).

pH-Wert abhängigen Photochromismus auf. Solche Verbindungen werden Chromophore genannt und als visuelle Indikatoren für pH-Werte für Lösungen verwendet.

Da **4c** in Wasser keine Löslichkeit aufweist, wurde der Farbstoff in Ethanol gelöst, wobei die Lösung, wie schon die Reaktionslösung (Acetonitril) bei dessen Darstellung, eine intensiv gelbe Farbe aufweist. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (0.5 M) schlug die Farbe zu einem intensiven Rot um, was durch die protonierte Verbindung **4c*** hervorgerufen wird. Aufgrund der elektronenreichen Dimethylamin-Funktion bildet sich vermutlich eine Hydrazon-Chinon-Struktur aus, wobei der entsprechende Stickstoff der Azo-Brücke protoniert wird, wie es auch bei anderen 4-Amino-azobenzol-Derivaten der Fall ist.^[98] Dieses Gleichgewicht ist in Schema 2.3.24 gezeigt, wobei die ethanolischen Lösungen neben den entsprechenden Strukturen gezeigt sind. Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung wurden durch Aufnahme von pH-Wert-abhängigen UV-VIS Absorptionsspektren näher untersucht.



Schema 2.3.24: Der Azofarbstoff **4c** liegt unter sauren Bedingungen in seiner protonierten Form **4c*** vor, was mit einem Farbwechsel von gelb nach rot einhergeht. Rechts neben den Strukturen sind ethanolische Lösungen von **4c** (oben) und **4c*** (unten) abgebildet.

Dafür wurden jeweils 2 mL einer Stammlösung des Farbstoffes **4c** in Ethanol auf 4 mL mit verdünnter Salzsäure von unterschiedlicher Molarität aufgefüllt. Die neutrale Verbindung **4c**, deren Absorptionsspektrum bei der Messung ohne Salzsäure zu sehen ist, weist eine breite Absorptionsbande bei 454 nm und eine schwächere Absorptionsbande bei 323 nm auf (Abbildung 2.3.15). Durch graduelle Zugabe von HCl nimmt die Konzentration der neutralen Verbindung beim Verlauf zu einem niedrigeren pH-Wert ab, was durch die Verringerung der Intensität der Absorptionsbande der neutralen Verbindung bei 454 nm detektiert wird. Gleichzeitig verschiebt sich das Gleichgewicht zu der protonierten Verbindung **4c***, was durch eine Zunahme der Intensität einer starken Absorptionsbande bei 370 nm und einer schwachen Absorptionsbande bei 570 nm beobachtet wurde. Darüber hinaus wurden zwei isosbestische Punkte bei 395 und 524 nm detektiert, was den Übergang zur monoprotinierten Verbindung **4c*** untermauert und eine zweifache Protonierung ausschließt.

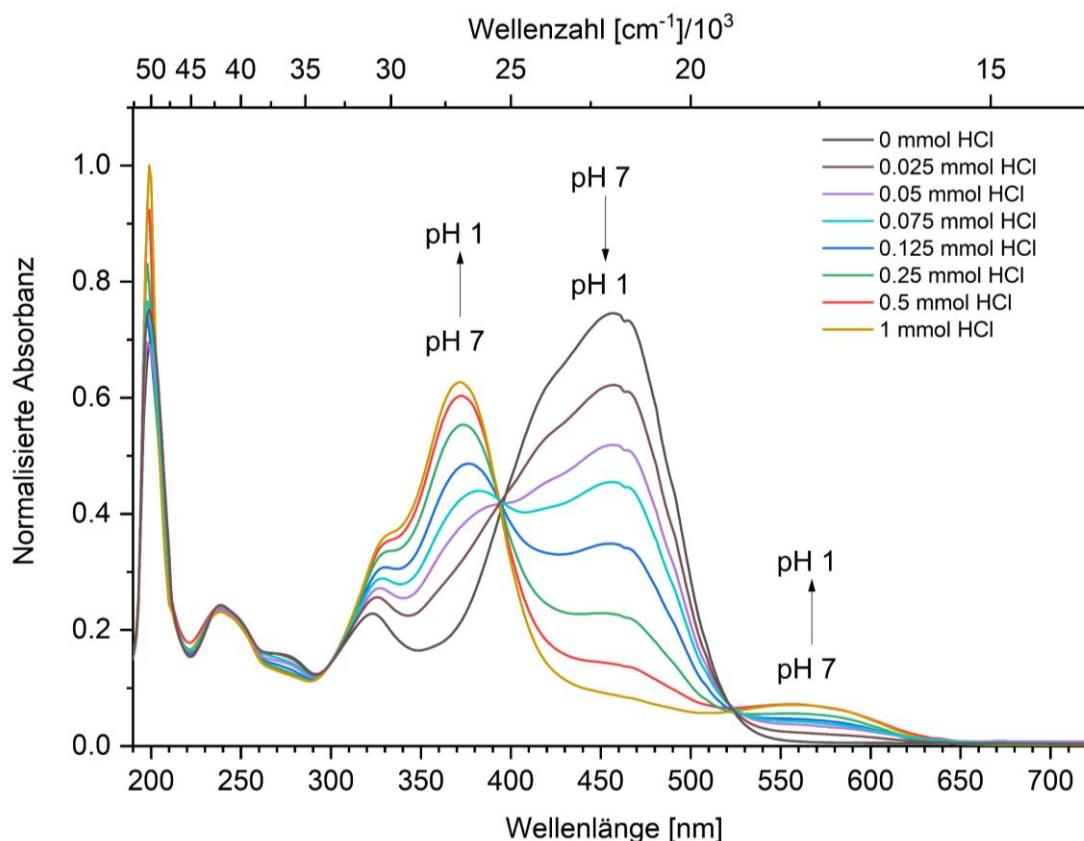


Abbildung 2.3.15: Die UV-VIS-Absorptionsspektren zeigen den graduellen Verlauf von pH-Wert 7 zu 1, wobei die Konzentration der neutralen Verbindung **4c** ab und die der protonierten Verbindung **4c*** zunimmt.

Darüber hinaus wurde der Extinktionskoeffizient von **4c** in Ethanol bei einer Wellenlänge von 430 nm bestimmt. Dafür wurden Absorptionsspektren von unterschiedlich konzentrierten Lösungen aufgenommen (Abbildung 2.3.16) und die Intensität der Absorption bei 430 nm gegen die Konzentration aufgetragen (Tabelle 2.3.8 und Abbildung 2.3.17). Der Extinktionskoeffizient wurde als Steigung der linearen Ausgleichsgeraden aller Punkte mit einem Wert von $25.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bestimmt. Der schwache hypsochrome Effekt der Absorptionsmaxima verglichen mit der pH-Wert abhängigen Messung von 454 nm zu 430 nm ist auf Lösemittleffekte zurückzuführen, da für letztere eine Mischung aus Ethanol und Wasser und für die Messung zur Bestimmung des Extinktionsfaktors ausschließlich Ethanol verwendet wurde.

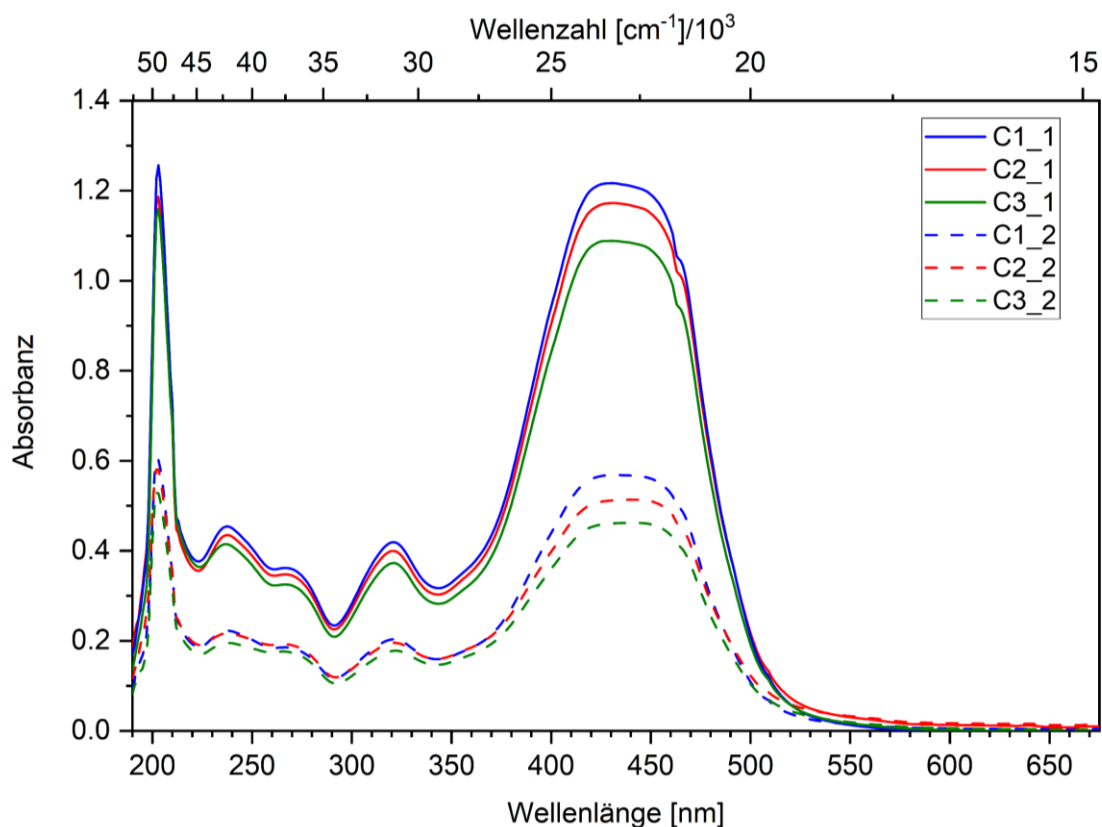


Abbildung 2.3.16: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von **4c**. Die Konzentrationen und deren Extinktion am Absorptionsmaximum von 430 nm sind in Tabelle 2.3.8 aufgeführt.

Tabelle 2.3.8: Auflistung der mittels konzentrationsabhängiger Absorptionsspektroskopie untersuchten Lösungen von **4c** in Ethanol und deren Extinktion bei 430 nm.

Probe	C1_1	C2_1	C3_1
Konzentration [mol·L ⁻¹]	$2.3474 \cdot 10^{-5}$	$2.2069 \cdot 10^{-5}$	$2.0432 \cdot 10^{-5}$
Extinktion x = 430 nm	0.56801	0.51184	0.46073
Probe	C1_2	C2_2	C3_2
Konzentration [mol·L ⁻¹]	$4.69472 \cdot 10^{-5}$	$4.41382 \cdot 10^{-5}$	$4.08631 \cdot 10^{-5}$
Extinktion x = 430 nm	1.2168	1.1724	1.08852

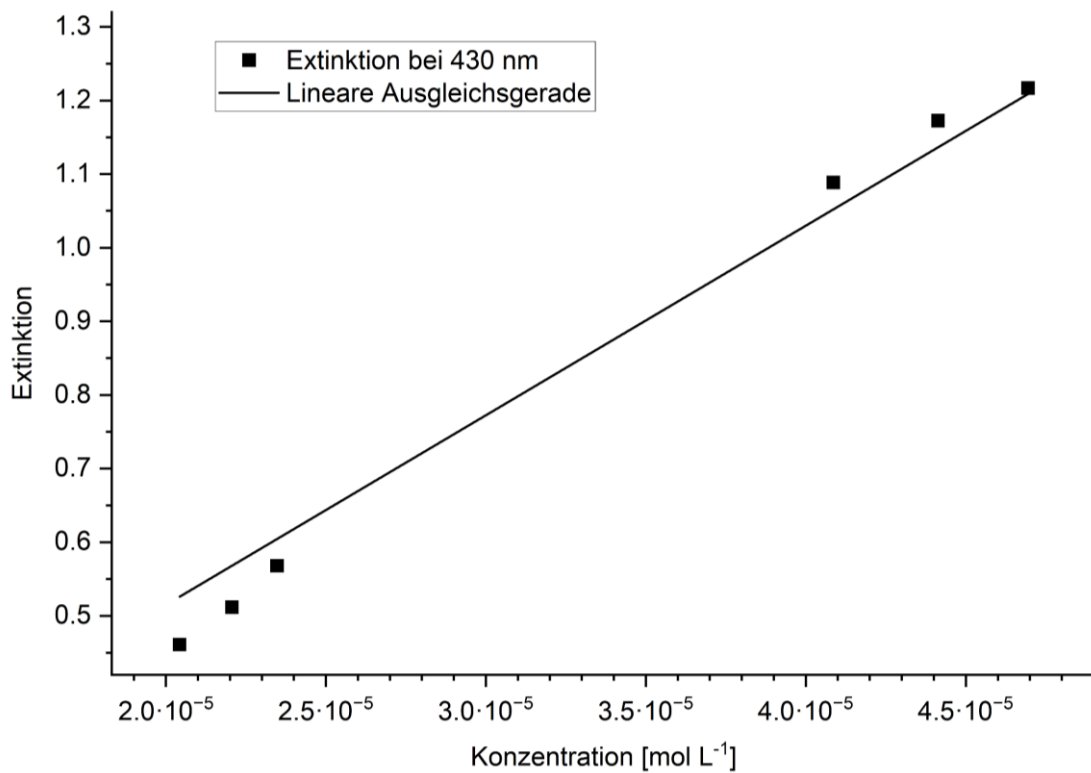


Abbildung 2.3.17: Aus der Steigung der linearen Ausgleichsgeraden wurde ein Extinktionskoeffizient von $25.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ermittelt.

2.3.4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierungen

Die Umsetzungen der drei pentafluorethylierten Anilin-Derivate **2e**, **2f** und **2p** zu den entsprechenden Tetrafluoroborat-Diazoniumsalzen bewirkt in den ^{19}F -NMR-Spektren keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten verglichen mit ihren Ausgangsverbindungen. Erwartungsgemäß ist in den ^{19}F -NMR-Spektren der drei Diazoniumsalze, zusätzlich zu den Signalen der C_2F_5 -Gruppen, mit einem relativen Integralwert von vier das Signal der vier Fluoratome des Tetrafluoroborat-Anions in einem chemischen Verschiebungsbereich von -151.0 bis -152.0 ppm detektierbar. Darüber hinaus werden in den ^{11}B -NMR-Spektren die Resonanzen der Boratome der Tetrafluoroborat-Anionen bei einer chemischen Verschiebung von -1.2 ppm beobachtet. Im Gegensatz zu den Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der aromatischen ^1H -Kerne der Diazoniumsalze verglichen mit ihren ursprünglichen Anilin-Derivaten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der reduktiven Formylierungsreaktion von **2b** (Schema 2.3.15) weisen ein 3:1-Gemisch von zwei Rotameren auf, welche durch die Hinderung der Rotation um die *N*-Carbonyl-Bindung bedingt ist (Abbildung 2.3.18). Beide Rotamere wurden in Lösung detektiert, im Festkörper wurde ausschließlich das *cis*-Isomer detektiert (Kapitel 2.3.4.4). Für die Identifizierung der Isomere wurden im ^1H -NMR-Spektrum die $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der beiden ^1H -Kerne der Formyl-Einheiten verglichen, welche bei einer chemischen Verschiebung von 8.42 und 8.35 ppm detektiert werden. Die mit 1.5 Hz vergleichsweise kleine Kopplungskonstante des Hauptisomers wurde dem *cis*-Isomer und die größere Kopplungskonstante mit 11.2 Hz dem *trans*-Isomer zugeordnet. Das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Isomer bedingt sich durch den sterischen Einfluss.^[99] Im ^{19}F -NMR-Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Fluoratome der CF_2 -Einheiten der C_2F_5 -Gruppen der beiden Rotamere um 84 Hz. Die Signale der Fluoratome der CF_3 -Einheiten beider Rotamere weisen die gleiche chemische Verschiebung bei 84.04 ppm auf, was durch den relativen Integralwert von sechs ersichtlich ist.

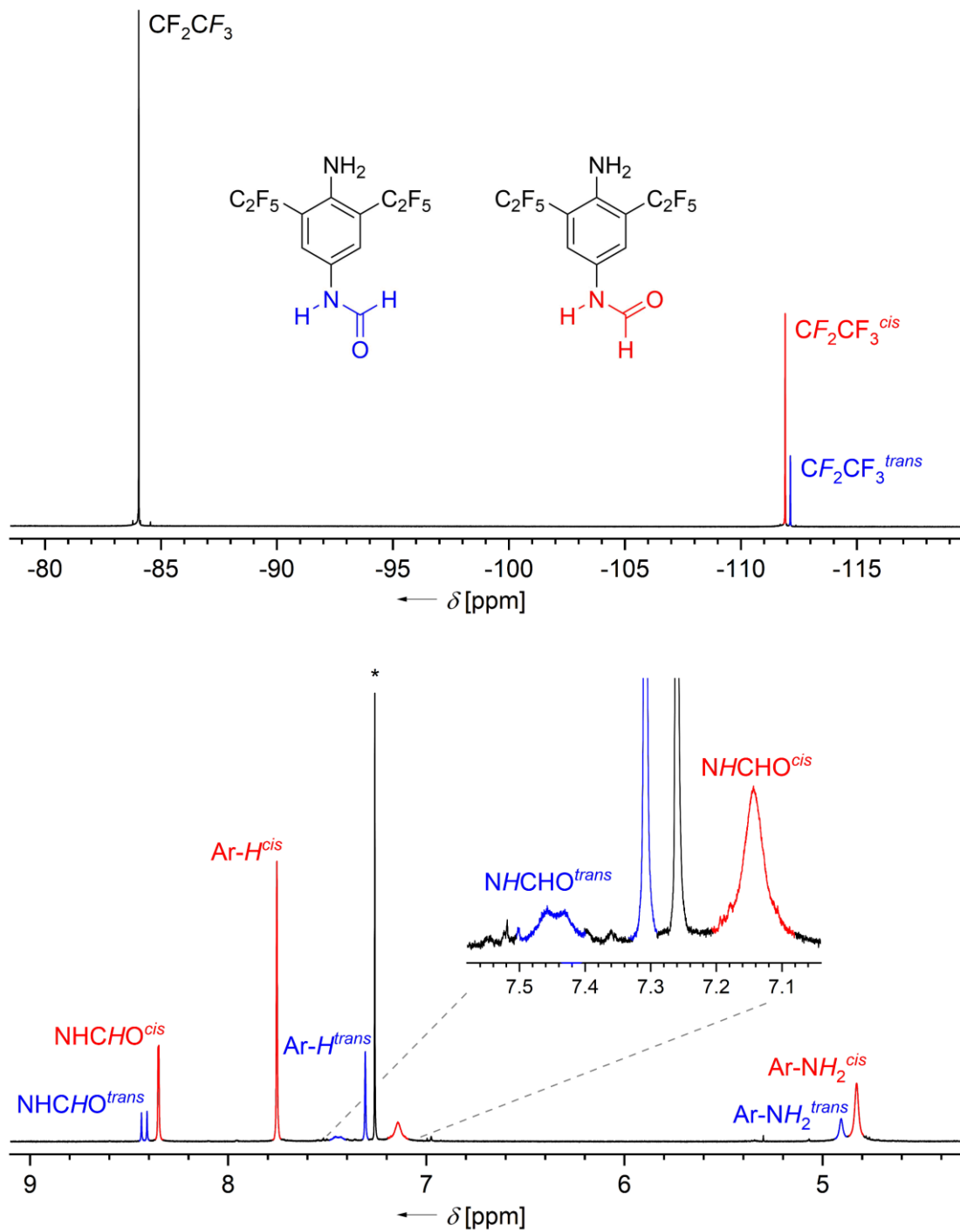


Abbildung 2.3.18: ^{19}F -NMR-spektroskopische (oben) und ^1H -NMR-spektroskopische (unten) Untersuchung der reduktiven Formylierung von **2b**. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die Strukturen der beiden detektierten Rotamere abgebildet und in den Spektren die Signale des *cis*-Isomers rot und die des *trans*-Isomers blau eingefärbt.

Bei der Synthese von **3c** wurde die Diazotierung von ausschließlich einer Amino-Gruppe NMR-spektroskopisch beobachtet. Die Identifizierung der diazotierten Amino-Gruppe erfolgte mittels ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektroskopie. Da hierbei kein Kreuzsignal der aromatischen ^1H -Kerne mit den ^1H -Kernen der Amino-Gruppe aus dem 2D-Spektrum hervorgeht, indiziert, dass es sich dabei um die Diazotierung der Amino-Gruppe in *para*-Position handelt. Diese Vermutung wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Kapitel 2.3.4.4). Die Selektivität liegt vermutlich an der besseren Zugänglichkeit dieser Amino-Gruppe, wohingegen die zweite Amino-Gruppe durch die zwei C_2F_5 -Gruppen in direkter Nachbarschaft sterisch abgeschirmt ist.

2.3.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 2.3.19 sind die IR- und Ramanspektren der Diazoniumsalze **3a–c** abgebildet und ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten in Tabelle 2.3.9 zusammengefasst. In den Ramanspektren sind im Bereich von 2239 cm^{-1} bis 2318 cm^{-1} als intensivste Banden die der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen detektierbar. Die Lage der Banden ist abhängig von den weiteren vorhandenen funktionellen Gruppen der Verbindungen, wobei die in *para*- und *ortho*-Position befindlichen Gruppen den stärksten Effekt ausüben.^[100-101] **3a** und **3b** weisen an dieser Position eine C_2F_5 -Gruppe auf, durch deren elektronenziehende Eigenschaft die Banden der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung mit 2309 cm^{-1} und 2318 cm^{-1} bei vergleichsweise hohen Wellenzahlen zu finden sind.

Tabelle 2.3.9: Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Kationen der Diazoniumsalze **3a–c**.^a

Verbindung	Raman		IR	
	$\tilde{\nu}(\text{N}\equiv\text{N})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$
3a	2309	1611	3105, 3076	n.v. ^b
3b	2318	1587	3106	n.v. ^b
3c	2239	1612	3114	3518, 3404

^a $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , ^b nicht vorhanden

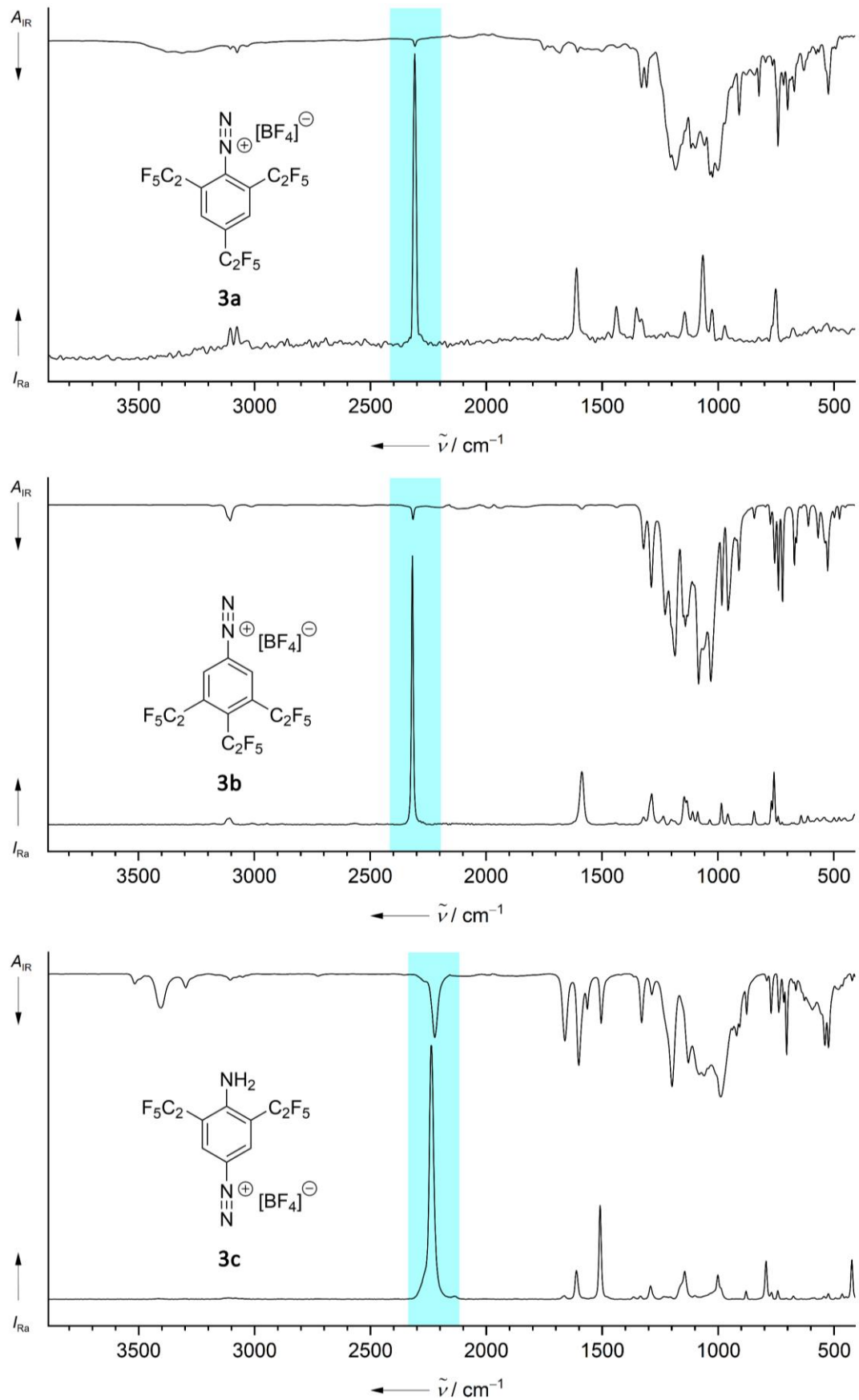


Abbildung 2.3.19: IR- und Raman-Spektren der Diazoniumsalze **3a–c**. Die charakteristischen N≡N-Schwingungsbanden sind blau eingefärbt.

3c hingegen weist eine Amino-Gruppe in *para*-Position auf, welche eine π -Elektronendonierende Eigenschaft besitzt. Da es sich bei der Diazo-Gruppe um eine elektronenziehende Gruppe handelt, kann die Verbindung durch die in Abbildung 2.3.20 gezeigten Grenzstrukturen formuliert werden.

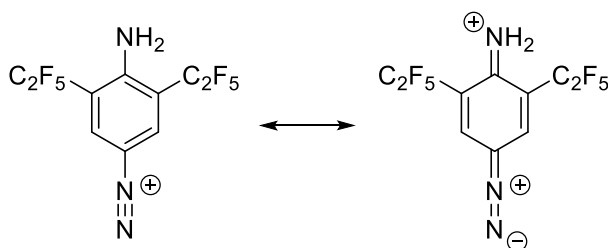


Abbildung 2.3.20: Mesomere Grenzstrukturen des Kations von **3c**.

Diese Mesomerie führt zu einer Verkürzung der C–N₂-Bindung und einer Verlängerung der CN≡N-Bindung, was experimentell mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde und in Kapitel 2.3.4.4 diskutiert wird. Sie wirkt sich außerdem auf die Lage der Bande der N≡N-Streckschwingung im Ramanspektrum bei 2239 cm⁻¹ aus, welche verglichen mit den Diazoniumsalzen **3a** und **3b** um 70 cm⁻¹ beziehungsweise um 79 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.

2.3.4.4 Einkristallstrukturanalysen

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle von **2p** wurden durch Sublimation und von **2g** sowie **2q** durch Umkristallisation aus Methylglykol beziehungsweise Petrolether erhalten. **2g** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). In monoklinen Raumgruppen kristallisieren **2q** ($P2_1/n$, $Z = 4$) und **2p** ($P2_1/c$, $Z = 8$). Die Molekülstrukturen im Kristall sind in Abbildung 2.3.21 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.3.10 aufgeführt. Im Vergleich zu Anilin ($d(\text{N1}-\text{C1}) = 1.392(6) \text{ \AA}$)^[69] sind die N1–C1-Bindungslängen von **2g**, **2p** und **2q** bedingt durch den negativen induktiven Effekt der C₂F₅-Gruppen leicht verkürzt. Verglichen mit den in Kapitel 2.3.2.3 diskutierten Anilin-Derivaten **2a**, **2b**, **2e** und **2f**

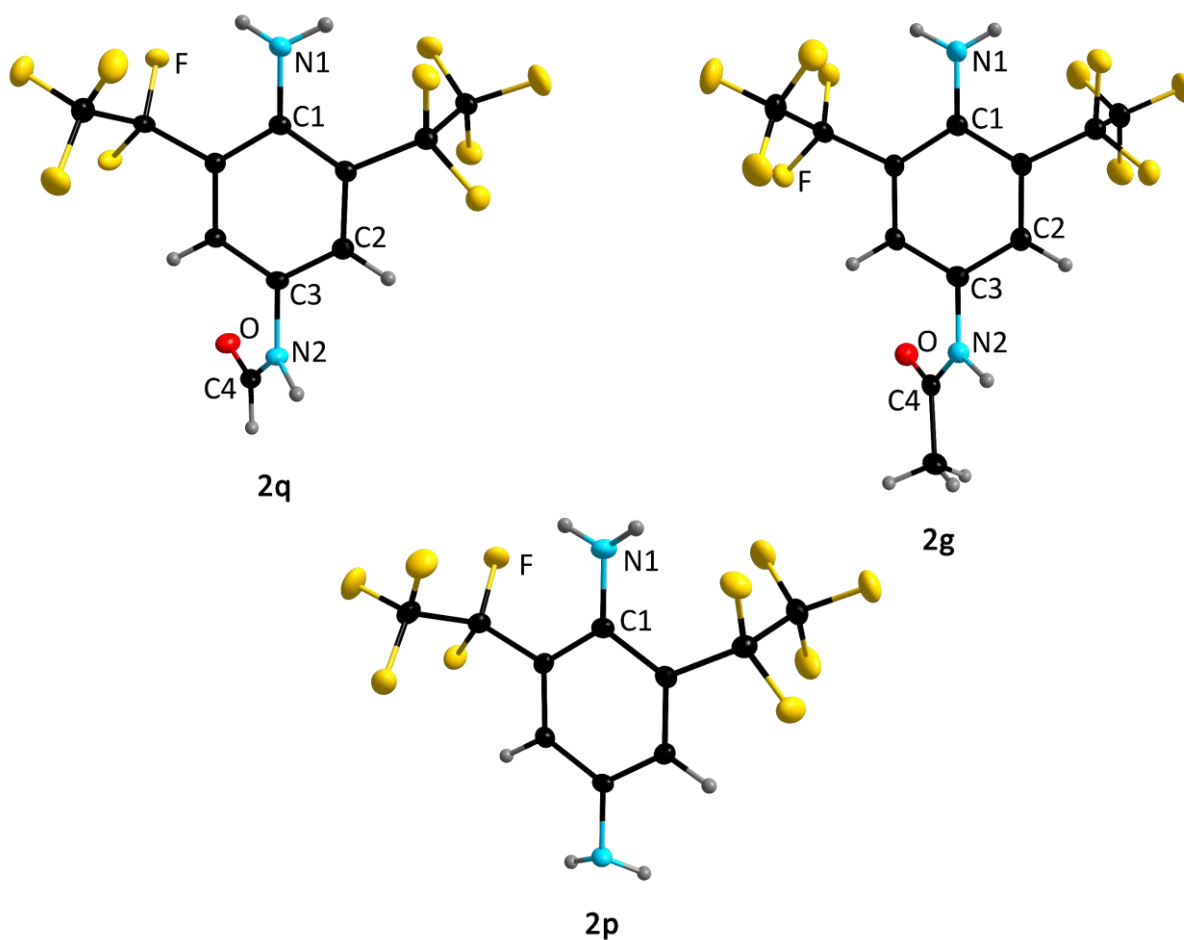


Abbildung 2.3.21: Molekülstrukturen von **2q** (oben links), **2g** (oben rechts) und **2p** (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2.3.10: Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel in den Molekülstrukturen von **2q**, **2g** und **2p** im Kristall.^{a,b,c}

Verbindung	$d(\text{N1}-\text{C1})$	$\Phi(\text{C2}-\text{C3}-\text{N2}-\text{C3})$	$\varphi(\text{A1}\cdots\text{H}-\text{N2})$	$d(\text{A1}\cdots\text{N2})^d$
2p	1.3776(16)	n.v.	164.2(16)	3.1506(15)
2q	1.3704(14)	48.67(17)	174.6(17)	2.9489(13)
2g	1.3782(16)	54.52(17)	160.4(18)	2.8139(14)

^a d in Å, Φ und φ in °. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte. ^c n.v. nicht vorhanden. ^d Distanz zwischen Protonendonator und -akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung (A1 = O/N).

($d(\text{N1}-\text{C1}) = 1.3426(2) - 1.360(6) \text{ \AA}$) sind die N1–C1-Bindungslängen jedoch verlängert, was auf die zusätzlichen elektronenziehenden Effekte der Pentafluorethyl-Gruppe beziehungsweise der Nitro-Gruppe in *para*-Position von Ersteren zurückzuführen ist.

Da die Acetamid-Gruppe im Vergleich zur Formamid-Gruppe ein größeres räumliches Volumen einnimmt, weist diese einen um $5.85(17)^\circ$ größeren Torsionswinkel $\Phi(\text{C2}-\text{C3}-\text{N2}-\text{C3})$ auf. Alle drei Verbindungen bilden schwache^[102] Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche in Abbildung 2.3.22 gezeigt sind. Während diese bei **2p** zwischen den Amin-Gruppen in *para*-Position ausgebildet sind, liegen sie bei **2q** und **2g** zwischen dem Sauerstoffatom und der NH-Einheit der Formamid- beziehungsweise der Acetamid-Gruppe vor.

Von den Diazoniumsalzen **3a–c** wurden für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle durch langsame Diffusion von Dichlormethan in eine Lösung aus dem entsprechenden Diazoniumsalz in Acetonitril erhalten. Geeignete Kristalle von **2s** wurden durch langsames Entfernen des Lösemittels einer Acetonitril-Lösung erhalten. In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren **3a** ($Z = 8$), **3c** ($Z = 4$) und **2s** ($Z = 4$). **3b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Die Molekülstrukturen im Kristall sind in Abbildung 2.3.23 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen der Diazoniumsalze sind in Tabelle 2.3.11 aufgeführt.

Die Umsetzung der Amino-Gruppe zur Diazonium-Funktion geht bei den Diazoniumsalzen **3a–c** mit einer Verlängerung der C1–N1-Bindungslängen einher, was mit der Änderung von elektronendonierendem zu elektronenziehendem Effekt dieser Substituenten übereinstimmt. Da **3a** und **3b** ausschließlich elektronenziehende Substituenten aufweisen, ist hier die größte Verlängerung der C1–N1-Bindungslängen von $0.065(6) - 0.069(2) \text{ \AA}$ detektierbar. Da **3c** neben der Diazonium-Funktion eine Amino-Gruppe in *para*-Position aufweist, verlängert sich die C1–N1-Bindungslänge nicht signifikant. Dafür verkürzt sich entsprechend die C4–N3-Bindungslänge um $0.049(3) \text{ \AA}$, was einer Erhöhung der Bindungsordnung analog der mesomeren Resonanzstruktur in Abbildung 2.3.20 entspricht. Durch diesen erhöhten Doppelbindungscharakter ist das Diazoniumkation außerdem stabiler, jedoch weist es auch verglichen mit den anderen Diazoniumkationen eine geringere Elektrophilie auf.^[100] Dass die chinoide Grenzstruktur der Diazoniumsalze **3a** und **3b** einen geringeren Anteil

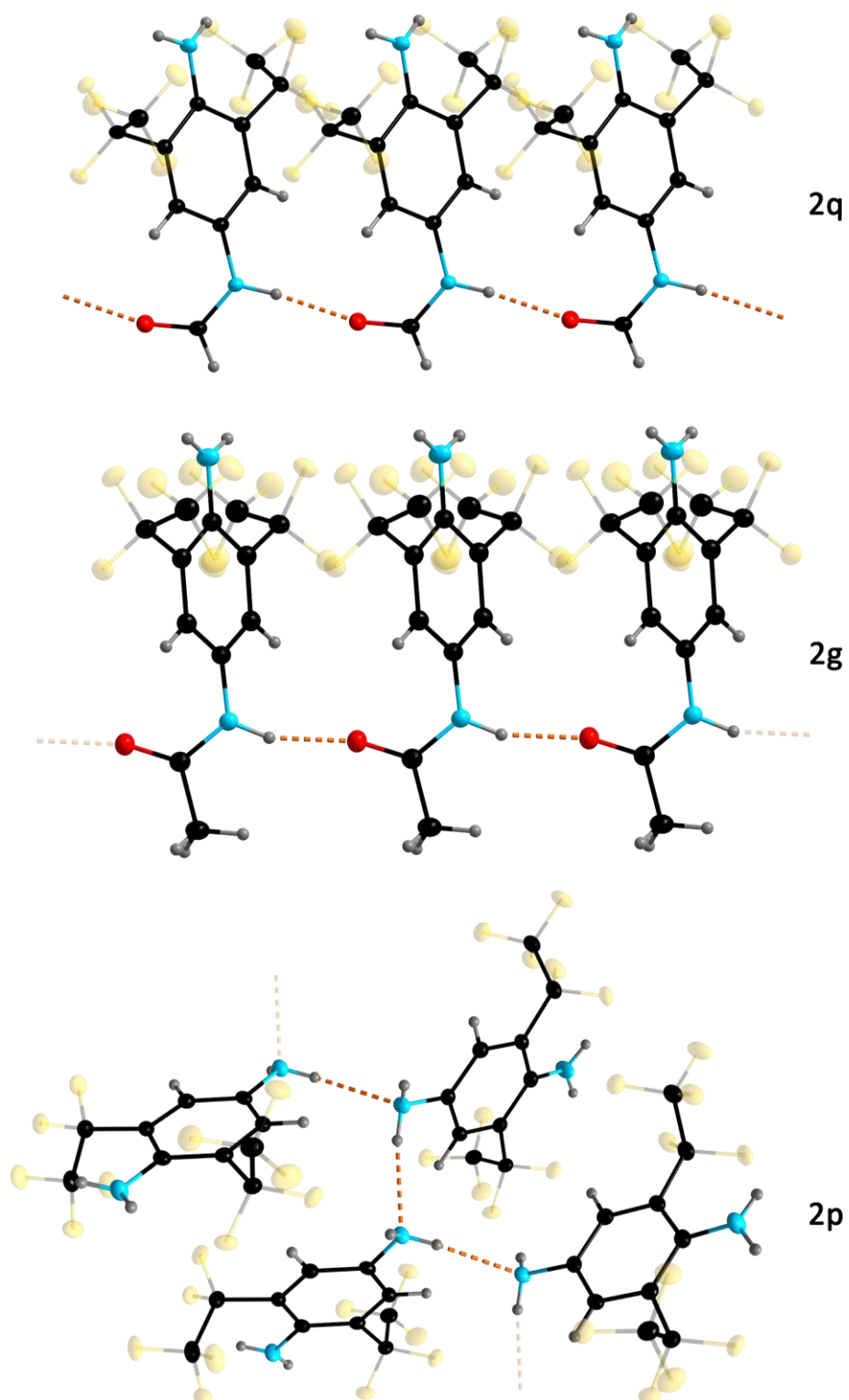


Abbildung 2.3.22: Ausschnitt der eindimensionalen Netzwerkstrukturen von **2q** (oben), **2g** (mittig) und **2p** (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht sind die Fluoratome mit 30% Opazität dargestellt).

Tabelle 2.3.11: Ausgewählte Bindungslängen in den Molekülstrukturen der Kationen von **3a–c** sowie zu Vergleichszwecken die Parameter ihrer Ausgangsverbindungen aus Tabelle 2.3.4 und Tabelle 2.3.10 im Kristall.^{a,b,c}

Verbindung	$d(\text{N1–C1})$	$d(\text{C1–C2})$	$d(\text{C2–C3})$	$d(\text{C4–N3})$
3a	1.425(4)	1.388(4)	1.380(4)	n.v.
3b	1.426(2)	1.380(3)	1.393(3)	n.v.
3c	1.369(4)	1.401(3)	1.371(3)	1.329(3)
2,4,6-(C ₂ F ₅) ₃ -anilin (2e)	1.360(6)	1.417(7)	1.390(6)	n.v.
3,4,5-(C ₂ F ₅) ₃ -anilin (2f)	1.3569(1)	1.3915(1)	1.3832(1)	n.v.
2,6-(C ₂ F ₅) ₃ -4-NH ₂ -anilin (2p)	1.3776(16)	1.3859(16)	1.3955(16)	1.3781(16)

^a d in Å. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte. ^c n.v. nicht vorhanden.

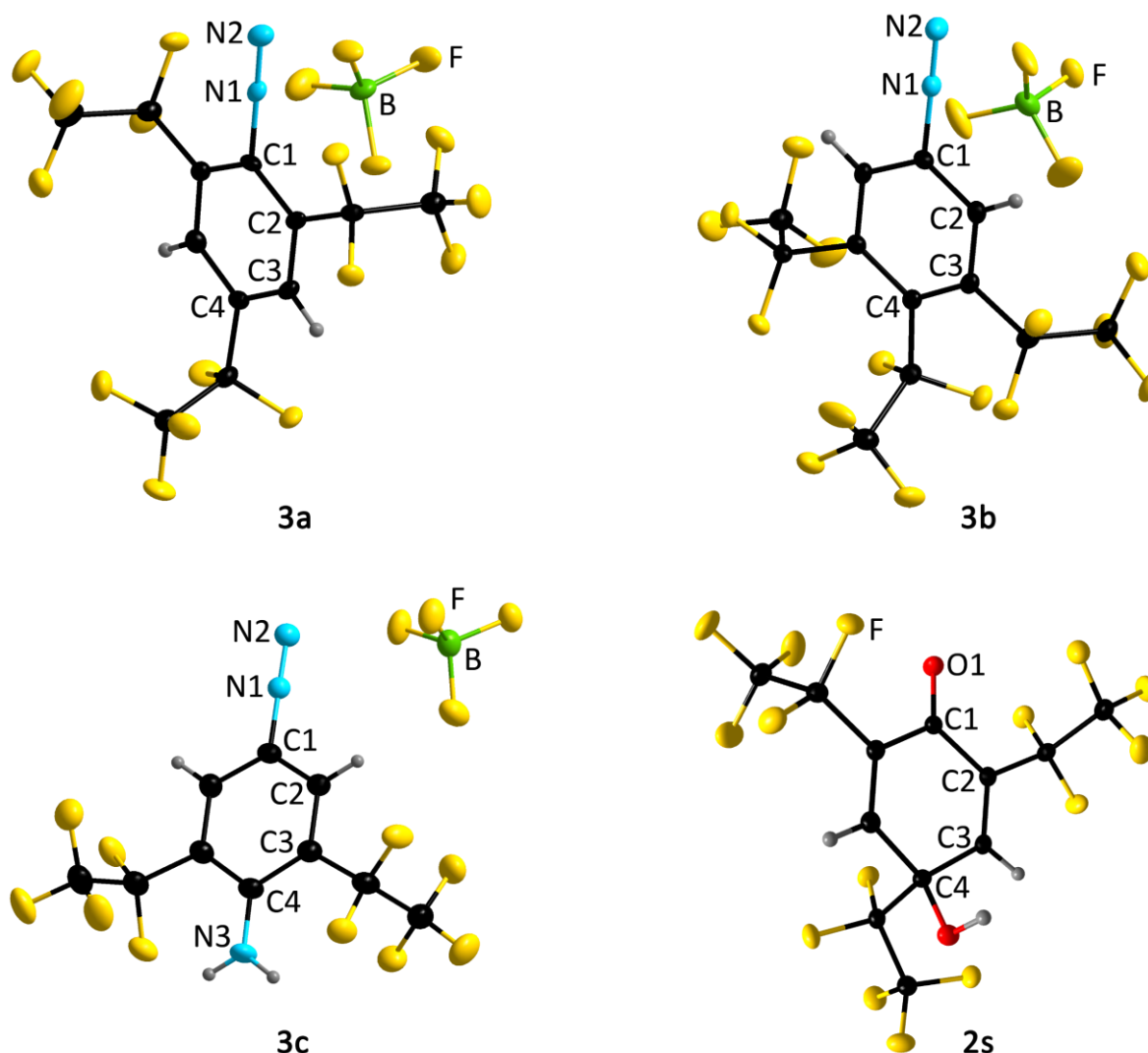


Abbildung 2.3.23: Molekülstrukturen von **3a** (oben links), **3b** (oben rechts), **3c** (unten links) und **2s** (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

als in ihren Ausgangsverbindungen hat, ist neben der Verlängerung der C1–N1-Bindungslängen zudem an der Verkürzung der C1–C2-Bindungslängen und der Verlängerung der C2–C3-Bindungslängen ersichtlich.

Die in Kapitel 2.3.3.3 diskutierten Bindungsparameter der pentafluorethylierten Phenole lassen sich mit **2s** vergleichen. Eine Gegenüberstellung der strukturellen Parameter von **2s** mit **2k** ist in Tabelle 2.3.12 gelistet. Die O1–C1-Bindungslänge von **2s** ist mit 1.2182(17) Å verkürzt und liegt im Bereich von typischen C(sp²)=O-Doppelbindungen.^[103] Ebenfalls ist die C1–C2-Bindungslänge verlängert und die C2–C3-Bindungslänge verkürzt. Das Ringsystem liegt nicht planar, sondern in einer Boot-Konformation verzerrt vor. C1 ist dabei um 7.01(10)° und C4 um 8.59(13)° abgewinkelt. Bei C4 handelt es sich um einen verzerrt tetraedrisch umgebenen sp³-Kohlenstoff mit Winkeln von 105.29(10)° – 113.06(11)°. Im Festkörper liegen zwischen dem Sauerstoffatom des Ketons und der Hydroxy-Gruppe Wasserstoffbindungen vor, wodurch eine kettenartige Struktur ausgebildet wird.

Tabelle 2.3.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen von **2s** sowie zu Vergleichszwecken die Parameter von **2k** im Kristall.^{a,b}

	2k	2s
$d(\text{O1}-\text{C1})$	1.272(3)	1.2182(17)
$d(\text{C1}-\text{C2})$	1.438(3)	1.4875(18)
$d(\text{C2}-\text{C3})$	1.379(3)	1.3330(19)
$d(\text{O1}\cdots\text{D1})^c$	2.647(3)	2.7776(13)
$\angle(\text{O1}\cdots\text{H}-\text{D1})$	168(3)	170.0(17)

^a d in Å, \angle in °. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte. ^c Distanz zwischen Protonendonator und -akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung (D1 = O/N).

2u wurde sowohl als Co-Kristall mit pinBOH, beziehungsweise mit B₂pin₂, als auch als Reinsubstanz kristallisiert. Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus einer Acetonitrillösung (**2u**·B₂pin₂) und durch Sublimation (**2u**·pinBOH) erhalten. **2u**·B₂pin₂ und **2u**·pinBOH kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), **2u**

hingegen in der orthorhombischen Raumgruppe *Iba2* ($Z = 8$). **2u** weist eine Fehlordnung des gesamten Moleküls auf, die durch eine Spiegelebene durch C1 und C4 translatiert wird, wodurch der aromatische Ring um 18° verdreht ist. Da durch die Fehlordnung die Bindungsparameter einen größeren Varianzbereich aufweisen als bei den Co-Kristallen, wurden die Bindungsparameter der Molekülstruktur von **2u** anhand der Co-Kristalle bestimmt und in Tabelle 2.3.13 zusammengefasst. Die Bindungslängen innerhalb von **2u**·B₂pin₂ und **2u**·pinBOH sind vergleichbar. Die N1–C1-Bindungslängen sind im Vergleich zu den bisher diskutierten Anilin-Derivaten verkürzt, was für einen ausgeprägten mesomeren Effekt spricht und mit der des entsprechenden Diazoniumsalzes vergleichbar ist. Im Strukturmotiv von **2u**·pinBOH sind immer zwei aromatische Ringe parallel mit Versatz zueinander angeordnet. Bei dieser π – π -Interaktion weisen beide Ebenen eine Distanz von 3.5922(38) Å und einen Versatz der Aromaten um 1.170(4) Å auf (Abbildung 2.3.24, rechts oben). Die Pentafluorethyl-Gruppen sind auf eine Seite des Rings abgewinkelt und sind vom zweiten Ring abgewandt. Die co-kristallisierten pinBOH-Gruppen bilden Dimere, die über zwei O'...H–O''-Wasserstoffbrückenbindungen mit $d(\text{O1}'\cdots\text{O2}'') = 2.7477(10)$ Å verknüpft sind. Beide Wasserstoffe der Amino-Gruppe der **2u**-Einheit bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Sauerstoffatomen einer pinBOH-Einheit mit $d(\text{N}\cdots\text{O1}') = 2.9558(13)$ Å und $d(\text{N}\cdots\text{O2}') = 3.0061(12)$ Å aus (Abbildung 2.3.24, links). Anders als bei **2u**·pinBOH sind bei **2u** und **2u**·B₂pin₂ die Pentafluorethyl-Gruppen alternierend abgewinkelt angeordnet (Abbildung 2.3.24, rechts unten).

Tabelle 2.3.13: Ausgewählte Bindungslängen in den Molekülstrukturen von **2u**·pinBOH und **2u**·B₂pin₂ im Kristall.^{a,b}

Verbindung	$d(\text{N1}-\text{C1})$	$d(\text{C1}-\text{C2})$	$d(\text{C2}-\text{C3})$
2u ·pinBOH	1.3520(14)	1.4262(14)	1.3884(14)
2u ·B ₂ pin ₂	1.3635(16)	1.4238(17)	1.3903(16)

^a d in Å. ^b Bei Symmetrie gemittelte Werte.

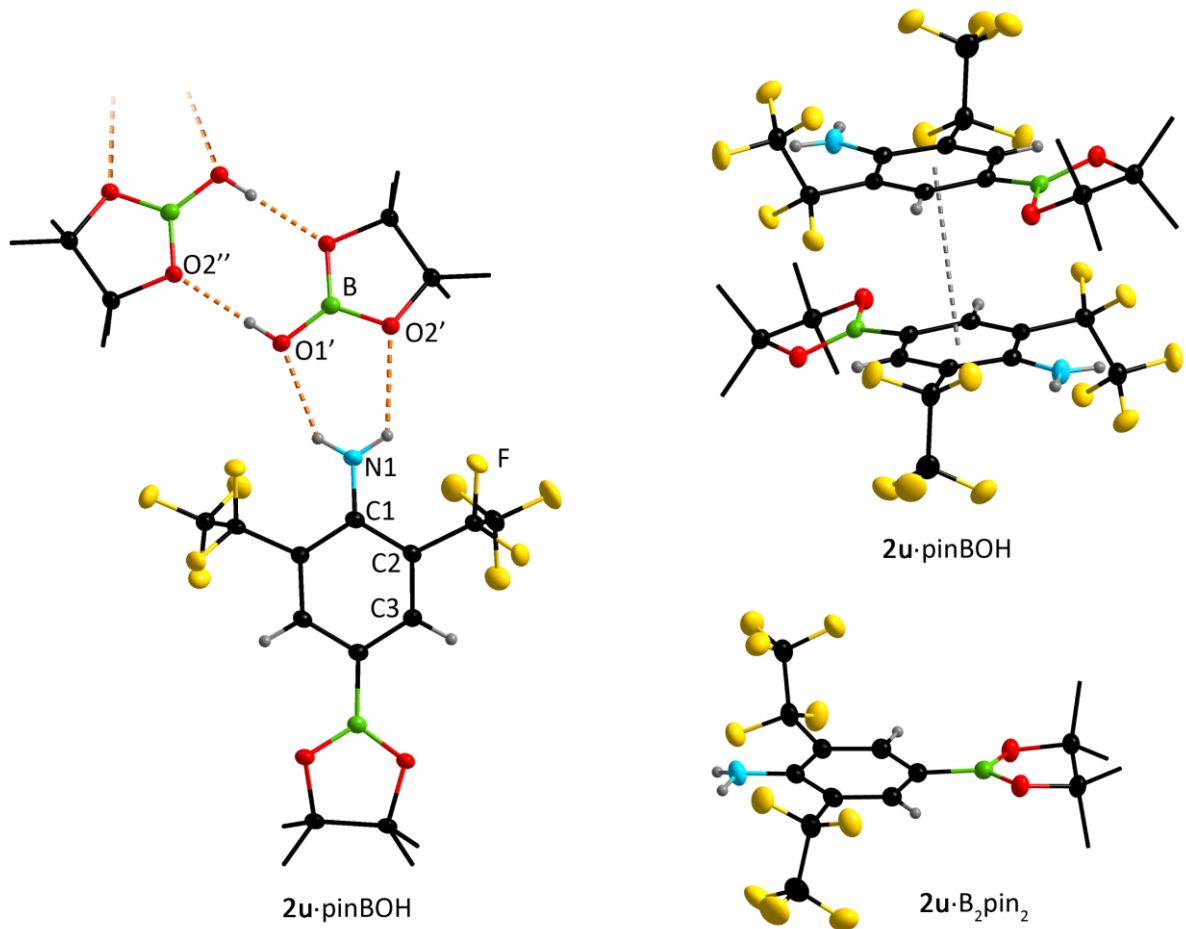


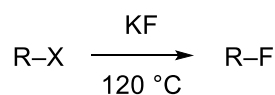
Abbildung 2.3.24: Ausschnitte der Struktur motive von **2u-pinBOH** (links und oben rechts) und **2u-B₂pin₂** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen ausgeblendet. Co-kristallisiertes B₂pin₂ von **2u-B₂pin₂** ist ebenfalls nicht dargestellt).

3 Direkte Fluorierung mittels ECF

3.1 Einführung

Während in Kapitel 2 pentafluoralkylierte Verbindungen durch die Einführung einer bereits perfluorierten Ethyl-Gruppe dargestellt wurden, handelt dieses Kapitel von der komplementären Synthesemethode perfluoralkylierter Verbindungen – der direkten Fluorierung, bei welcher eine in einer Verbindung bereits vorhandene Alkyl-Gruppe fluoriert wird.^[104] Diese nachträgliche Fluorierung bietet unter anderem den Vorteil ^{18}F -Isotope einzuführen: Die dabei erhaltenen isotopenmarkierten Verbindungen nehmen eine wichtige Stellung in der Nuklearmedizin im Bereich der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) ein.^[105-106] Bei den ersten Fluorierungsversuchen von Moissan^[3-6] mit elementarem Fluor beobachtete er, dass bei den Reaktionen große Mengen Energie frei werden, welche nicht selten zu Explosionen führten.^[2] Eine Betrachtung der Energiebilanz zeigt, dass zusätzlich zur Differenz der Bindungsenergien von C–F- (ca. 116 kcal mol⁻¹) zu C–H- (ca. 99 kcal mol⁻¹) oder C–C-Bindungen (ca. 83 kcal mol⁻¹) die geringe Dissoziationsenergie zur Spaltung der F–F-Bindung (37 kcal mol⁻¹) diese Reaktionen bedingen. Erste Entwicklungen^[107] zur Kontrolle der Reaktion waren die Verdünnung in Stickstoff beziehungsweise Kohlenstoffdioxid sowie der Einsatz von hochvalenten Metallfluoriden wie CoF_3 oder SbF_5 . Als eine weitere Gruppe von Fluorierungsreagenzien entwickelten sich Halogenfluoride wie ClF , ClF_3 und BrF_3 . Durch Verbesserungen der apparativen Aufbauten und Entwicklungen von neuen Fluorierungsreagenzien ist es möglich, dass heutzutage diese einfacher handhabbar und die Reaktionen damit auch in nicht speziell dafür ausgestatteten Laboren durchgeführt werden können.

Bei einer Einteilung der Reaktionstypen der Fluorierung in Untergruppen, bildet die nukleophile Fluorierung die größte Untergruppe, wobei im Folgenden die wichtigsten Methoden zusammengefasst werden. In polaren Lösemitteln ist Fluorid bei einer aliphatischen Fluorierung eine schlechte Abgangsgruppe, was beispielsweise bei der Finkelsteinreaktion zum Tragen kommt (Schema 3.1.1).^[2] Hat das Fluorid-Anion keine Möglichkeit Wasserstoffbrücken oder Wechselwirkungen mit einem Kation auszubilden, ist es eine starke Lewis-Base beziehungsweise ein gutes Nukleophil, welches auch als „nacktes Fluorid“ bezeichnet wird.^[108]



Schema 3.1.1: Fluorierung mittels Finkelstein-Reaktion.

Diese liegen vor allem bei Verwendung von aprotischen Lösemitteln und schwach koordinierenden Kationen vor. Beispiele hierfür sind Tetramethylammoniumfluorid (TMAF),^[109] Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF),^[110] Tetramethylphosphoniumfluorid^[111] oder Cobaltoceniumfluorid,^[112] deren Strukturformeln in Abbildung 3.1.1 gezeigt sind. Neben der Verwendung von nackten Fluoriden besteht alternativ die Möglichkeit, indirekt die Reaktivität des Fluorid-Anions durch den Einsatz von Lewis-Säuren zu erhöhen, was beispielsweise bei der bereits in der Einleitung erwähnten *Swarts*-Reaktion Einsatz findet.^[20]

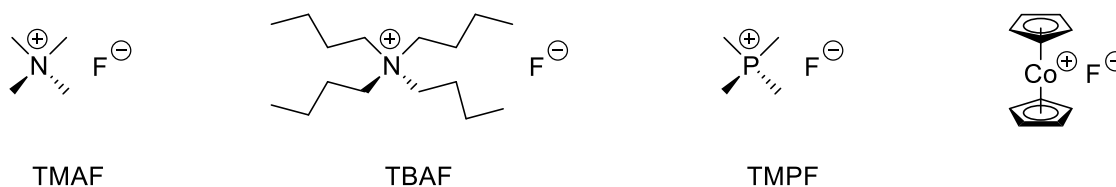


Abbildung 3.1.1: Beispiele für Quellen von „nacktem Fluorid“: Tetramethylammoniumfluorid (TMAF), Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), Tetramethylphosphoniumfluorid (TMPF) und Cobaltoceniumfluorid.

Eine der einfachsten Fluoridquellen stellt Fluorwasserstoff dar, welches jedoch eine signifikante Toxizität aufweist. Da Fluorwasserstoff einen relativ geringen Siedepunkt besitzt (19.5 °C) und bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, wurden durch Zugabe von Wasserstoffbrücken-Akzeptoren Reagenzien entwickelt, welche einfacher zu handhaben sind. Beispiele hierfür sind Amin-Verbindungen, zu denen Pyridin·9HF (Olahs Reagenz)^[113] oder Et₃N·3HF (TREAT HF) zählen, welche nur noch einen sehr niedrigen, beziehungsweise keinen Dampfdruck mehr aufweisen und deshalb als „gezähmtes HF“ bezeichnet werden.

Befindet sich das Fluoratom in einer Verbindung in einer elektronenarmen Umgebung, kann es als elektrophile Fluorquelle fungieren. Beispiele hierfür sind FClO_3 , CF_3COOF oder F-TEDA (Selectfluor) (Abbildung 3.1.2). Ebenfalls ein elektrophiles Fluorierungsreagenz stellt Xenondifluorid dar, welches gleichzeitig ein starkes Oxidationsmittel ist. Xenondifluorid überzeugt außerdem durch eine einfache Aufarbeitung, da das gebildete Xenon als inertes Gas aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.

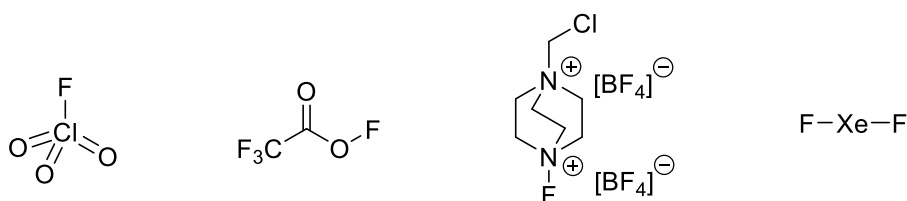


Abbildung 3.1.2: Beispiele für elektrophile Fluorierungsreagenzien (von links nach rechts): Perchlorylfluorid, Trifluoroacetyl-hypofluorid, F-TEDA (Selectfluor) und Xenondifluorid.

Die elektrochemische Fluorierung ist eine weitere bedeutende Möglichkeit zur Einführung von Fluorsubstituenten. Neben der Elektrolyse in Schmelzen von Fluoridsalzen an Edelmetall- oder Graphitanoden und der Elektrolyse in einer Schmelze aus Kaliumfluorid und Fluorwasserstoff ($\text{KF}\cdot 2\text{HF}$),^[114] wurde während des Manhattan Projekts eine dritte Methode durch Simons *et al.* entwickelt und nach Freigabe 1949 veröffentlicht.^[115-119] Bei diesem als Simons-Prozess bezeichneten Verfahren wird eine Lösung aus einer zu fluorierenden Verbindung in wasserfreiem Fluorwasserstoff (im Folgenden aHF, englisch für *anhydrous HF*) elektrolysiert.

Die Fluorierung erfolgt an einer Nickelanode, parallel dazu entstehen an der kathodischen Seite stöchiometrische Mengen Wasserstoff. Die Fluorierung erfolgt nach heutigem Kenntnisstand durch hochvalente Nickelfluoride (NiF_3 dotiert mit NiF_4).^[120-122] Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 3.1.3 gezeigt. Initial wird an der Anodenoberfläche ein Film von NiF_2 durch Präelektrolyse von elementarem Nickel in aHF gebildet. Durch weitere Präelektrolyse von NiF_2 in aHF bildet sich eine Schicht aus den hochvalenten Nickelfluoriden. Bei der Fluorierung wird NiF_2 zurückgebildet, welches erneut zu den hochvalenten Nickelfluoriden in aHF reoxidiert wird.

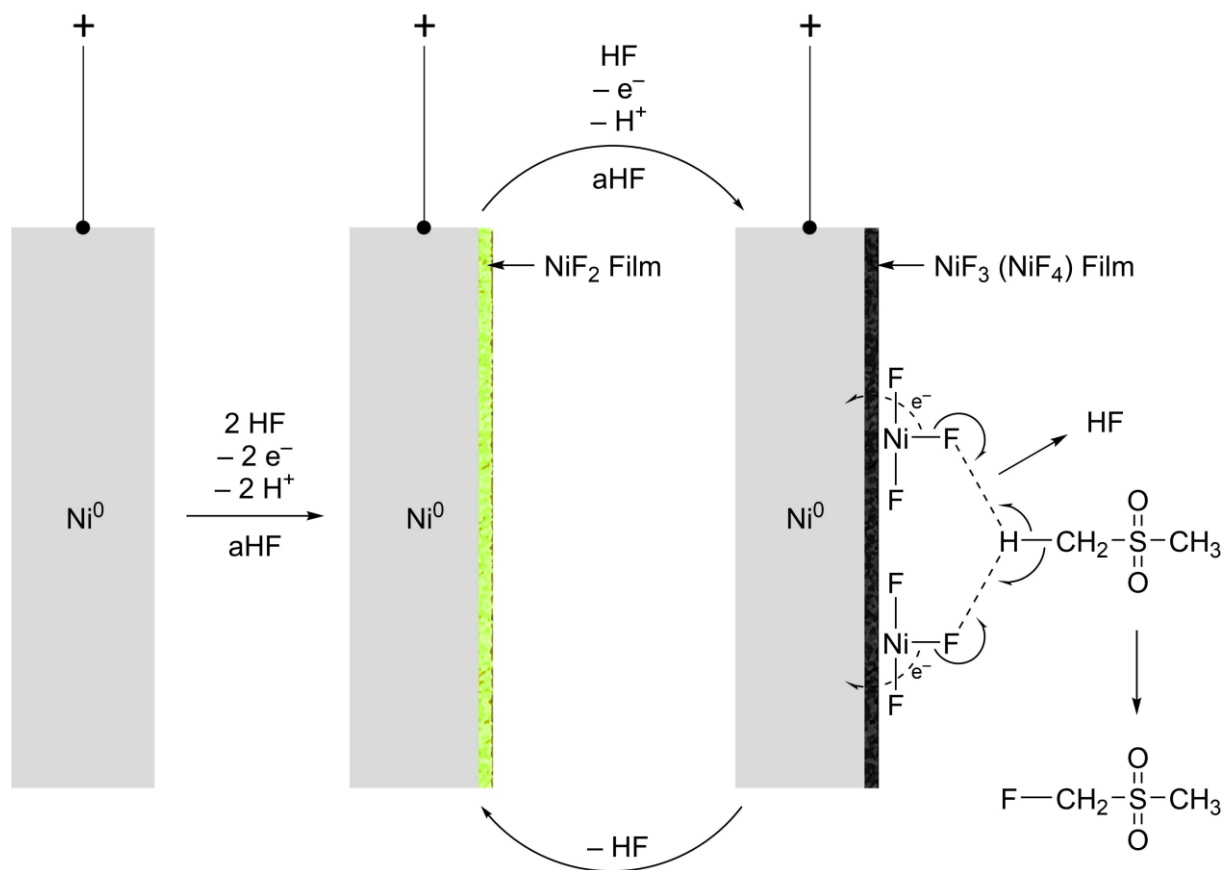


Abbildung 3.1.3: Schematischer Ablauf der elektrochemischen Fluorierung an der Nickelanode.^[121] Durch Präelektrolyse in aHF entsteht ausgehend von Ni^0 über NiF_2 schließlich NiF_3 (NiF_4). Das bei der Fluorierung entstehende NiF_2 wird mit HF wieder zu NiF_3 reoxidiert und kann eine neue Fluorierung eingehen.

Mit Hilfe des Simons-Prozesses lassen sich perfluorierte Verbindungen in ihrer höchsten Oxidationsstufe darstellen. Bis zum Grad der Perfluorierung erfolgen die Fluorierungen als Einzelschritte sukzessive. Der verwendete Fluorwasserstoff ist dabei zugleich Lösemittel und Quelle des Fluorids, wodurch der direkte oder indirekte Einsatz von elementarem Fluor nicht notwendig ist. Die Methode besteht außerdem mit dem Erhalt von funktionellen Gruppen, einer kontinuierlichen Betriebsweise und einer guten Atomökonomie. Voraussetzung an die zu fluorierende Ausgangssubstanz für eine erfolgreiche Fluorierung ist, dass diese hinreichend in aHF löslich ist, die Lösung bestmöglich niedrigviskos ist und die Verbindung gegenüber aHF keine Reaktivität zeigt. Idealerweise besitzt die Ausgangsverbindung polare Gruppen, da diese in aHF protoniert werden und eine Lösung in aHF die für den Prozess essenzielle elektrische Leitfähigkeit aufweist. Letztere kann notfalls durch Additive wie KF oder LiF induziert werden.^[123-124] Weisen die dargestellten perfluorierten Verbindungen bestimmte

Eigenschaften auf, können verschiedene Schritte vereinfacht sein. Besitzt die perfluorierte Verbindung im Gegensatz zu ihrer Ausgangsverbindung keine Leitfähigkeit, kann eine vollständige Fluorierung anhand dieser in Echtzeit mit Hilfe eines Voltmeters abgelesen werden. Ist die perfluorierte Verbindung in aHF unlöslich und weist gegenüber dieser außerdem eine höhere Dichte auf, kann die Verbindung an einer am unteren Ende der Zelle angebrachten Ablassöffnung einfach aus dem System entfernt werden.

Ein schematischer Aufbau einer Zelle nach Simons ist in Abbildung 3.1.4 gezeigt.^[125] Die Elektroden sind in Reihe als Elektrodenpaket angebracht und während der Reaktion permanent und komplett von aHF umgeben. Da die Elektroden in der gleichen Elektrolytlösung vorliegen, ist keine Abgrenzung durch eine Membran notwendig. Der an der

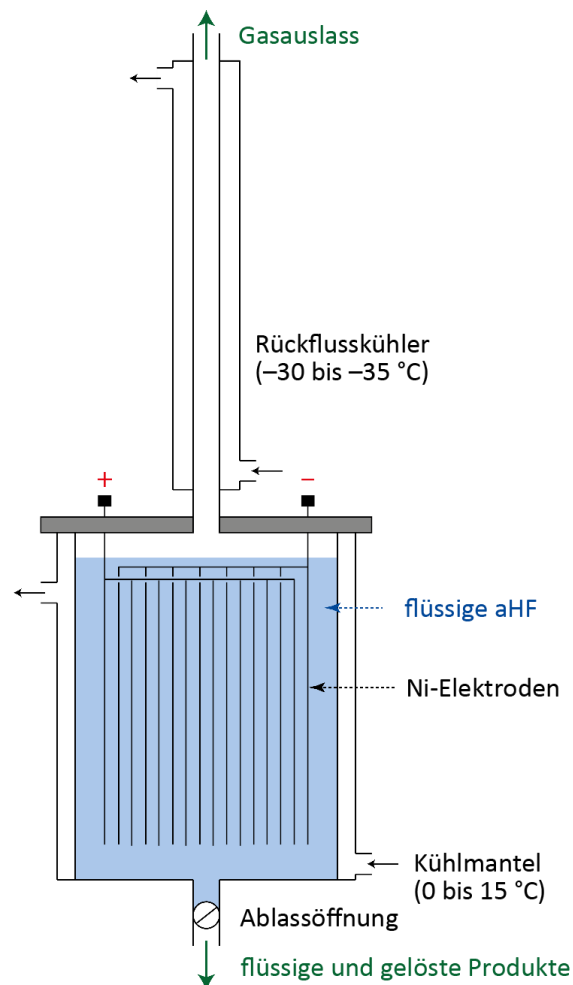
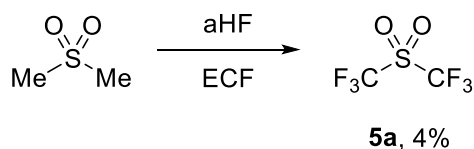


Abbildung 3.1.4: Schematischer Aufbau einer Zelle zur elektrochemischen Fluorierung.^[125]

Kathode entstehende elementare Wasserstoff entweicht über den Gasauslass, während aHF und fluorierte Verbindungen durch den Rückflusskühler zurückgehalten werden. Durch das Entweichen des gasförmigen Wasserstoffs entsteht eine Konvektion innerhalb der Zelle, wodurch der Zelleninhalt durchmischt wird und keine zusätzliche mechanische Durchmischung notwendig ist.

3.2 Zielsetzung

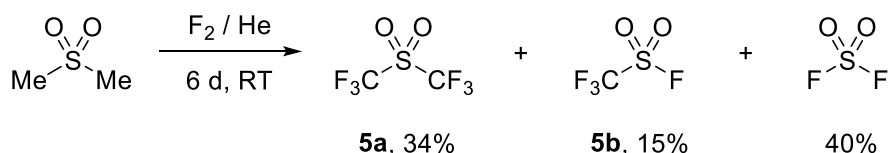
Im Rahmen der direkten Fluorierung wurde die Synthese von Bis(trifluormethyl)sulfon (**5a**) mittels elektrochemischer Fluorierung nach Simons untersucht. Diese wurde bereits ausgehend von Dimethylsulfon von *Haszeldine* und *Willis* durchgeführt (Schema 3.2.1), wobei die Ausbeute von **5a** jedoch auf 4% beschränkt war.^[126-127] Über die Nebenprodukte und Reaktionsbedingungen ist keine Information verfügbar, da das Experiment lediglich in einer Tabelle über elektrochemische Fluorierung von Schwefelderivaten aufgeführt wurde.^[127]



Schema 3.2.1: Elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfon zu Bis(trifluormethyl)sulfon (**5a**).

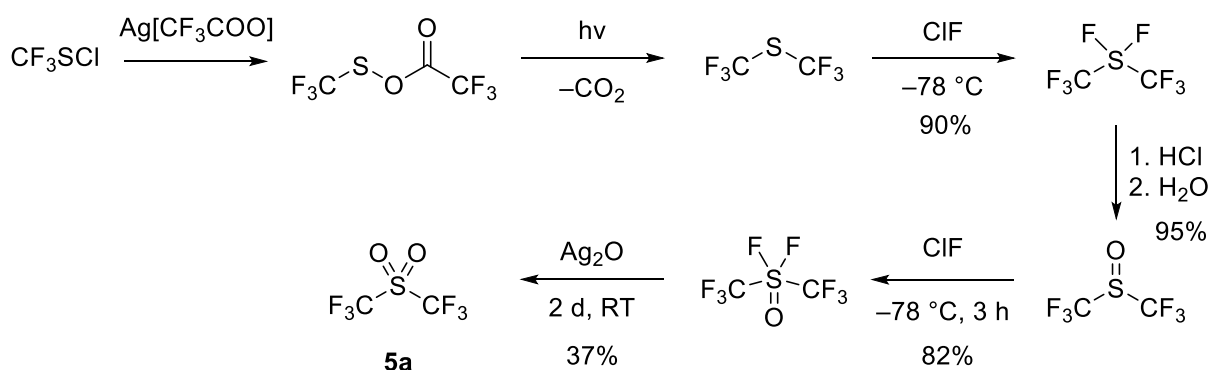
Die direkte Fluorierung von Dimethylsulfon mit elementarem Fluor wurde von *Harmon* und *Lagow* durchgeführt (Schema 3.2.2).^[128] Hierbei wurde **5a** mit einer moderaten Ausbeute von 34% erhalten. Als weitere Reaktionsprodukte wurden Trifluormethylsulfonylfluorid (**5b**) und Sulfonyldifluorid identifiziert.

Eine alternative mehrstufige Synthese, welche nicht von Dimethylsulfon ausgeht, wurde von *Shreeve et al.* durchgeführt (Schema 3.2.3).^[129-132] Ausgehend vom bereits teilfluorierten (Trifluormethyl)chlorsulfit wurde mit Silbertrifluoracetat zu (Thiotrifluormethyl)-



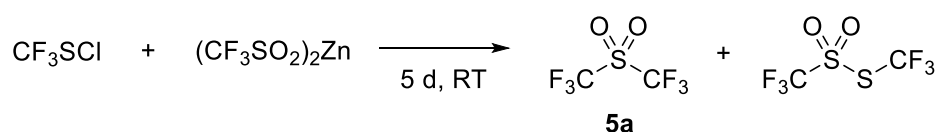
Schema 3.2.2: Direkte Fluorierung von Dimethylsulfon mit elementarem Fluor.

trifluormethylcarboxylat umgesetzt, welches unter Photolyse zu Bis(trifluormethyl)sulfit decarboxyliert wurde. Eine anschließende Fluorierung mit Chlorfluorid lieferte Bis(trifluormethyl)schwefeldifluorid. Durch dessen Umsetzung mit Chlorwasserstoff und anschließender Hydrolyse wurde Bis(trifluormethyl)sulfoxid erhalten, welches wiederum mit Chlorfluorid zu Bis(trifluormethyl)sulfoxydifluorid fluoriert wurde. Im letzten Schritt wurde dieses mittels nassem Silberoxid zu Bis(trifluormethyl)sulfon oxidiert. Zwar wird bei dieser mehrstufigen Synthese zweifach mit Chlorfluorid direkt fluoriert, jedoch werden dadurch nicht die Trifluormethyl-Gruppen aufgebaut. Die Fluorierung ist vielmehr notwendig für die Darstellung des Sulfons. Heute werden Oxidationen von Sulfiten hauptsächlich mit Peroxysäuren wie *m*-CPBA durchgeführt.^[133] Auch mit milderem Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid konnten Sulfit oxidiert werden.^[134] Die Darstellung von **5a** mit diesen Oxidationsmitteln ist bislang nicht beschrieben.



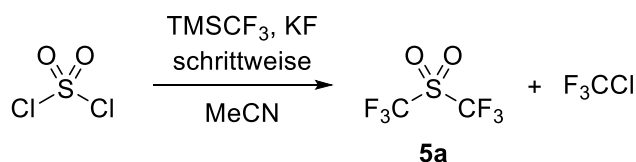
Schema 3.2.3: Darstellung von **5a** ausgehend von (Trifluormethyl)chlorsulfit.

Da der von *Shreeve et al.* beschriebene Syntheseweg präparativ aufwendig ist und schwer zugängliche oder teure Verbindungen wie Silbertrifluoracetat verwendet werden, verwundert es nicht, dass in jüngsten Publikationen **5a** nach einer Vorschrift dargestellt wurde, in welcher es lediglich als Nebenprodukt beschrieben ist. Bei der Umsetzung von (Trifluormethyl)chlorsulfit mit Zink-bis(trifluormethylsulfonat) ist Bis(trifluormethyl)thiosulfon das Hauptprodukt (Schema 3.2.4),^[135-137] welches jedoch nur schwer von **5a** mittels mehrfacher fraktionierter Kondensation abgetrennt werden kann.



Schema 3.2.4: Bei der Darstellung von Bis(trifluormethyl)thiosulfon durch Umsetzung von (Trifluormethyl)chlorsulfit mit Zink-bis(trifluormethyl)sulfonat fällt **5a** als Nebenprodukt an.

In Schema 3.2.3 wurde zunächst das Bis(trifluormethyl)sulfit dargestellt und anschließend die Sulfonyl-Funktion aufgebaut. Eine weitere Vorschrift zur Synthese von **5a** beschreibt die umgekehrte Reihenfolge. Ausgehend von Sulfonylchlorid wurde schrittweise unter Verwendung des Ruppert-Prakash-Reagenzes TMSCF_3 trifluormethyliert (Schema 3.2.5), jedoch bildet sich ebenfalls Trifluorchlormethan.^[138] TMSCF_3 wurde auch bei der Synthese des hypervalenten Anions Bis(trifluormethyl)trifluormethansulfonat eingesetzt, bei welcher **5a** als Zwischenstufe vermutet, jedoch nicht isoliert wurde.^[139]



Schema 3.2.5: Darstellung von **5a** über eine schrittweise Einführung der Trifluormethyl-Gruppen in Sulfonylchlorid mit TMSCF_3 .

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfon

Die elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfon stellt aus mehreren Gründen die einfachste Herangehensweise zur Synthese von **5a** dar. Zwar erfolgen die insgesamt sechs Fluorierungen durch die elektrochemische Fluorierung schrittweise, jedoch laufen diese sukzessive in einer Eintopfreaktion ab, sodass keine Notwendigkeit einer Isolierung der teilfluorierten Verbindungen besteht. Darüber hinaus ist Dimethylsulfon leicht zugänglich, weil es zur Nahrungsergänzung als Schwefelquelle unter dem Namen MSM (Methylsulfonylmethan) produziert sowie vertrieben wird und für einen Kilopreis von nur 13.90 €^[140] erhältlich ist. Aus diesen Gründen wurde zunächst die elektrochemische Fluorierung von Dimethylsulfon mittels Simons-Prozess untersucht, welche, wie einleitend bereits erwähnt, von *Haszeldine* und *Willis* bereits erwähnt wurde.

In Vorversuchen wurde die Eignung von Dimethylsulfon als Reagenz für eine elektrochemische Fluorierung überprüft. Die für diesen Prozess relevanten Eigenschaften wurden bereits einleitend in Kapitel 3.1 erläutert. Dimethylsulfon zeichnete sich bei einem Löslichkeitsversuch durch eine sehr gute Löslichkeit in aHF aus. Dimethylsulfon lässt sich in Quantität von 25 g in 20 mL aHF bei 0 °C nach kurzer Durchmischung lösen. Die Lösung blieb dabei niedrigviskos, was deren spätere Applikation bei einer (nachträglichen) Zugabe in die elektrochemische Zelle vereinfacht. Nachdem die Lösung für acht Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde NMR-spektroskopisch auf eine Indikation von Zersetzungsprodukten überprüft. Die Spektren blieben unverändert, weshalb für den späteren Verlauf der elektrochemischen Fluorierung fertige Lösungen von Dimethylsulfon in aHF hergestellt und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert wurden. Die Kühlung war dabei nicht für die Stabilität nötig, sondern bedingt sich durch den Siedepunkt von aHF (19.5 °C), weshalb die Lösung nicht bei Raumtemperatur gelagert werden kann. Insgesamt eignet sich Dimethylsulfon sehr gut für eine elektrische Fluorierung.

In einem ersten Pilotversuch wurden die variablen Reaktionsparameter wie Konzentration von Dimethylsulfon in der Zelle, Spannung, Stromdichte und Temperatur der Zelle, beziehungsweise des Rückflusskühlers elaboriert. Diese Parameter wurden in folgenden elektrochemischen Fluorierungen variiert und deren Einfluss nach erfolgter Reaktion auf die Zusammensetzung der Zellen- und Falleninhalte untersucht. Eine Übersicht der Versuche ist

in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst. Generell können die Produkte einer elektrochemischen Fluorierung über zwei Methoden aus der Zelle abgetrennt werden.^[121] Verbindungen mit einem Siedepunkt über 50 °C akkumulieren in der Zelle und bilden aufgrund der schlechten Mischbarkeit mit aHF eine meist dichtere zweite Phase aus. Diese kann über die Ablassöffnung abgelassen werden. Handelt es sich bei den perfluorierten Verbindungen um niedermolekulare, werden diese aufgrund ihrer meist hohen Flüchtigkeit, assistiert durch den Wasserstoffstrom, über den Gasauslass aus der Zelle transportiert und kondensieren in den mit Trockeneis gekühlten Fallen. Bei allen Umsetzungen wurde die Kondensation von signifikanten Mengen einer farblosen Flüssigkeit in der ersten Falle beobachtet. Eine ¹⁹F-LT-NMR-spektroskopische Untersuchung der Zellen- und Falleninhalte zeigte, dass **5a** erfolgreich dargestellt wird und aufgrund der Flüchtigkeit in der ersten Falle (-78 °C) akkumuliert. In der Zelle hingegen wurde nur eine geringe Konzentration festgestellt. Neben **5a** wurden weitere Verbindungen identifiziert. Als weitere flüchtige Komponenten wurde NMR-spektroskopisch in den Falleninhalten **5b**, Sulfonyldifluorid und Fluorwasserstoff nachgewiesen, deren Bildung auch bei der direkten Fluorierung von Dimethylsulfon mit elementarem Fluor von *Harmon* und *Lagow* beschrieben wurden.^[128] Im Zelleninhalt konnten außerdem geringfügige Mengen von teilfluorierten Verbindungen nachgewiesen werden. Die Verbindungen **5b** und Sulfonyldifluorid entstehen durch die einfache, beziehungsweise zweifache Spaltung der S-C-Bindung, welche jeweils eine Konkurrenzreaktion zu jedem Fluorierungsschritt darstellt. Abgesehen von der Bildung von Nebenprodukten erschwert diese Spaltung zusätzlich die Ermittlung des Fortschritts der elektrochemischen Fluorierung. Dieser wird anhand eines Stromzählers abgelesen, wobei aufgrund des Faradayschen Gesetzes davon ausgegangen wird, dass für jede Knüpfung einer C-F-Bindung je zwei Elektronen, und deshalb im Fall von Dimethylsulfon insgesamt zwölf Elektronen, benötigt werden. Durch die Abspaltung einer (teilfluorierten) Methylgruppe werden insgesamt weniger Elektronen benötigt, was zu einer Überfluorierung führt. Eine ähnliche Spaltung der S-C-Bindung wurde bei der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfid beobachtet.^[127] Die Abnahme der S-C-Bindungsspaltung durch Verringerung der Zelltemperatur ist bereits gut untersucht.^[141] Eine Verringerung der Zelltemperatur von -5 °C auf -15 °C bei der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon verhinderte jedoch weder die

Tabelle 3.3.1: Zusammenfassung der Reaktionsparameter und der LT-NMR-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung der Fallen- und Zelleninhalte der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon.^a

Umsetzung	Temperatur Zelle [°C]	Temperatur Rückflusskühler [°C]	Reaktionszeit ^b [h]	Edukt [g]	Spannung [V]	Strom [A]	
1	-5	-30	73.5	33.63	5.12 - 5.2	1.3 - 2.2	
2	-5	-30	74	29.13	5.09 - 5.21	1.11 - 2.99	
3	-15	-30	74.5	29.13	5.1 - 5.2	1.45 - 1.72	
4	-15	-30	67.5	29.14	5.2	1.65 - 2.17	
5	-15	-30	76.5	17.06	4.5 - 5	0.69 - 1.1	
6 ^b	-15	-30	120 121	59.22	5.25	0.72 - 1.25	
				H-F			
		Molares Verhältnis ^c	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^c	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^c	Ausbeute [g]
1	Falleninhalte	1	n.a.	9.42	n.a.	0	0
2		1	n.a.	14.12	n.a.	373.2	n.a.
3		1	0.88	4.04	2.68	188.4	16.4
4		1	0.10	7.28	0.53	2019.6	19.37
5		1	0.51	6.32	2.41	340.8	17.08
6 ^b		1 1	1.88 0.97	6.42 2.72	9.10 1.99	209.4 385.8	39.02 37.04
		Molares Verhältnis ^c	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^c	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^c	Ausbeute ^d [g]
1	Zelleninhalte	1	0.24	10.8	1.98	14196	345
2		1	0.64	3.42	1.65	5409	345
3		1	0.99	4.70	3.50	3475	345
4		1	0.85	5.36	3.42	4057	345
5		1	0.62	6.26	2.94	5522	345
6 ^b		1	0.70	4.40	2.31	4955	345

^a ¹⁹F-LT-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden bei -25 °C durchgeführt. ^b Nach 120 Stunden Reaktionszeit wurde die erste Falle ausgetauscht. ^c Die Molmenge von **5a** wurde auf 1 normiert und die relativen Molmengen von **5b** und HF dazu angegeben. ^d Als Ausbeute wurde näherungsweise die mit aHF gefüllte Zelle verwendet.

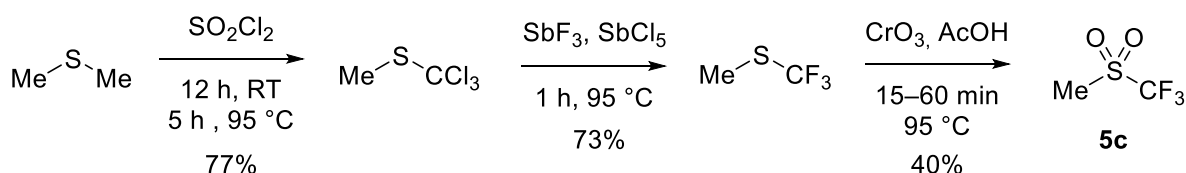
Spaltung der S–C-Bindung, noch wurde dadurch eine Erhöhung der Konzentration von **5a** in der Zelle erzielt. *Harland* wies auf die Relevanz der angelegten Stromdichte (Ampere pro Elektrodenoberfläche) hin.^[142] Diese steht im Zusammenhang mit einer Überspannung und führt, falls zu hoch angelegt, zu einem übermäßigen Verhältnis von Elektrolyse zu Diffusion, was zu Zersetzungsprozessen führt. Bei Umsetzung 5 wurde deshalb die angelegte Spannung und Stromdichte verringert, wobei im Vergleich zu Umsetzung 4 die relative Ausbeute von **5a** um den Faktor 15 erhöht wurde. Dennoch dominierte die Bildung von **5b** und Sulfonyldifluorid, wobei letzteres aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit und niedrigem Siedepunkt (-55.4 °C)^[143] vermutlich zu großem Anteil nicht in den Fallen zurückgehalten wurde und aus dem System entwich. Auf Fallen mit tieferer Temperatur, beispielsweise gekühlt mit flüssigem Stickstoff, wurde aufgrund der möglichen Kondensation von Sauerstoffdifluorid und der damit verbundenen Explosionsgefahr verzichtet. Dadurch wurde die Menge der gebildeten flüchtigen perfluorierten Verbindungen mit sehr niedrigem Siedepunkt, wie beispielsweise SO_2F_2 , nicht quantifiziert. Insgesamt wurde die beschriebene geringe Ausbeute von **5a** von *Haszeldine* und *Willis* reproduziert,^[126-127] weshalb im Folgenden der Einsatz von alternativen Startverbindungen untersucht wird.

3.3.2 Synthese teilfluorierter Startverbindungen

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Ausbeute von **5a** mittels elektrochemischer Fluorierung besteht in der Verwendung von teilfluorierten Startmaterialien.^[120-121] Dadurch werden die nötigen Fluorierungsschritte und die damit verbundene Wahrscheinlichkeit einer Spaltung der S–C-Bindung reduziert. Darüber hinaus ist bekannt, dass die elektrochemische Fluorierung in drei Schritten abläuft: Adsorption, Fluorierung, Desorption. Bei der Adsorption koordiniert die basische Stelle des Moleküls an die saure Anode. Bereits fluorierte Reste wenden sich hingegen von der Anode ab. Bei teilfluorierten Verbindungen ist deshalb im Vergleich zu der entsprechenden nicht-fluorierten Verbindung eine weniger starke „Lewis-Acidität“ der Anode nötig, welche durch das angelegte elektrische Potential moduliert wird.^[144] Dadurch folgt außerdem, dass die S–C-Bindung orientierungsbedingt „geschützt“ ist, da diese nicht parallel zur Anode vorliegt. Wird im konkreten Fall (Trifluormethyl)methylsulfon (**5c**) anstelle von

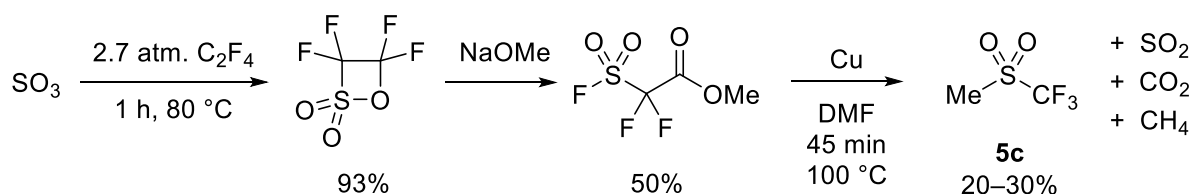
Dimethylsulfon eingesetzt, reduzieren sich die Fluorierungsschritte von sechs auf drei. Zusätzlich sollte die Koordination an die Anode begünstigt sein.

Verschiedene Darstellungsmethoden von **5c** sind in der Literatur gut beschrieben.^[133] *Truce et al.* beschreiben die Oxidation von (Trifluormethyl)methylsulfid mit Chrom(VI)-oxid in Eisessig (Schema 3.3.1).^[145-146] (Trifluormethyl)methylsulfid wurde zuvor durch Chlorierung von Dimethylsulfid mit anschließendem Fluor-Chlor-Austausch dargestellt. Diese Darstellungsmethode überzeugt wenig aufgrund der harschen Bedingungen unter Verwendung von Reaktanten mit erhöhtem Gefahrenpotential, wie beispielsweise Chrom(VI)-oxid oder Antimon(III)-fluorid.



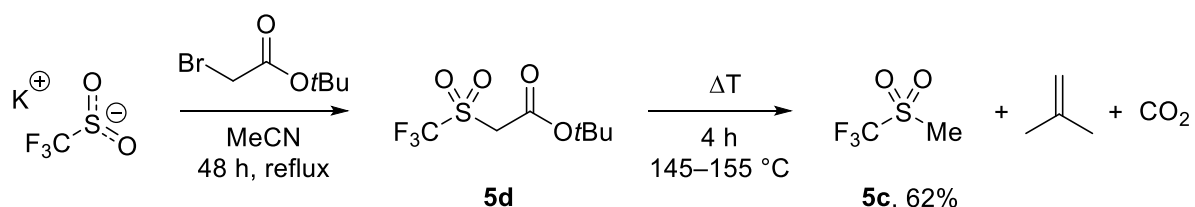
Schema 3.3.1: Darstellung von **5c** ausgehend von Dimethylsulfid. Zunächst wird die Trifluormethyl-Gruppe aufgebaut und anschließend das Sulfid zum Sulfon oxidiert.

Eine alternative Synthesemethode zu **5c** mit moderaten Ausbeuten beschreibt die Kupfer-vermittelte Zersetzung von $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COOMe}$.^[147] Letzteres wurde durch Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Tetrafluorethen und anschließender Umsetzung mit Natriummethanolat erhalten (Schema 3.3.2).^[148] *Hendrickson et al.* berichteten über eine ähnliche Darstellung, bei welcher Triflylessigsäure-*tert*-butylester (**5d**) zu **5c** in deutlich besseren Ausbeuten pyrolysiert wurde (Schema 3.3.3).^[146, 149]



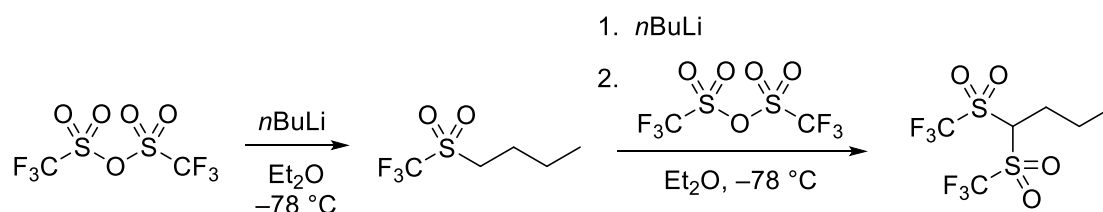
Schema 3.3.2: Die Kupfer-vermittelte Zersetzung von $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COOMe}$ führt zur Bildung von **5c** in moderaten Ausbeuten.

Weitere geeignete Triflylquellen stellen Elektrophile wie Triflylchlorid oder -fluorid, sowie Trifluormethylsulfonsäureanhydrid dar. Deren Umsetzungen mit Alkylierungsreagenzien wie Grignard-Reagenzien oder Methyllithium sind gut dokumentiert.^[150-151] *Hendrickson* und *Blair* wiesen jedoch in diesem Zusammenhang bereits auf die Problematik der organometallischen



Schema 3.3.3: Nach der Umsetzung von Kaliumtrifluormethylsulfinat mit Bromessigsäure-*tert*-butylester wird der Triflylessigsäure-*tert*-butylester unter reflux pyrolysiert.

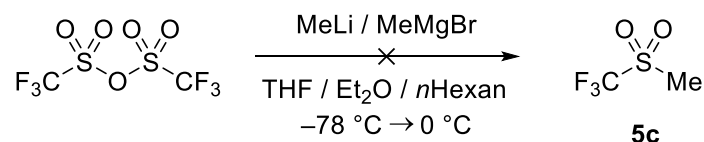
Synthesewege zu Triflylalkanen hin. Weist Letzteres α -Protonen auf, ist es acider als das organometallische Reagenz und wird von diesem deprotoniert. Das dabei entstehende Anion reagiert mit der Triflylquelle zum entsprechenden Bistriflylderivat (Schema 3.3.4).



Schema 3.3.4: Bei der Bildung von Triflyl-*n*butan wird dieses von *n*BuLi deprotoniert und reagiert mit unverbrauchtem Anhydrid zu Bistriflylbutan.

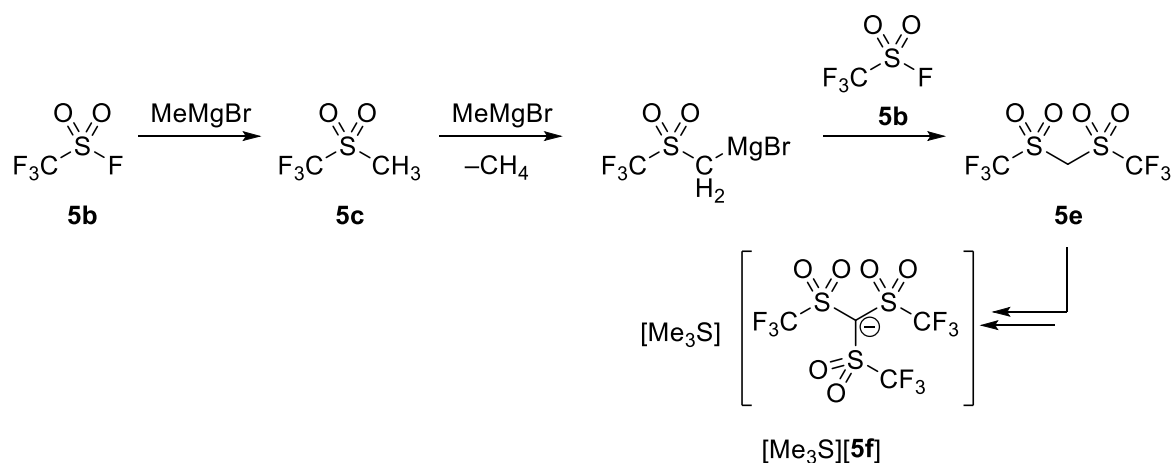
Von *Koshar* und *Mitsch* wurde bei der Umsetzung von Triflylfluorid mit Grignard-Reagenzien eine gleiche Reaktivität beobachtet, wobei durch die Wahl des Lösemittels das Verhältnis von **5c** zu Bistriflylmethan (**5e**) moduliert werden konnte.^[152-153] *Creary* zeigte außerdem, dass bei der Umsetzung von Grignard-Reagenzien mit Trifluormethylsulfonsäureanhydrid fast ausschließlich Halogenierung beobachtet wurde.^[154]

Bei Versuchen zur Methylierung von Trifluormethylsulfonsäureanhydrid mit MeLi in THF wurde lediglich die Polymerisation von THF beobachtet. In Diethylether oder Hexan wurde in einem Reaktionstemperaturbereich von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch keine Umsetzung detektiert (Schema 3.3.5). Auch bei einer Substitution von MeLi durch MeMgBr wurde keine Reaktion beobachtet.



Schema 3.3.5: Trifluormethylsulfonsäureanhydrid konnte unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit MeLi zur Reaktion gebracht werden.

^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzungen von Triflylfluorid mit Methyl-Grignard-Reagenzien wiesen Signale im typischen Bereich für Trifluormethyl-Gruppen auf. Analog zu den literaturbekannten Beobachtungen^[152] indizieren die Signale die Bildung von **5c**, sowie eine weitere Transmetallierung und anschließende Bildung von **5e** (Schema 3.3.6).

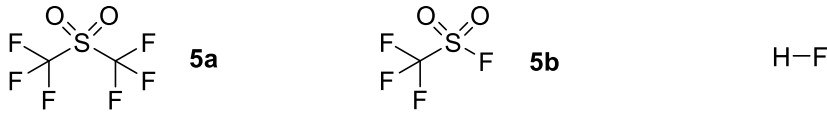


Schema 3.3.6: Bei der Synthese von **5c** wird dieses in einer Folgereaktion mit unverbrauchtem Grignard-Reagenz transmetalliert und reagiert weiter mit unverbrauchtem Triflylfluorid zu **5e** und schließlich zu $[\text{Me}_3\text{S}][\mathbf{5f}]$.

Diese Vermutung wird zusätzlich durch Gasentwicklung während der Reaktion unterstützt, wobei es sich um Methan handeln könnte, welches bei der Transmetallierung entsteht. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde sowohl **5e**, als auch Tristriflylmethan beziehungsweise dessen Trimethylsulfoniumsalz $[\text{Me}_3\text{S}][\mathbf{5f}]$ identifiziert, deren Strukturen in Kapitel 3.3.4 diskutiert werden. Eine analog zu der von *Creary et al.* beschriebenen Halogenierung zu Brommethan wurde nicht beobachtet. Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde auf diesem Weg Triflylmethan mit einer Ausbeute von 21% erhalten. Da **5e** eine Löslichkeit in **5c** aufweist und sich beide Verbindungen außerdem durch eine hohe Flüchtigkeit auszeichnen, gestaltete sich die Isolierung schwierig.

Im Folgenden wurde deshalb die Reaktionsführung nach *Hendrickson et al.* untersucht (Schema 3.3.3), da aufgrund der Isolierung des *tert*-Butylesters **5d** als Zwischenstufe keine weitere Reaktivität zu erwarten ist. Bei dessen Darstellung wurde ebenfalls der Einfluss des Kations der Ausgangsverbindung untersucht. Bei Verwendung von Kaliumtrifluormethylsulfinat wurde **5d** in einer Ausbeute von 47% erhalten. Wurde stattdessen Natriumtrifluormethylsulfinat, welches auch als Langlois-Reagenz bezeichnet wird, eingesetzt, wurde eine geringere Ausbeute von 41% erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten, dass während der Darstellung von **5d** dieses bereits anteilig zu **5c** zersetzt anfällt. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit des Langlois-Reagenzes gegenüber des Kaliumsalzes in Acetonitril wurde hier eine längere Reaktionszeit benötigt, was vermutlich dazu führte, dass sich ein größerer Anteil des Esters zersetzte. Als Nebenprodukt fällt bei der Synthese außerdem Bromessigsäure an, welche vor der Pyrolyse und vor der elektrochemischen Fluorierung aus folgenden Gründen entfernt werden muss. Einerseits führt der hohe Sauerstoffanteil der Verbindung bei der ECF zur Bildung von OF_2 . Zusätzlich sollte es in jedem Fall vermieden werden halogenhaltige Verbindungen (Halogen = Cl, Br) in die elektrochemische Zelle einzubringen, da diese nicht nur die Fluorierung hemmen, sondern dabei gemischt-halogenierte Verbindungen entstehen, welche nur schwer abgetrennt werden können. Bei der anschließenden Pyrolyse von **5d** entstehen pro Äquivalent **5d** je zwei Äquivalente an Gas, weshalb eine große Oberfläche des Rückflusskühlers aufgrund der Flüchtigkeit von **5c** zwingend notwendig ist. Unter optimierten Bedingungen konnte **5c** mit einer Ausbeute von 41% erhalten und für eine anschließende elektrochemische Fluorierung

Tabelle 3.3.2: Zusammenfassung der Reaktionsparameter und der LT-NMR-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung der Fallen- und Zelleninhalte der elektrochemischen Fluorierung von **5c**.^a

Umsetzung	Temperatur Zelle [°C]	Temperatur Rückflusskühler [°C]	Reaktionszeit [h]	Edukt [g]	Spannung [V]	Strom [A]	
7	-5	-30	11.5	5.46	6.00	0.68 - 1.10	
8	-5	-30	49	28.51	5.38 - 6.00	1.22 - 1.40	
9	0	-30 (20) ^b	77.6	83.46	5.01 - 6.00	0.89 - 2.76	
10	5	-30	31.5	71.01	5.63 - 6.00	2.90 - 3.50	
11	0	-30 (-25)	147	133.42	5.66 - 6.20	0.49 - 2.20	
12	0	-30	48	56.28	5.00 - 6.00	0.44 - 1.10	
							
		Molares Verhältnis ^d	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^d	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^d	Ausbeute [g]
7	Falleninhalte	1	3.48	0.58	1.52	0	0
8		1	16.09	0.42	5.09	2.40	3.82
9		1	11.39	0.26	2.23	23.40	26.38
10		1	22.02	0.18	2.98	0	0
11 ^c		1	67.83	0.48	24.50	10.08	67.67
11 ^c		1	41.23	0.42	13.03	0.18	0.73
12		1	14.86	0.46	5.14	0	0
		Molares Verhältnis ^d	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^d	Ausbeute [g]	Molares Verhältnis ^d	Ausbeute ^e [g]
7	Zelleninhalte	1	3.74	0.68	1.91	917	345
8		1	9.95	0.14	1.05	339	345
9		1	17.39	0.10	1.31	190	345
10		1	10.65	0.14	1.12	316	345
11		0 ^f	0 ^f	0.08	0.70	300	345
12		1	9.20	0.26	1.80	367	345

^a ¹⁹F-LT-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden bei -25 °C durchgeführt. ^b Rückflusskühler über Nacht ausgefallen. ^c Der Falleninhalte bildete bei einer Temperatur von -80 °C zwei Phasen aus, welche separat untersucht wurden. ^d Die Molmenge von **5a** wurde auf 1 normiert und die relativen Molmengen von **5b** und HF dazu angegeben. ^e Als Ausbeute wurde näherungsweise die mit aHF gefüllte Zelle verwendet. ^f Der Zelleninhalte wurde 24 Stunden auf 10 °C temperiert, wonach **5a** nicht mehr detektiert wurde.

eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sowie Zusammensetzungen der Zellen- und Falleninhalte sind in Tabelle 3.3.2 zusammengefasst. Detaillierte chronologische Auflistungen der Reaktionsbedingungen aller Umsetzungen finden sich in Kapitel 6.3 in Tabelle 6.8 bis Tabelle 6.13.

Bei den Umsetzungen erwies sich eine Erhöhung der Zelltemperatur auf 0 °C und der Temperatur des Rückflusskühlers auf –25 °C als Vorteil, da dadurch flüchtiges **5a** besser aus der Zelle in die Fallen übergeht und eine Spaltung der S–C-Bindung mit geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindet. Durch die Erhöhung der Temperaturen akkumuliert jedoch ebenfalls eine größere Menge aHF in den Fallen. Wird nach abgeschlossener Reaktion der Falleninhalt auf –80 °C gekühlt, bildet sich ein Zwei-Phasen-System aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen der beiden Phasen indizieren ab dieser Temperatur ein Herabsetzen der Mischbarkeit von **5a** und **5b** in aHF. Während die Kühlung auf noch tiefere Temperaturen in der unteren Phase die perfluorierten Verbindungen konzentriert, besteht die obere Phase zunehmend aus aHF. Nach Kühlen des Falleninhaltes auf –85 °C für eine Stunde wurde durch Anlegen eines Argondrucks die untere Phase in eine separate PFA-Falle überführt. Auf diese Weise konnten die perfluorierten Verbindungen **5a** und **5b** von aHF isoliert werden. Ein entsprechender Aufbau, sowie das Zwei-Phasen-System sind in Abbildung 3.3.1 gezeigt.

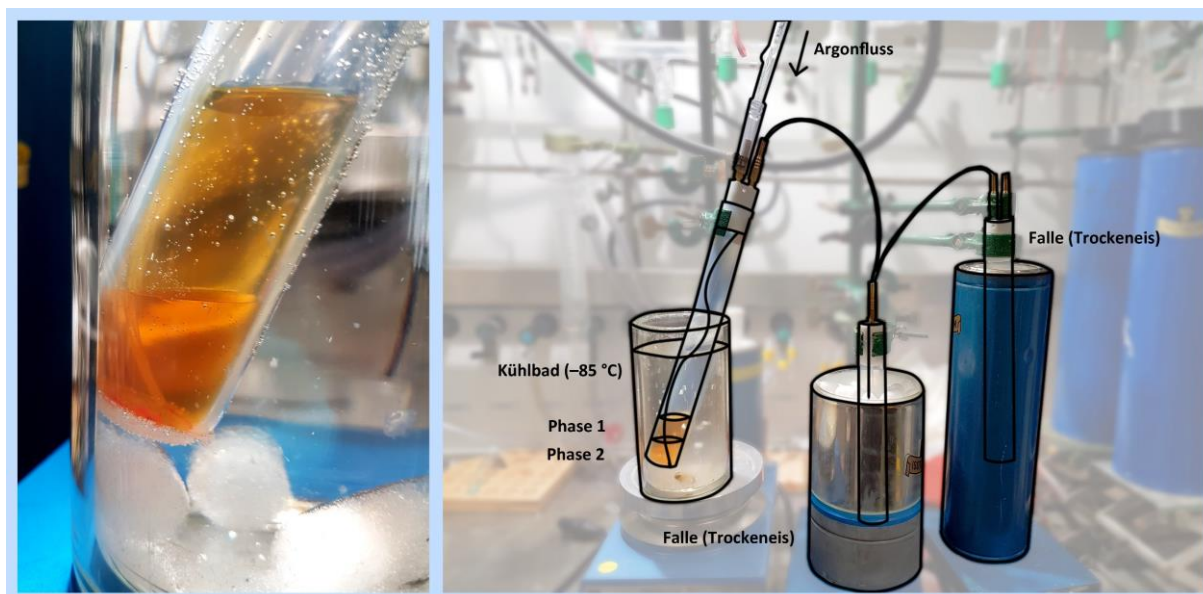


Abbildung 3.3.1: Ausbildung des Zwei-Phasen-Systems bei –80 °C (links) und Aufbau zur Isolierung der unteren Produkt-anreicherten Phase bei –85 °C (rechts).

Beide Phasen wurden anschließend mit einer Heizrate von 5 °C pro Stunde auf eine Temperatur von -20 °C erwärmt. In der unteren Phase wurden nur noch Spuren von aHF mittels ^{19}F -LT-NMR-Spektroskopie detektiert.

Die Betriebstemperatur der elektrochemischen Zelle während der Fluorierung liegt mit 0 °C weit über -85 °C. Bei dieser Temperatur ist **5a** gut mischbar mit aHF. Dieser Umstand begünstigt die Spaltung der S-C-Bindung, da eine gute Löslichkeit beziehungsweise Mischbarkeit der perfluorierten Verbindung in aHF eine Überfluorierung oder Bindungsspaltung begünstigt.^[121] Nachdem mit den ersten elektrochemischen Fluorierungen die optimierten Reaktionsparameter bestimmt wurden, wurde der Einfluss einer längeren Betriebsdauer der Zelle untersucht. Bei der elektrochemischen Fluorierung von 133.42 g **5c** über einen Zeitraum von 147 Stunden wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie eine Ausbeute von 109.06 g **5a** bestimmt, was einem Umsatz von 60% entspricht. Im Gegensatz zur elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon wurde dadurch die Ausbeute von **5a** um 57% erhöht, was die Attraktivität von teilfluorierten Startverbindungen unterstreicht (Abbildung 3.3.2). Wurde mit denselben optimierten Parametern die Fluorierung für lediglich 48 Stunden betrieben, wurde ein geringerer Umsatz von 20% erhalten.

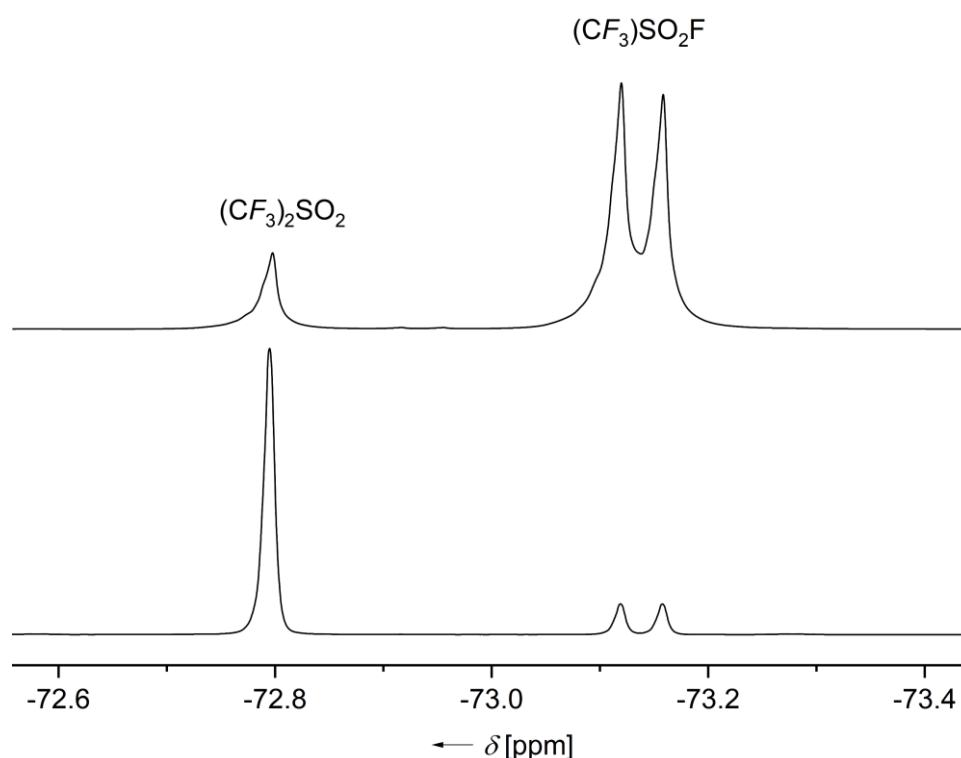


Abbildung 3.3.2: Dargestellt sind ausgewählte Bereiche der ^{19}F -NMR-Spektren der Falleninhalte der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (oben) und **5c** (unten).

3.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die in Kapitel 3.3.2 dargestellten Verbindungen wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Im Folgenden werden ausgewählte NMR-Daten diskutiert. Bei der Darstellung von **5c** lässt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -81.56 ppm den Fluoratomen der Trifluormethyl-Gruppe zuordnen. Die Aufspaltung in ein Quartett mit einer $^4J(^{19}\text{F},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 1.1 Hz resultiert aus der Aufspaltung mit den Protonen der Methylgruppe. Im ^{17}O -NMR-Spektrum (Abbildung 3.3.3, links) wurde ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 152.43 ppm detektiert, welches den beiden Sauerstoffatomen der Sulfonyl-Gruppe zugeordnet werden kann und sich im typischen Verschiebungsbereich für Sulfone ($\delta(^{17}\text{O}) = 120\text{--}190$ ppm)^[155] befindet. Verglichen mit Dimethylsulfon ($\delta(^{17}\text{O}) = 164$ ppm)^[156] ist das Signal um ungefähr 10 ppm zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. *Barbarella et al.* berichteten bei ^{17}O -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu Sulfonylverbindungen, dass bei Erhöhung der Elektronegativität der Substituenten Verschiebungen zu sowohl höheren als auch zu tieferen Resonanzfrequenzen beobachtet wurden.^[157] Darüber hinaus ist bis heute nur wenig über die Effekte bei der ^{17}O -NMR-Spektroskopie bekannt, was vermutlich der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{17}O -Isotops (0.037%)^[155] geschuldet ist und damit die Einordnung der oben genannten Verschiebung erschwert. Beim Vergleich der von *Barbarella et al.* beschriebenen ^{17}O -NMR-spektroskopischen Signale von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ($\delta(^{17}\text{O}) = 170$ ppm) und

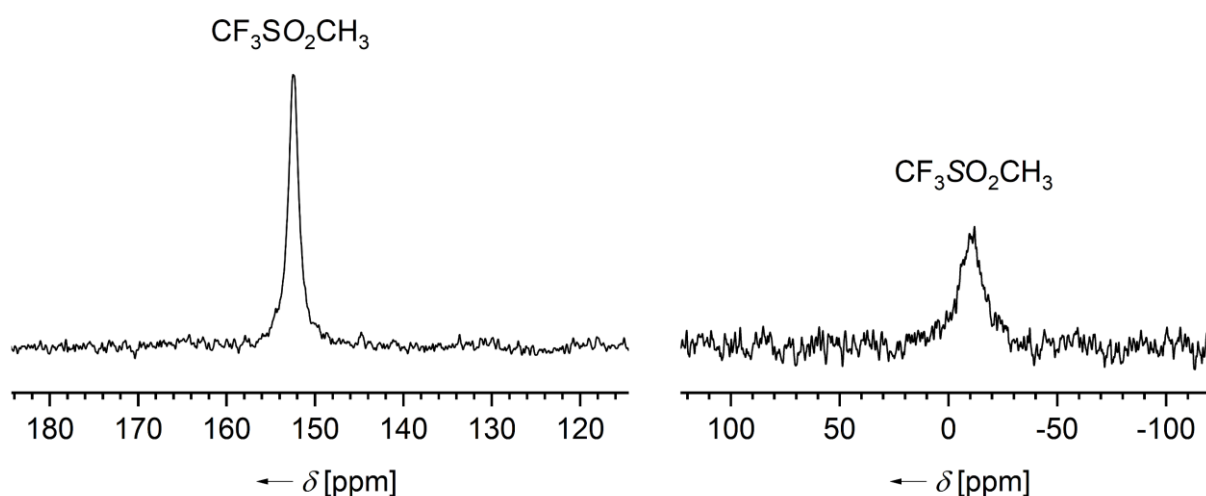


Abbildung 3.3.3: ^{17}O - (links) und ^{33}S -NMR-Spektrum (rechts) von **5c**.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ($\delta^{17\text{O}} = 147$ ppm) ist ein ähnlicher Trend mit einer Verschiebung von 23 ppm zu tieferen Resonanzfrequenzen bei Substitution einer Methyl- durch eine Trifluormethyl-Gruppe erkennbar.

Im ^{33}S -NMR-Spektrum von **5c** (Abbildung 3.3.3, rechts) ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{33}\text{S}) = -9.5$ ppm detektierbar, welches dem Schwefelatom der Sulfonyl-Gruppe zugeordnet werden kann. Verglichen mit Dimethylsulfon ($\delta(^{33}\text{S}) = -12.8$ ppm)^[158] ist das Signal um etwa 3 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, was durch die höhere Elektronegativität der Trifluormethyl-Gruppe und der damit resultierenden Entschirmung des Schwefelkerns bedingt ist.^[159] Mit diesem elektronischen Einfluss geht ebenfalls eine Erhöhung der Halbwertsbreite des Signals einher (FWHM = 365 Hz), was mit den Beobachtungen von *Grossert et al.* übereinstimmt, die eine Erhöhung der Halbwertsbreite mit steigendem Chlorgehalt beschrieben (Abbildung 3.3.4).^[158]

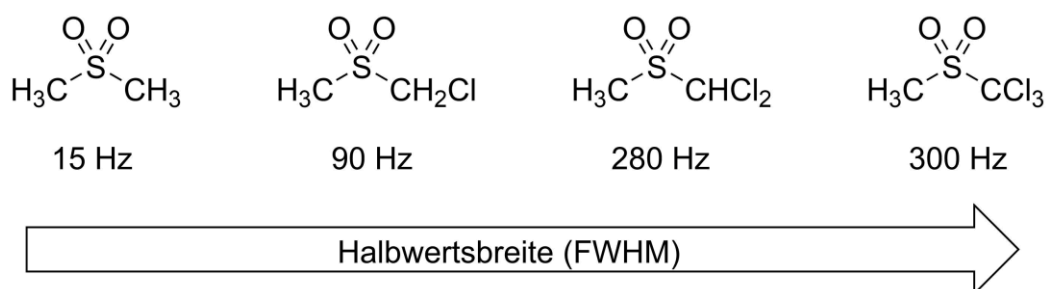


Abbildung 3.3.4: Mit steigendem Chlorgehalt wurde eine größere Halbwertsbreite des Signals der ^{33}S -Kerne detektiert.^[158]

Die Signale der beiden Kohlenstoffatome von **5c** können ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch ^1H - und ^{19}F -entkoppelte Experimente zugeordnet werden, welche in Abbildung 3.3.5 gezeigt sind. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 120.25$ ppm kann dem Kohlenstoffatom der Trifluormethyl-Gruppe zugeordnet werden, da es im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Quartett mit einer $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 325.7 Hz und im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum als Quartett mit einer $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 1.2 Hz vorliegt. Das zweite Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 36.08$ ppm lässt

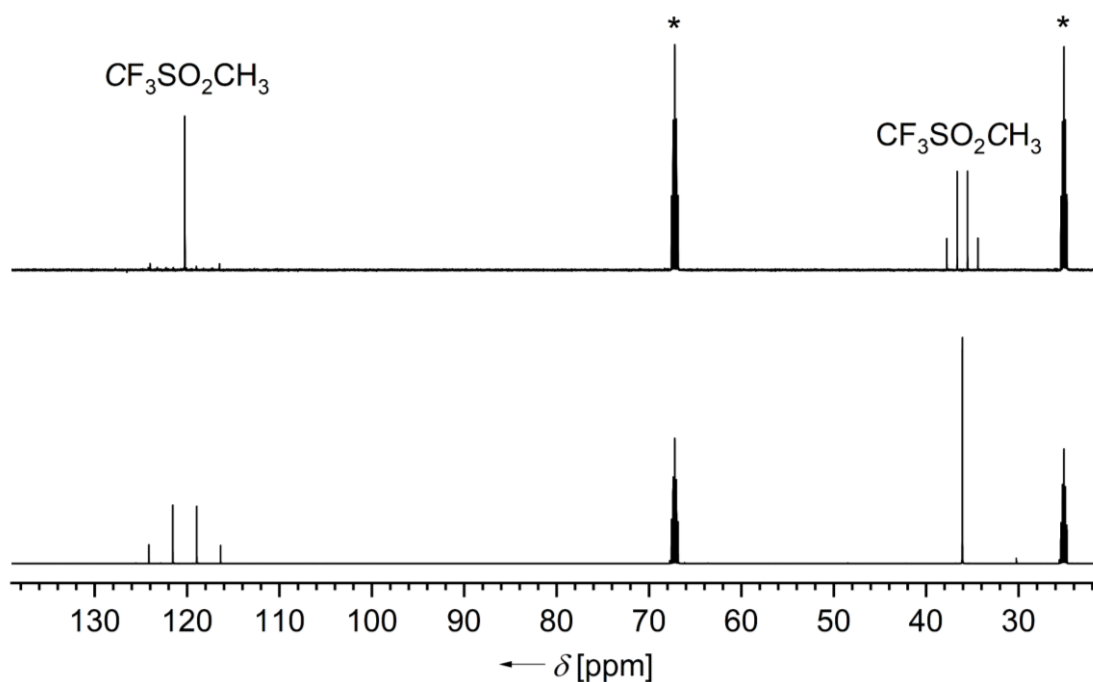


Abbildung 3.3.5: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von **5c**. Die Signale von THF- d_8 sind mit Asterisken markiert.

sich dem Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe zuordnen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird hier ein Quartett mit einer $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 1.0 Hz und im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum ein Quartett mit einer $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 140.9 Hz detektiert. Eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der unteren Phase des Falleninhaltes der elektrochemischen Fluorierung von **5c** ist in Abbildung 3.3.6 gezeigt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -181.65 ppm ist HF zuzuordnen. Dem bei der Fluorierung durch S-C-Bindungsspaltung entstandenen Sulfonylfluorid lässt sich das Singulett bei 33.61 ppm zuweisen. Von dem ebenfalls dadurch bedingten **5b** lässt sich das Quartett bei einer chemischen Verschiebung 37.09 ppm dem einzelnen Fluorsubstituent und das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -73.14 ppm den drei Fluoratomen der Trifluormethyl-Gruppe zuordnen. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -72.79 ppm lässt sich den sechs äquivalenten Fluoratomen von **5a** zuweisen. Diese Zuordnung wird zusätzlich durch die Resonanzen der ^{13}C -Satelliten ersichtlich. Diese liegen als Dublett von Quartetts vor, welche aus der bestehenden Antivalenz resultiert und im vergrößerten Ausschnitt des Spektrums abgebildet ist.

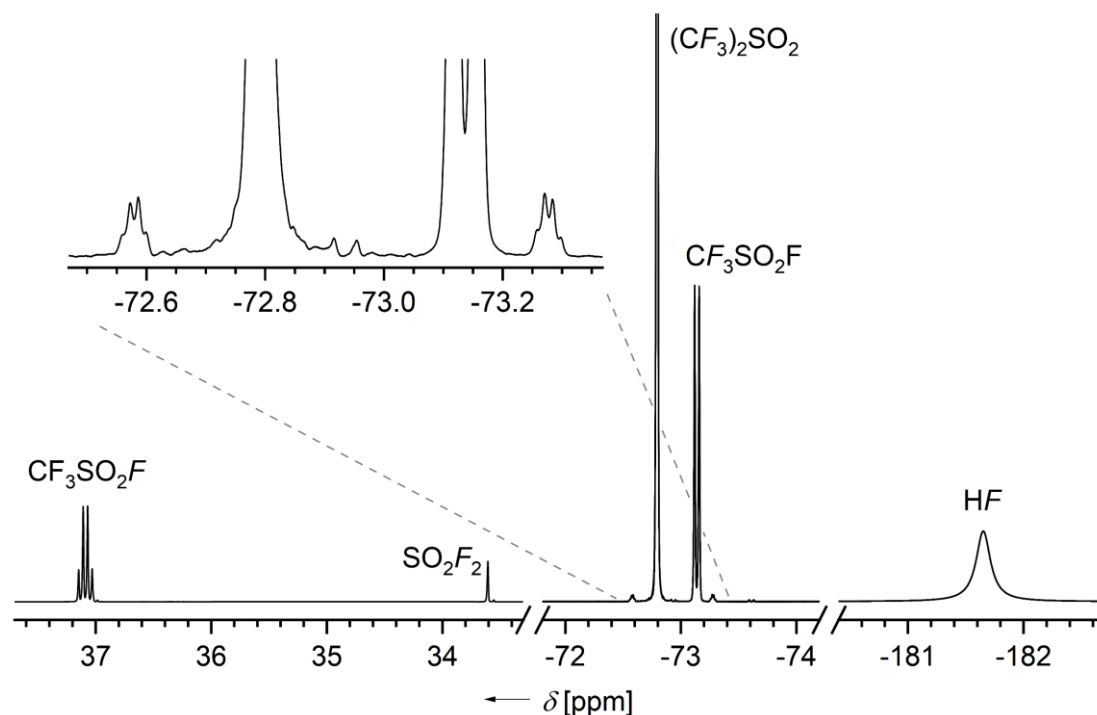


Abbildung 3.3.6: ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung des Falleninhaltes der elektrochemischen Fluorierung von **5c**. Zusätzlich ist ein detaillierter Ausschnitt abgebildet, welcher die Quartetaufspaltung der ^{13}C -Satelliten von **5a** zeigt.

3.3.4 Einkristallstrukturanalysen

Für eine Röntgeneinkristallanalyse geeignete Kristalle von **5c** wurden durch Kristallisation der isolierten Verbindung bei 3 °C erhalten. Bedingt durch den Schmelzpunkt der Verbindung bei 7 °C musste beim Präparieren des Einkristalls auf eine durchgängige Kühlung der Probe geachtet werden, was durch einen stetigen Strom von verdampftem Stickstoff, welcher über die Probe geleitet wurde, gewährleistet wurde. Verbindung **5c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Geeignete Einkristalle von **5e** wurden durch Umkristallisation aus Pentan erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 2$. Von $[\text{Me}_3\text{S}][\mathbf{5f}]$ wurden geeignete Einkristalle durch langsames Entfernen des Lösemittels der Reaktionslösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **5c**, **5e** und $[\text{Me}_3\text{S}][\mathbf{5f}]$ im Kristall sind in Abbildung 3.3.7 gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3.3 zusammengefasst.

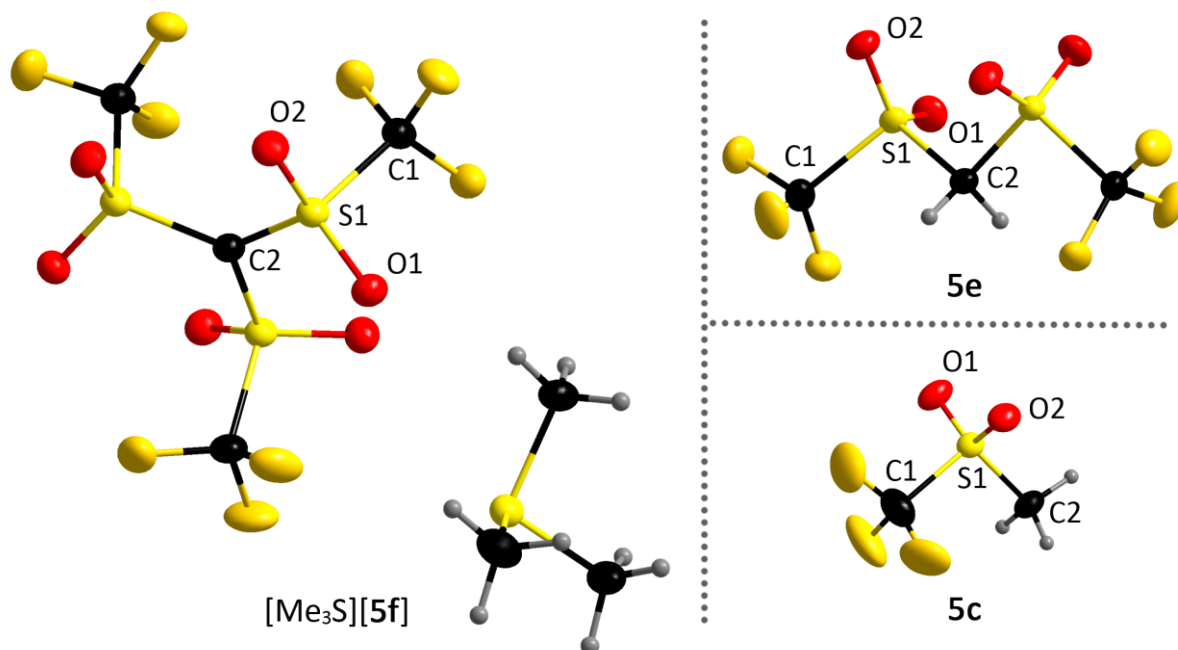


Abbildung 3.3.7: Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von $[\text{Me}_3\text{S}][5\text{f}]$ (links), **5e** (rechts oben) und **5c** (rechts unten) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen von **5c**, **5e** und $[\text{Me}_3\text{S}][5\text{f}]$ im Kristall.^{a,b}

Verbindung	$d(\text{S1}-\text{C1})$	$d(\text{S1}-\text{C2})$	$\angle(\text{C1}-\text{S1}-\text{O}^*)^c$	$\angle(\text{C2}-\text{S1}-\text{O}^*)^c$	\angle_{Diff}
5c	1.838(3)	1.745(3)	121.73(14)	135.94(13)	14.21(14)
5e	1.860(4)	1.796(4)	125.83(17)	133.83(16)	8.00(17)
$[\text{Me}_3\text{S}][5\text{f}]$	1.856(3)	1.720(2)	117.79(10)	135.40(12)	17.61(12)

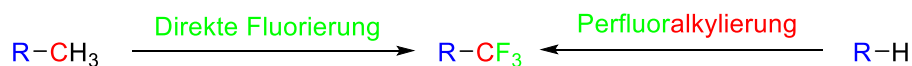
^a d in Å, \angle in °. ^b Bei mehrfachem Vorkommen gemittelte Werte. ^c O^* = Zentroid von O1 und O2

Im Vergleich von **5c** mit **5e** ist die $\text{S1}-\text{C1}$ -Bindung um $0.022(4)$ Å und die $\text{S1}-\text{C2}$ -Bindung um $0.051(4)$ Å verlängert, was vermutlich durch den stark elektronenziehenden Charakter der zweiten Triflyl-Gruppe bedingt ist. Durch die Verlängerung der Bindungslängen verkleinert sich vermutlich die Differenz der $\text{C1}-\text{S1}-\text{O}^*$ -Winkel, wobei O^* als Zentroid zwischen O1 und O2 definiert ist. Ausgehend von einem Differenzwinkel von 0° bei Dimethylsulfon wurde von *List et al.* für **5c** ein Differenzwinkel von 8.7° berechnet.^[160] Aus der Kristallstruktur wurde sogar ein noch größerer Differenzwinkel von $14.21(14)^\circ$ ermittelt. Bei **5e** befinden sich die drei Kohlenstoffatome und die beiden Schwefelatome nicht in einer Ebene. Vielmehr weisen die

beiden S–C-Bindungen einen gegenseitigen Torsionswinkel von $56.2(2)^\circ$ auf. Bei $[\text{Me}_3\text{S}][\mathbf{5f}]$ ist vor allem die Verkürzung der S1–C2-Bindungslänge auf $1.720(2) \text{ \AA}$, sowie eine größere Winkeldifferenz von $17.61(12)^\circ$ auffällig, was durch das Carbanion C2 bedingt ist. Letzteres ist durch die drei elektronenziehenden Triflyl-Gruppen stabilisiert. Die Tendenz der Sauerstoffatome in einer Ebene zum carbanionischen Zentrum zu liegen könnte auf eine verbesserte Delokalisierung der Elektronendichte zu den Sauerstoffatomen der Triflyl-Gruppen hinweisen. Erwartungsgemäß ist die C–S₃-Einheit planar ($\Sigma\angle(\text{C2}) = 360.00(14)^\circ$), wobei orthogonal dazu jeweils eine Triflyl-Gruppe nach oben und zwei nach unten zeigen. Die Bindungsparameter sind vergleichbar mit bereits bekannten Salzen desselben Anions.^[161-164]

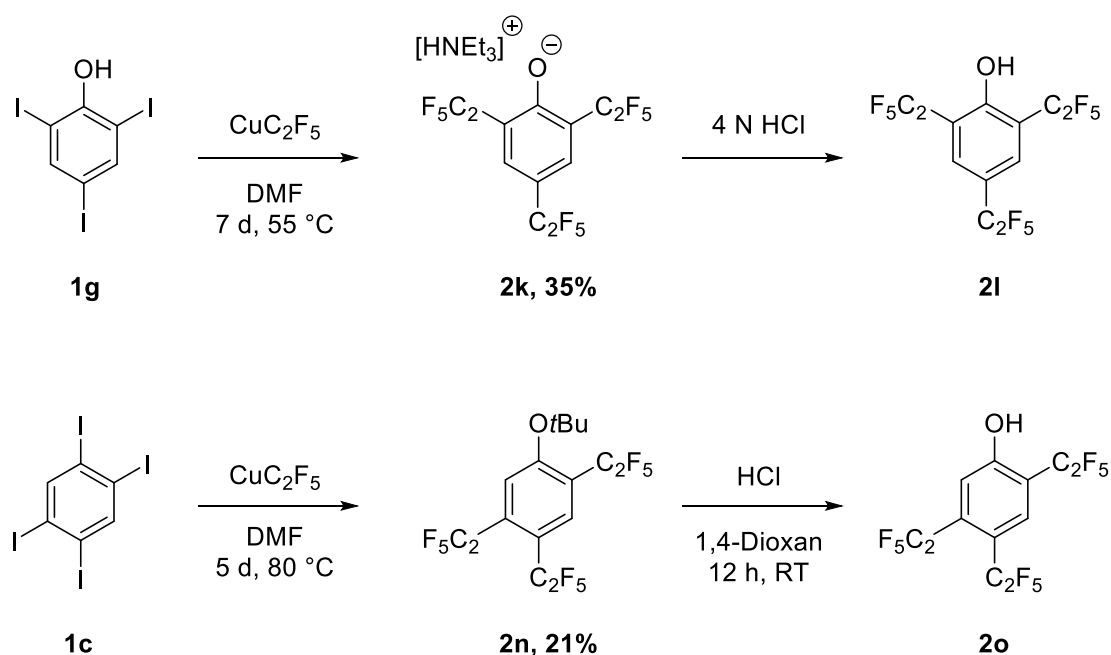
4 Zusammenfassung

Fluorhaltige Verbindungen sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in der Industrie und Forschung unter anderem in den Bereichen Agrochemie, Pharmazie und Materialwissenschaften von großem Interesse. Bei der Einführung perfluorierter Alkylketten in aromatische Systeme lag der Forschungsschwerpunkt bislang hauptsächlich auf der Trifluormethyl-Gruppe. Im Gegensatz dazu ist die Einführung von längerkettigen perfluorierten Alkylketten wenig beschrieben. Eine alternative Darstellung perfluoralkylierter Verbindungen stellt die Methode der direkten Fluorierung dar, bei welcher eine bereits in einer Verbindung vorhandene Alkylkette fluoriert wird (Schema 4.1). Eine solche direkte Fluorierung erfolgt beispielsweise elektrochemisch durch den Simons-Prozess. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von mehrfach pentafluorethylierten aromatischen Verbindungen behandelt und deren Folgechemie untersucht (Kapitel 2). Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Bis(trifluormethyl)sulfon (**5a**) mithilfe des Simons-Prozesses (Kapitel 3).



Schema 4.1: Die direkte Fluorierung von Alkyl-Gruppen und die Einführung von perfluorierten Alkyl-Gruppen bilden komplementäre Methoden zur Synthese von perfluoralkylierten Verbindungen, wie hier am Beispiel einer trifluormethylierten Verbindung gezeigt.

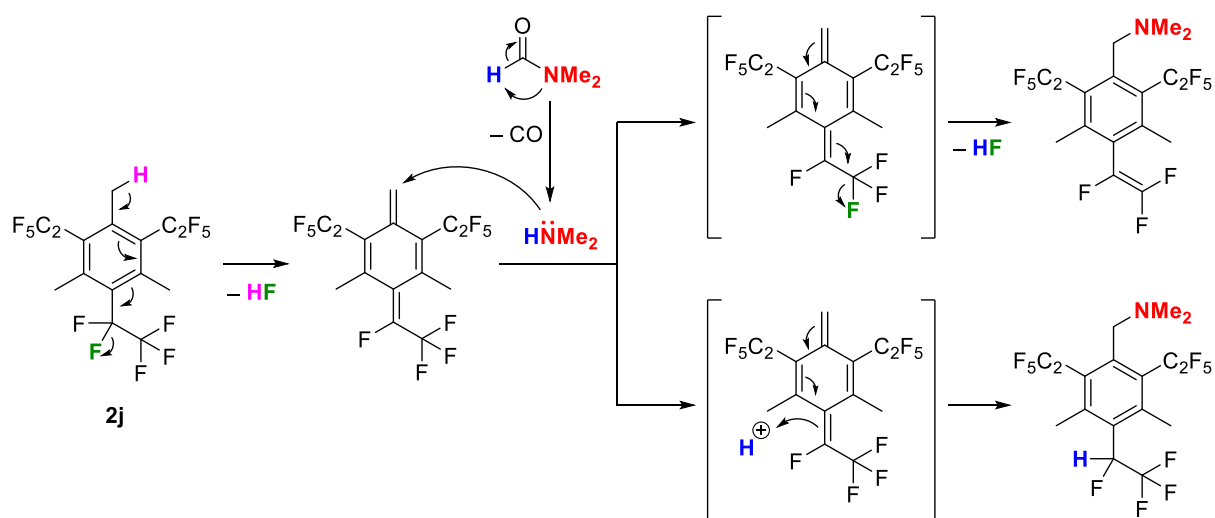
Die Synthesen der mehrfach pentafluorethylierten Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden iodierten Aryl-Derivate mit dem von *Grushin et al.* beschriebenen Kupferorganyl CuC_2F_5 (Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Mit dieser Methode konnten symmetrisch pentafluorethylierte Anilin- und Phenol-Derivate dargestellt werden. Wurde die verwendete DMF-Lösung von CuC_2F_5 vor der weiteren Umsetzung nicht mit TREAT HF behandelt, ermöglichte dies eine zur Pentafluorethylierung konkurrierende *tert*-Butoxylierung (Schema 4.2). Auf diesem Weg konnte die selektive Bildung von **2n** realisiert werden, welches nach anschließender Entschützung zur Bildung des unsymmetrisch pentafluorethylierten **2o** führte.



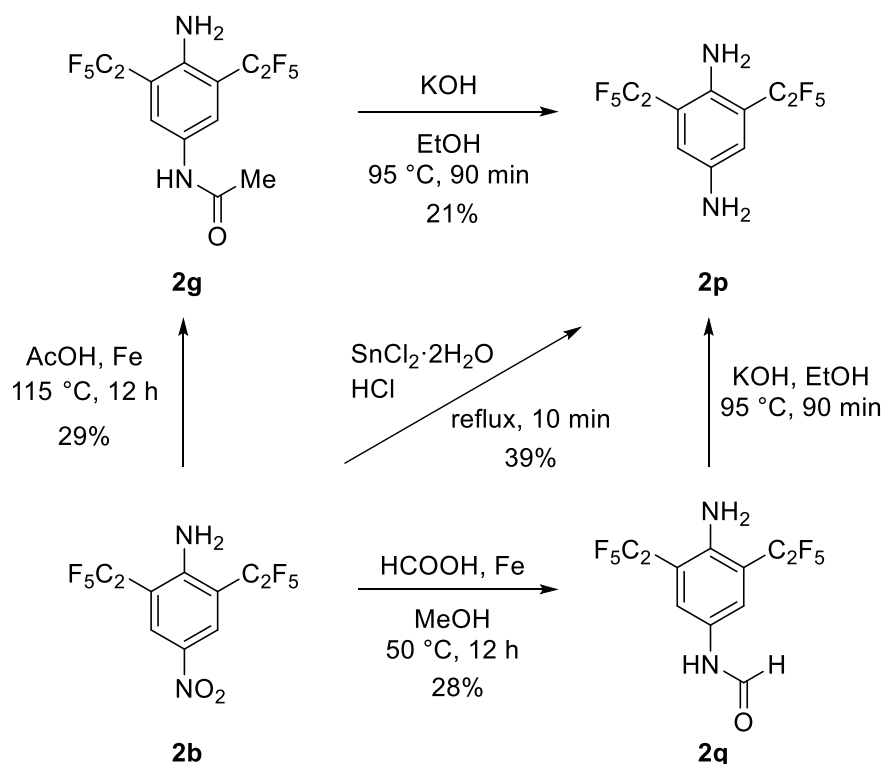
Schema 4.2: Die Darstellung des symmetrisch pentafluorethylierten Phenol-Derivats **2l** erfolgte ausgehend von **1g**. Wurde eine nicht neutralisierte DMF-Lösung von CuC_2F_5 verwendet, konnte das unsymmetrisch pentafluorethylierte Phenol-Derivat **2o** ausgehend von **1c** synthetisiert werden.

Verbindung **2j** zeigte eine Labilität der Pentafluorethyl-Gruppen unter basischen Bedingungen. Die in *para*-Position zur Pentafluorethyl-Gruppe vorliegende Methyl-Gruppe wurde dabei deprotoniert, was über eine Chinondimethid-Zwischenstufe zum Abbau der Pentafluorethyl-Gruppe führte (Schema 4.3). Dabei bildete sich neben einer 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-Gruppe hauptsächlich eine Trifluorvinyl-Gruppe.

Das Reaktionsverhalten unter reduktiven Bedingungen wurde am Beispiel von **2b** untersucht (Schema 4.4). Dabei konnte die Nitro-Gruppe in **2b** erfolgreich reduktiv zu **2q** formyliert und zu **2g** acetyliert werden. Unter stark reduktiven Bedingungen konnte zum Phenylendiamin-Derivat **2p** reduziert werden. Die Pentafluorethyl-Gruppen zeigten bei diesen Bedingungen keine Reaktivität.



Schema 4.3: Bei basischen Bedingungen bildet sich ausgehend von **2j** unter formaler HF-Eliminierung das Chinondimethid-Derivat aus. Dieses reagiert weiter mit Dimethylamin, wobei sich eine 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-Gruppe ausbildet (unten). Als Hauptprodukt wurde jedoch die weitere formale Eliminierung von HF und damit die Bildung einer Trifluorvinyl-Gruppe nachgewiesen (oben).

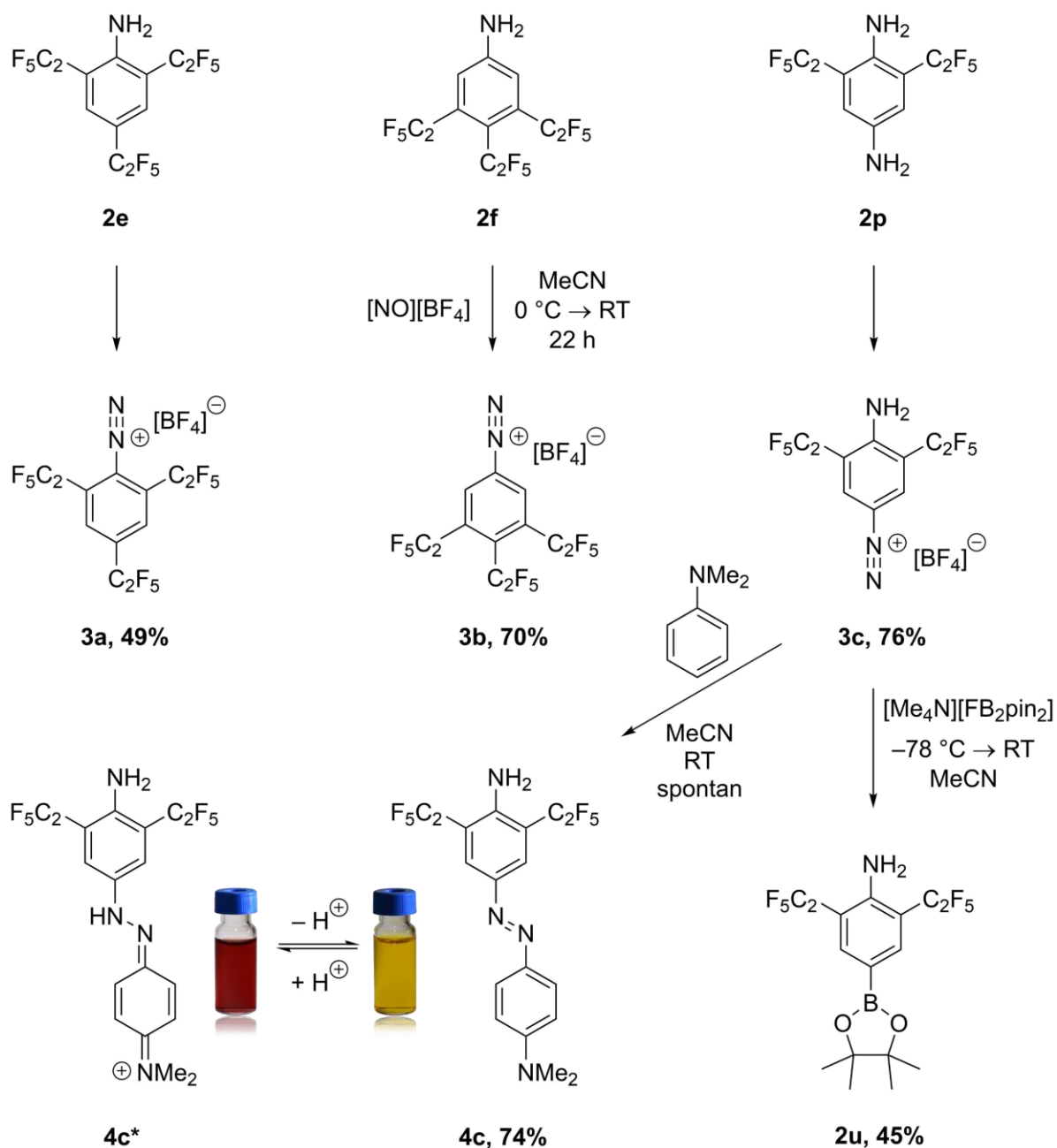


Schema 4.4: Unter reduktiven Bedingungen konnte ausgehend von **2b** zu **2g** acetyliert, zu **2q** formyliert oder zu **2p** reduziert werden.

Bei den dargestellten Anilin-Derivaten **2d** und **2f**, sowie beim Phenol-Derivat **2o** ist die konformative Flexibilität der Pentafluorethyl-Gruppen durch die direkt benachbarten Gruppen eingeschränkt. ^{19}F -NMR-spektroskopisch geht dies mit einer sterischen Entschirmung der eingeschränkten Fluorkerne einher. Je größer der sterische Anspruch der benachbarten Gruppen, desto weiter ist das Signal der Fluorkerne zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Bei direkt benachbarten Pentafluorethyl-Gruppen sind die Fluorkerne der CF_2 -Einheit innerhalb der Pentafluorethyl-Gruppe darüber hinaus diastereotop, weshalb deren Signale aufgrund der Antivalenz bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen detektiert werden.

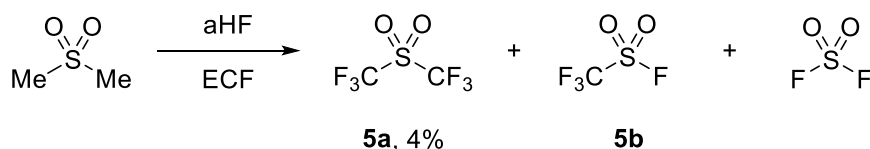
Die Darstellung der Diazoniumsalze **3a–c** erfolgte ausgehend von den Anilin-Derivaten **2e**, **2f** und **2p** (Schema 4.5, oben; Kapitel 2.3.4). Die isolierten Diazoniumsalze zeigten auch nach zwei Monaten Lagerung in einer Inertgasatmosphäre keine Zersetzung, was sie attraktiv als synthetische Bausteine macht. Bei weiterführenden Umsetzungen zeichnete sich **3a** jedoch vergleichsweise durch eine eingeschränkte Reaktivität aus, was vermutlich der sterischen Abschirmung der Pentafluorethyl-Gruppen in *ortho*-Position zur Diazo-Gruppe geschuldet ist. Dagegen konnten am Beispiel von **3c** weiterführende Umsetzungen wie eine Substitution der Diazo-Gruppe durch eine Bpin-Gruppe zu **2u** oder auch die Darstellung des Azofarbstoffs **4c** durch eine Azokupplung erfolgreich durchgeführt werden (Schema 4.5, unten).

Verbindung **4c** weist einen pH-Wert abhängigen Photochromismus auf, wobei bei neutralen bis basischen Bedingungen eine gelbe Färbung und bei sauren Bedingungen eine rote Färbung einer ethanolischen Lösung vorlag. In pH-abhängigen UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen konnten zwei isosbestische Punkte bei 395 und 524 nm detektiert werden, was auf die neutrale Verbindung **4c** sowie die einfach protonierte Hydrazon-Chinon-Struktur **4c*** schließen lässt. Durch konzentrationsabhängige UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen konnte bei einer Wellenlänge von 430 nm ein Extinktionskoeffizient von $25.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bestimmt werden.



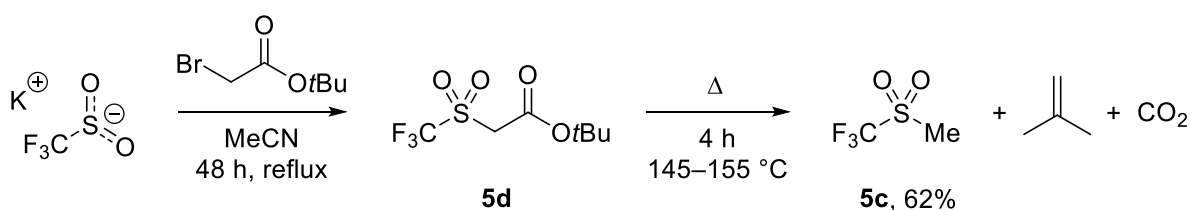
Schema 4.5: Ausgehend von den pentafluorethylierten Anilin-Derivaten **2e**, **2f** und **2p** konnten die entsprechenden Diazoniumsalze **3a–c** dargestellt werden (oben). Die Diazo-Gruppe in **3c** konnte in einer weiterführenden Substitutionsreaktion durch eine Bpin-Gruppe zu **2u** oder in einer Azokupplung mit Dimethylamin zum Farbstoff **4c** umgesetzt werden (unten). **4c** wird unter sauren Bedingungen einfach protoniert (**4c***), was mit einem Farbumschlag von gelb nach rot einhergeht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Darstellung von Bis(trifluormethyl)sulfon **5a** durch elektrochemische Fluorierung mittels des Simons-Prozesses studiert. Zunächst wurde die elektrochemische Fluorierung des einfach zugänglichen Dimethylsulfons untersucht (Schema 4.6; Kapitel 3.3.1).



Schema 4.6: Bei der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon konnte die geringe Ausbeute an **5a** der konkurrierenden S–C-Bindungsspaltung zugeschrieben werden, was zur Bildung von **5b** und Sulfonyldifluorid führt.

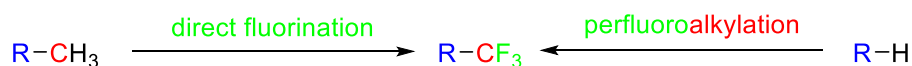
Dabei konnte die für diese Reaktion bereits beschriebene Ausbeute von 4% nicht nur reproduziert werden, sondern auch konkurrierende S–C-Bindungsspaltungen als Grund für die geringen Ausbeuten festgemacht werden. Ausgehend von Dimethylsulfon müssen insgesamt sechs C–F-Bindungen geknüpft werden. Die Fluorierungsschritte verlaufen dabei sukzessive, wobei bei jedem Schritt die Möglichkeit einer S–C-Bindungsspaltung besteht. Um die Ausbeute von **5a** zu steigern, wurde deshalb auf den Einsatz des teilfluorierten Sulfon-Derivats **5c** gesetzt, dessen Synthese eingehend untersucht wurde (Kapitel 3.3.2). In Anlehnung an eine beschriebene Vorschrift konnte Kaliumtrifluormethylsulfinat mit Bromessigsäure-*tert*-butylester zu **5d** umgesetzt werden, welches in einer anschließenden Pyrolyse zu **5c** umlagert (Schema 4.7). Bei der anschließenden elektrochemischen Fluorierung mittels Simons-Prozess konnte die Ausbeute von **5a** unter optimierten Bedingungen von 4% auf 60% gesteigert werden, was die Attraktivität von teilfluorierten Verbindungen in elektrochemischen Fluorierungs-Reaktionen unterstreicht.



Schema 4.7: Durch Umsetzung von Kaliumtrifluormethylsulfinat mit Bromessigsäure-*tert*-butylester wird **5d** erhalten. In einer anschließenden Pyrolyse lagert dieses zu **5c** um.

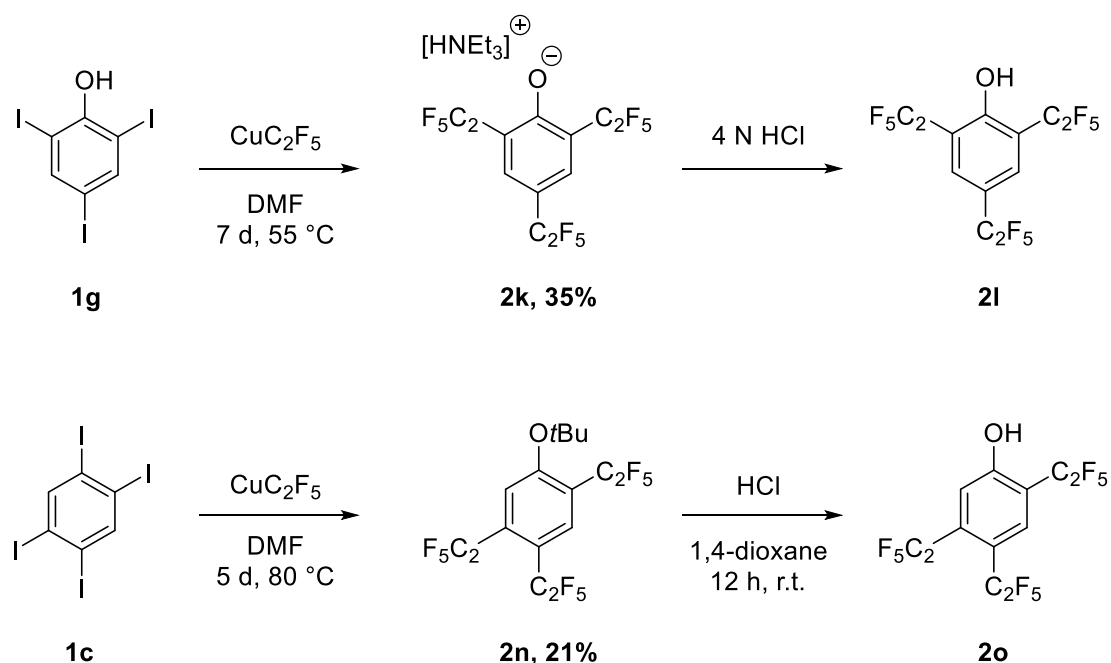
5 Summary

Because of their unique properties, fluorine-containing compounds are of considerable interest in various fields of research and industry, e.g. agrochemical and pharmaceutical applications and material science. To this day, research into the introduction of perfluorinated alkyl chains has mainly focused on the trifluoromethyl group. In contrast, reports on long-chain perfluoroalkyl groups remain scarce. Alternatively, perfluoroalkylated compounds can be synthesized by means of direct fluorination, in which an alkyl chain already present in the compound is fluorinated (Scheme 5.1). This can be carried out, for example, electrochemically via the Simons process. The present work is concerned with the synthesis and characterization of multiple pentafluoroethylated aromatic compounds and the investigation of their further reactivity (Chapter 2). The second part of this work deals with the synthesis of bis(trifluoromethyl)sulfone (**5a**) using the Simons process (Chapter 3).



Scheme 5.1: Direct fluorination of alkyl groups and the introduction of perfluorinated alkyl groups form complementary methods for the synthesis of perfluoroalkylated compounds, as shown here using the example of a trifluoromethylated compound.

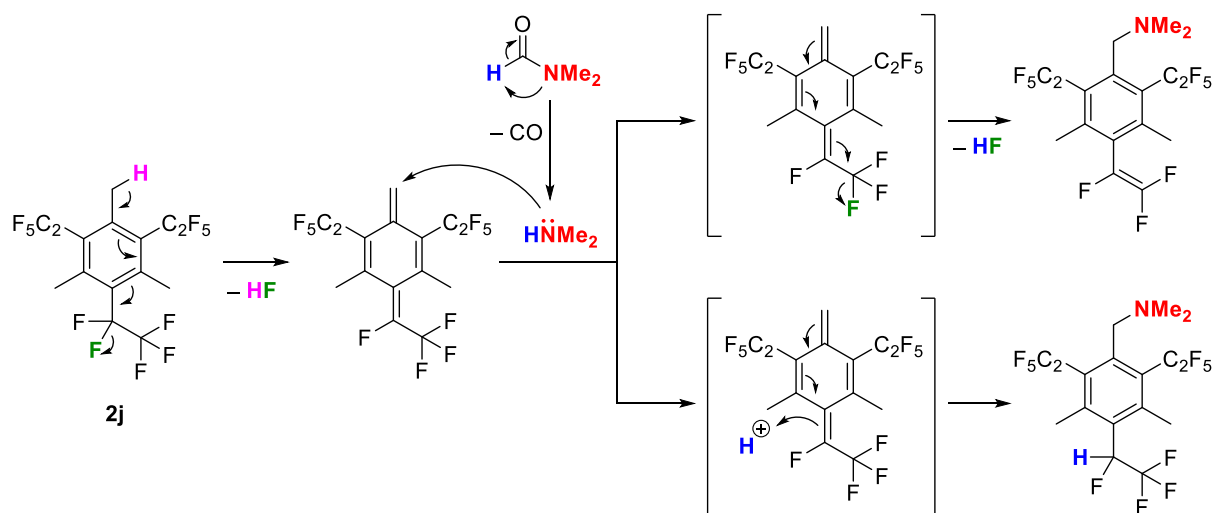
Multiple pentafluoroethylated compounds were synthesized by reacting the corresponding iodinated aryl derivatives with the organocopper reagent CuC_2F_5 , reported by *Grushin et al.* (Chapters 2.3.2 and 2.3.3). Symmetrically pentafluoroethylated aniline and phenol derivatives were prepared using this method. If the applied DMF solution of CuC_2F_5 was not treated with TREAT HF prior to further reactions, *tert*-butoxylation was found to compete with pentafluoroethylation (Scheme 5.2). Via this methodology, the selective formation of **2n** was realized, which after subsequent deprotection led to the formation of the unsymmetrically pentafluoroethylated compound **2o**.



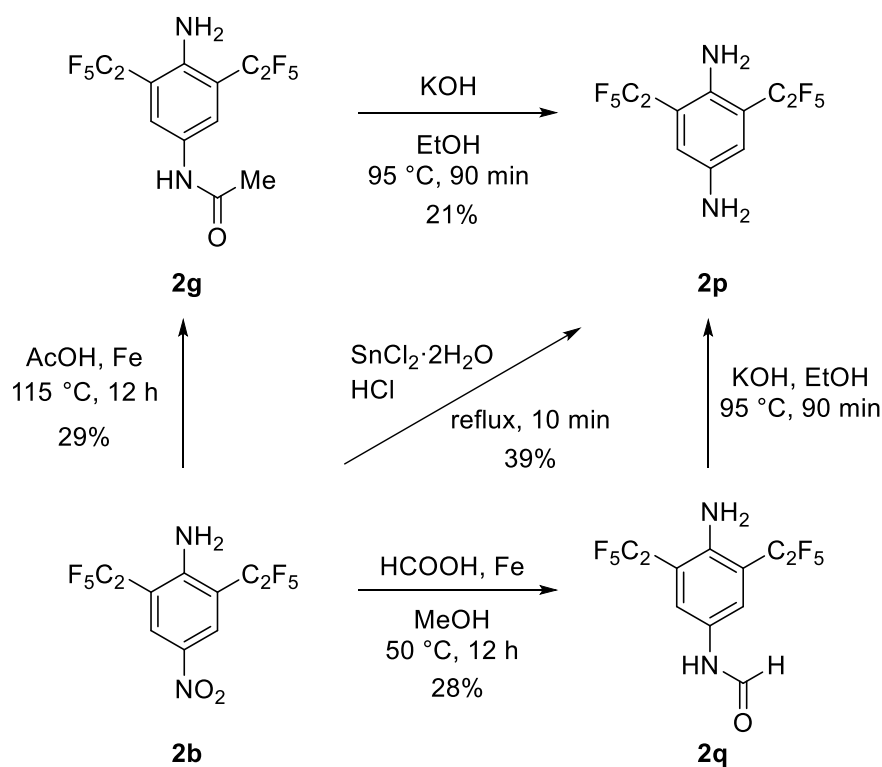
Scheme 5.2: The symmetrically pentafluoroethylated phenol derivative **2l** was synthesized starting from **1g**. When an untreated DMF solution of CuC_2F_5 was used, the unsymmetrically pentafluoroethylated phenol derivative **2o** was obtained starting from **1c**.

Compound **2j** proved to be labile under basic conditions. The methyl group present *para* to the pentafluoroethyl group was thereby deprotonated, which led to the decomposition of the pentafluoroethyl group via a quinone dimethide intermediate (Scheme 5.3). During this process, a trifluorovinyl group was predominantly formed, in addition to a 1,2,2,2-tetrafluoroethyl group as part of a minor product.

As an example, the reactivity of **2b** under reductive conditions was investigated (Scheme 5.4). The nitro group of **2b** was reductively formylated to form **2q** and acetylated to provide **2g**. Under highly reductive conditions, reduction to the phenylene diamine derivative **2p** was achieved. Under these conditions the pentafluoroethyl groups were retained.



Scheme 5.3: Under basic conditions, the quinone dimethide derivative forms starting from **2j** via formal HF elimination. Further reaction with dimethylamine leads to the formation of a 1,2,2-tetrafluoroethyl group (below). However, the main product was shown to bear a trifluorovinyl group, which is formed via another formal elimination of HF (top).

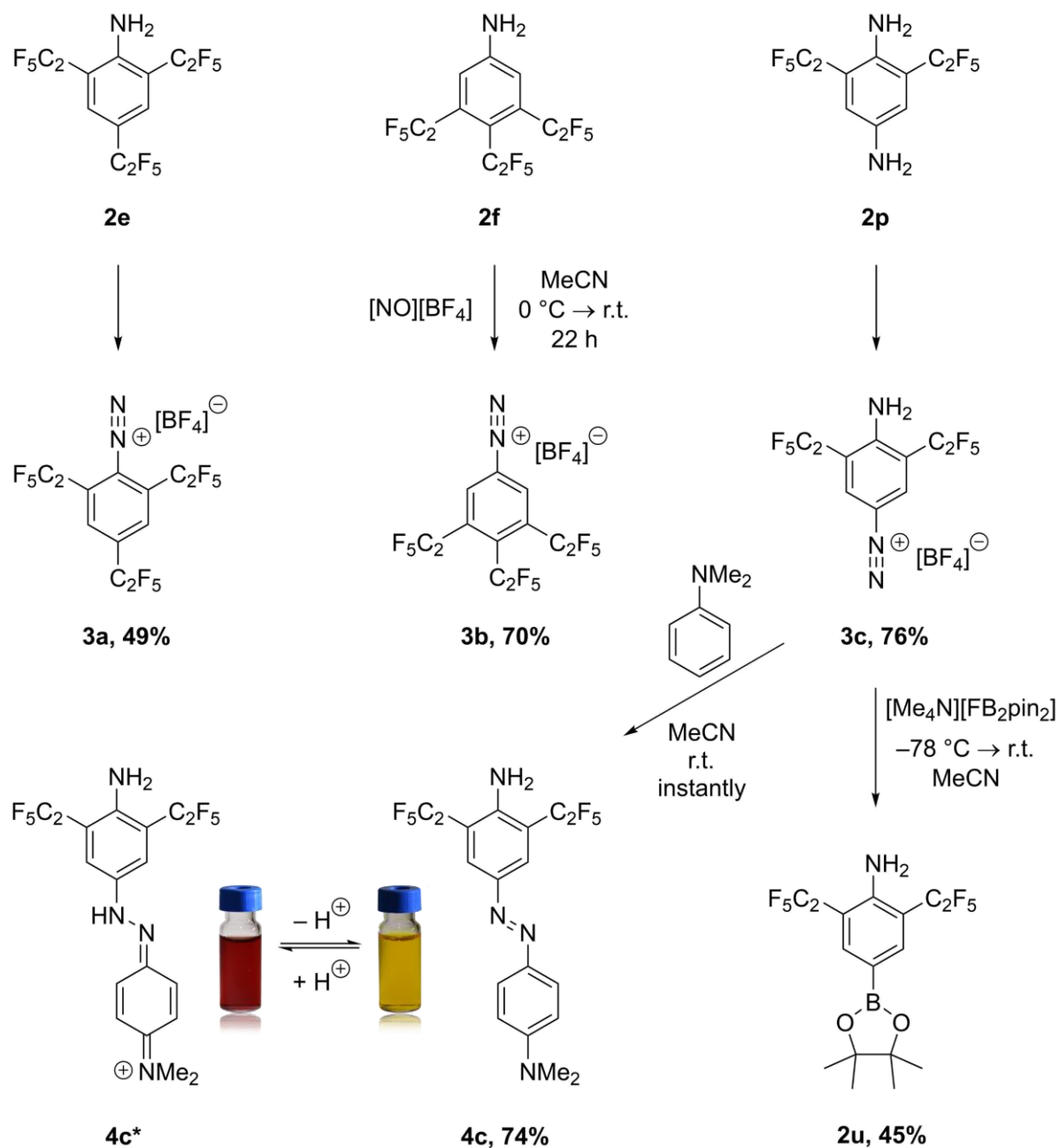


Scheme 5.4: Under reductive conditions, acetylation to **2g**, formylation to **2q** or reduction to **2p** were carried out successfully starting from **2b**.

Within the aniline derivatives **2d** and **2f**, as well as the phenol derivative **2o**, the conformational flexibility of the pentafluoroethyl groups is limited by their directly adjacent groups. This is accompanied by steric shielding of the restricted fluorine atoms, which can be detected via ^{19}F NMR spectroscopy. The greater the steric demand of the neighboring groups, the further the signal of the fluorine atoms is shifted to higher resonance frequencies. Moreover, for directly adjacent pentafluoroethyl groups, the fluorine atoms of the CF_2 units within the pentafluoroethyl groups are diastereotopic, and therefore their signals are detected at different chemical shifts due to antivalence.

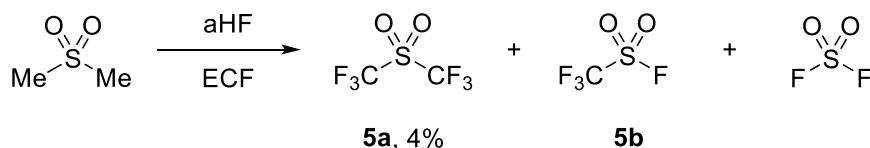
The syntheses of the diazonium salts **3a–c** were carried out starting from the aniline derivatives **2e**, **2f** and **2p** (Scheme 5.5, top; Chapter 2.3.4). The isolated diazonium salts showed no decomposition even after two months of storage under an inert gas atmosphere, making them potentially attractive as synthetic building blocks. However, in further experiments, **3a** exhibited poor reactivity, which is presumably due to steric shielding of the pentafluoroethyl groups *ortho* to the diazo group. In contrast, when **3c** was used as the reactant, substitution of the diazo group by a Bpin group to give **2u**, or even the synthesis of the azo dye **4c** via azo coupling, was carried out successfully (Scheme 5.5, bottom).

Compound **4c** exhibits pH-dependent photochromism, with a yellow coloration of an ethanol solution under neutral to basic conditions and a red coloration under acidic conditions. In pH-dependent UV-vis spectroscopic studies, two isosbestic points were detected at 395 and 524 nm respectively, suggesting the presence of the neutral compound **4c** as well as the singly protonated hydrazone quinone structure **4c***. By concentration-dependent UV-vis spectroscopic studies, an extinction coefficient of $25.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ was determined at a wavelength of 430 nm.



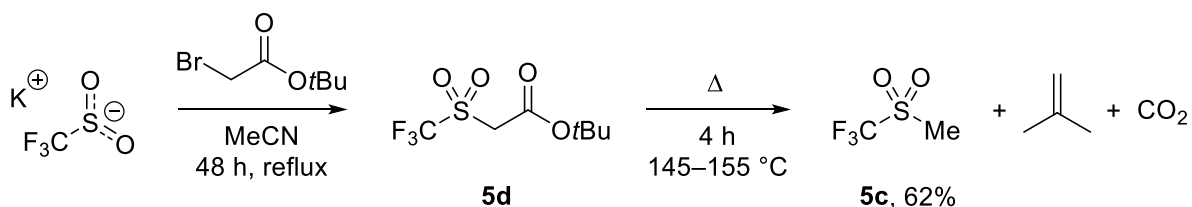
Scheme 5.5: Starting from the pentafluoroethylated aniline derivatives **2e**, **2f** and **2p**, the corresponding diazonium salts **3a–c** were prepared (top). In further reactions, the diazo group of **3c** was successfully converted via substitution by a Bpin group to form **2u** or via azo coupling with dimethylamine to give the azo dye **4c** (bottom). **4c** is singly protonated under acidic conditions to form the hydrazone quinone structure **4c***, which is accompanied by a color change from yellow to red.

In the second part of this work, the synthesis of bis(trifluoromethyl)sulfone **5a** via electrochemical fluorination by means of the Simons Process was studied. Initially, the electrochemical fluorination of the easily-accessible dimethyl sulfone was investigated (Scheme 5.6; Chapter 3.3.1).



Scheme 5.6: Electrochemical fluorination of dimethyl sulfone led to low yields of **5a**, which was attributed to competitive S–C bond cleavage leading to the formation of **5b** and sulfonyl difluoride.

The previously described 4% yield of this reaction was reproduced, while this low yield was found to be due to S–C bond cleavage processes. Starting from dimethylsulfone, a total of six C–F bonds have to be formed. The fluorination steps proceed successively, with S–C bond cleavage competing with each of these steps. Therefore, in order to increase the yield of **5a**, we switched to the partially fluorinated sulfone derivative **5c**, the synthesis of which was investigated in detail (Chapter 3.3.2). Following a published synthesis, potassium trifluoromethyl sulfinate was reacted with *tert*-butyl 2-bromoacetate to give **5d**, which was rearranged in a subsequent pyrolysis step to give **5c** (Scheme 5.7). In a subsequent electrochemical fluorination of the latter by means of the Simons Process, the yield of **5a** was increased from 4% to 60% under optimized conditions, which underlines the attractiveness of partially fluorinated compounds in electrochemical fluorination reactions.



Scheme 5.7: Compound **5d** was obtained by reacting potassium trifluoromethylsulfinate with *tert*-butyl 2-bromoacetate. Subsequent pyrolysis led to a rearrangement to **5c**.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Anmerkungen

6.1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit einiger eingesetzter und dargestellter Verbindungen erfolgten alle involvierten Arbeitsschritte unter Luftausschluss in einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, *Fa. Linde*). Das verwendete Argon wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. Die Experimente wurden an modifizierten Vakuumapparaturen mit Glasventilen und PTFE-Spindeln (*Fa. Young, London* und *Fa. Rettberg, Göttingen*) mithilfe von Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lagerung und Einwaage von luft- hydrolyseempfindlichen Feststoffen erfolgte in Intertgasboxen (*Fa. Innovative Technology, Fa. Braun*) in einer nachgereinigten Argonatmosphäre. Sämtliche verwendete Glasgeräte und Metallkanülen wurden bei 100 °C und Teflonschläuche bei 75 °C in Trockenschränken aufbewahrt. Bei Verwendung wurden diese dreimal auf ein Vakuum von 10^{-3} mbar evakuiert und mit Argon gespült.

6.1.2 Lösemittel

Falls nicht anders angegeben, wurden sämtliche Lösemittel nach Standardverfahren^[165] getrocknet, auf ihren Restwassergehalt durch Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF Coulometer mit diaphragmaloser Generatorelektrode (*Fa. Metrohm*) überprüft und in einer Argonatmosphäre und optional über Molekularsieb 3 Å in geeigneten Glasgefäßen mit Glasventilen und PTFE-Spindeln (*Fa. Young, London* und *Fa. Rettberg, Göttingen*) gelagert. Alternativ wurden die Lösemittel mittels SPS PureSolv (*solvent purification system*, engl. Lösemitteltrockner, *Fa. Innovative Technology*) getrocknet.

6.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{17}O -, ^{19}F -, ^{33}S -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{19}F : 188.1 MHz), Avance Neo 400 sowie DPX 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.5 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{15}N : 40.6 MHz ^{17}O : 54.3 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz, ^{33}S : 30.7 MHz) und einem Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{15}N : 50.7 MHz, ^{19}F : 470.5 MHz) der *Fa. Bruker* aufgenommen. Die Spektren wurden nach IUPAC Empfehlung

referenziert.^[166] Die chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen sind in *parts per million* (ppm) angegeben und beziehen sich entweder auf die externen Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B , $\delta = 0$ ppm), CFCl_3 (^{19}F , $\delta = 0$ ppm), MeNO_2 in CDCl_3 (^{15}N , $\delta = 0$ ppm), D_2O (^{17}O , $\delta = 0$ ppm) und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in D_2O (^{33}S , $\delta = 0$ ppm) oder auf die Restprotonensignale beziehungsweise die Resonanzen der natürlich auftretenden ^{13}C -Isotope der folgenden deuterierten Lösemittel.

CDCl_3 :	$\delta(^1\text{H}, \text{CHCl}_3) = 7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$ ppm
CD_2Cl_2 :	$\delta(^1\text{H}, \text{CDHCl}_2) = 5.32$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 53.84$ ppm
$\text{THF-}d_8$:	$\delta(^1\text{H}, \text{C}_4\text{D}_7\text{HO}) = 1.72, 3.58$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 25.31, 67.21$ ppm
$\text{DMSO-}d_6$:	$\delta(^1\text{H}, \text{C}_2\text{D}_5\text{HSO}) = 2.50$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52$ ppm
CD_3CN :	$\delta(^1\text{H}, \text{C}_2\text{D}_2\text{HN}) = 1.94$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 1.92, 118.26$ ppm
$\text{Aceton-}d_6$:	$\delta(^1\text{H}, \text{C}_3\text{D}_5\text{HO}) = 2.05$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 29.84$ ppm
D_2O :	$\delta(^1\text{H}, \text{HDO}) = 4.79$ ppm

Oxidations- oder hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit Glasventil und PTFE-Spindel (*Fa. Young, London*) gemessen. Hinsichtlich der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit. Sämtliche Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei das Vorzeichen nicht berücksichtigt ist. Resonanzen diastereotoper Kerne sind mit α und β deklariert. Lagen Rotamere vor, sind die entsprechenden Signalsätze mit den Suffixen cis und trans bezeichnet. NMR-Messungen mit Fluorwasserstoff wurden in dünnwandigen NMR-Rohren mit PFA-Einsatz und PTFE-Stopfen durchgeführt.

6.1.4 GC/GC-MS-Untersuchungen

Die GC-MS-Untersuchungen wurden an einem G1800A GCD System (70 eV, *Fa. HP*) beziehungsweise einem 320-MS-Massenspektrometer (70 eV, *Fa. VARIAN*) mit einem vorgeschalteten 450-GC-Gaschromatograph (split/splitless injection, *Fa. VARIAN*) beziehungsweise mit Schubstangen-Direkteinlass (Einlasstemperatur = 40 °C, isotherm) durchgeführt. Alle genannten Geräte sind mit factor FOUR Silica-Kapillarsäulen mit einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm ausgestattet (*Fa. Agilent*). Als Trägergas wurde Helium beziehungsweise Stickstoff verwendet.

6.1.5 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte an einem Alpha Spektrometer mit ATR Technik (*Fa. Bruker*) in einer Inertgasbox. Die Spektren wurden in einem Bereich von 400–4000 cm^{-1} mit 1024 Aufnahmen und einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessen.

Die Ramanspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem MultiRAM FT-Raman Spektrometer (*Fa. Bruker*) mit einer Anregungswellenlänge bei 1064 nm eines Nd/YAG-Lasers in Glaskapillaren im Bereich von 3500–100 cm^{-1} und einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt.

Die Intensitäten der Banden wurden wie folgt zugeordnet: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w) und sehr schwach (vw). Charakteristische Schwingungen wurden mit Hilfe tabellierter Werte oder mittels quantenchemischer Rechnungen der geometrieoptimierten Strukturen zugeordnet. Die Zuordnung erfolgte, sofern die entsprechende Schwingung den Hauptteil der Schwingungen ausmacht. Für die Zuordnung wurden folgende Abkürzungen verwendet: ν_{Y-Z} Streckschwingung der Atome Y und Z; AS asymmetrische Streckschwingung; S symmetrische Streckschwingung.

6.1.6 Hochauflösende Massenspektrometrie

Die Massen-spektrometrischen Untersuchungen erfolgte an einem Exactive Plus Massenspektrometer (*Fa. Thermo Scientific*) mit einem Orbitrap Mass Analyzer und Ionisation durch ESI-Verfahren (Elektronenspray-Ionisation) oder ASAP-Verfahren (*Atmospheric solid analysis probe*). Eine Ionisation durch LIFDI-Verfahren (*Liquid injection field desorption ionization*) erfolgte unter Verwendung einer LIFDI 700 Einheit (*Fa. Linden CMS*).

6.1.7 Mikroelementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät Vario Micro Cube (C, H, N, S) (*Fa. Elementar Analysensysteme*) bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

6.1.8 Einkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen erfolgten an einem SMART Diffraktometer (*Fa. Bruker*) mit einem APEX-Detektor, einem X8-Apex II Diffraktometer (*Fa. Bruker*) mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtspiegeln mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung

($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder einem XtaLAB Synergy-DW Diffraktometer (*Fa. Rigaku*) mit Hypix-6000He Detektor und monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Alle Untersuchungen wurden bei einer Messtemperatur von 100 K durchgeführt. Die Einkristalle wurden mit perfluoriertem Polyalkylether an einem Nylonfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Für die Messungen und Datenprozessierung wurden die Softwarepakete APEX II und APEX III (*Fa. Bruker*)^[167] sowie CrysAlisPro (*Fa. Rigaku*)^[168] verwendet. Die Strukturen wurden mithilfe intrinsischen Phasenverfahren (SHELXT) gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate von F^2 verfeinert (SHELXL).^[169-175] Bis auf Wasserstoffatome wurde alle Atome anisotrop verfeinert. Wo möglich, wurden die Wasserstoffatome mittels Fourier Differenzkarte frei verfeinert. Alternativ wurden idealisierte Bindungslängen und -winkel verwendet. Bei stark fehlgeordneten Einheiten wurde das Programm *Disordered Structure Refinement* (DSR) verwendet.^[176-177] Für die graphische Darstellung der Strukturen wurde Diamond 4.6.5 verwendet.^[178]

6.1.9 Thermische Analysen

Differenzkalorimetrische Messungen wurden an einem DSC-204F Phoenix 240-12-0445-L (*Fa. Netzsch*) durchgeführt.

6.1.10 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (40–63 μm , *Fa. VWR*) oder basisches Aluminiumoxid 90 aktiv neutral (*Fa. Merck*) verwendet. Bei Amin-Derivaten wurde das als stationäre Phase verwendete Kieselgel zunächst basifiziert. Dafür wurde dem Laufmittel fünf Volumenprozent Triethylamin hinzugefügt und das Kieselgel damit behandelt. Danach wurde die Säule mit dem eigentlichen Laufmittel gewaschen, um restliches Triethylamin zu entfernen. Das so desaktivierte Kieselgel adsorbiert keine basischen Verbindungen mehr, sodass *tailing* (engl. für Verschmieren der Substanz über die stationäre Phase) verhindert wird. Flashchromatographische Arbeitsschritte erfolgten an einem PLC 2250 (*Fa. Gilson*) mit einem Sedex-FP LT-ELSD (*Fa. Sedere*). Dabei wurden Säulen mit Kieselgel 60 (15–40 μm , *Fa. Götec*) oder für Amin-Derivate SNAP KP-NH Säulen (*Fa. Biotage*) verwendet.

6.1.11 UV-VIS

Die UV-VIS Absorptionsspektren wurden in Quatzküvetten (1 x 1 cm) an einem 8453 Diodenreihen UV-VIS Spektralphotometer (Fa. Agilent) aufgenommen. Der Extinktionskoeffizient von **4a** wurde anhand von sechs individuellen Lösungen in Ethanol berechnet.

6.1.12 Elektrochemische Fluorierung

Bei Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) sind besondere Schutzmaßnahmen zu treffen. In unmittelbarer Nähe wurden eine Notdusche und eine Augendusche mit Hexafluorine-Lösung (Fa. Prevor) bereitgestellt. Zusätzlich zur allgemeinen Laborschutzbekleidung wurde ein Helm mit Schutzvisier, eine Schürze aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) sowie Camapren® 726 Handschuhe aus Neopren (Fa. Honeywell KCL) und darüber armlange Petroben 133 Handschuhe aus PVC (Fa. Honeywell KCL) angelegt.

Sämtliche Arbeitsschritte mit aHF (Fluorwasserstoff, wasserfrei 3.5, 99.95%, Fa. Gerling Holz & Co.) wurden in PTFE- oder PFA Kolben durchgeführt, welche mit PTFE-Stopfen verschlossen und mit Edelstahl-Flansch verschraubt wurden. Die elektrochemische Fluorierung (ECF) erfolgte nach Simons in einer Elektrolysezelle mit einem Gesamtvolumen von 345 mL und einem Elektrodenpaket aus Nickel. Die Kühlung der Zelle und des Rückflusskühlers wurde mit zwei PRO RP 245E Kryostaten (Fa. Lauda) sichergestellt. Zur Stromversorgung wurde ein TSX 3510P Labornetzgerät (Fa. Aim-TTi) verwendet. Die Spannung und Stromstärke wurde mit Green Multimetern VC 150 (Fa. VOLTCRAFT) gemessen.

6.2 Pentafluorethylierung aromatischer Systeme

6.2.1 Synthesen der Startmaterialien

Herstellung einer DMF-Lösung von $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[45, 47]

Kupfer(I)-chlorid (3.00 g, 30.3 mmol) und Kalium-*tert*-butoxylat (7.08 g, 63.1 mmol) wurden vorgelegt und in 30 mL *N,N*-Dimethylformamid aufgenommen. Nachdem 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch durch mehrfaches Ausfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Anschließend wurden 3.96 g Pentafluorethan (33.0 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zum Reaktionsgemisch kondensiert und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde ausgefallenes Kalium(I)-chlorid abfiltriert. 1.18 mL TREAT-HF (7.24 mmol) wurde unter Rühren langsam zugetropft und weitere 15 Minuten gerührt. Das ausgefallene Kaliumfluorid wurde absitzen gelassen. Die überstehende Lösung wurde anschließend mit Hilfe eines Teflonschlauches abgenommen, mit 0.89 mL TREAT-HF (5.46 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch 15 Minuten gerührt. Erneut ausgefallenes Kaliumfluorid wurde abfiltriert und die $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ -Lösung wurde bis zur weiteren Verwendung gekühlt gelagert.

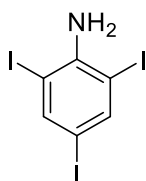
Ausbeute: ca. 25 mL einer 0.61 M Lösung (entspricht ca. 15.3 mmol, 50.5% bzgl. der eingesetzten Menge CuCl)

^{19}F -NMR (188.1 MHz, DMF): $\delta = -84.36$ (s, 3F, CF_2CF_3), -112.86 (s, 2F, CF_2CF_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.1 MHz, DMF): $\delta = -84.36$ (s, 3F, CF_2CF_3), -112.86 (s, 2F, CF_2CF_3) ppm.

2,4,6-Triiodanilin (1a)

Die Synthese wurde in Anlehnung an Literaturmethoden durchgeführt:^[50-51]



250 mL Methanol wurden mit 10.32 g Schwefelsäure (95%, 100 mmol) versetzt und nacheinander 4.65 g Anilin (50 mmol) und 24.90 g Kaliumiodid (150 mmol) hinzugegeben. Es wurde zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 34.00 g Wasserstoffperoxid (30% w/w, 300 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Stunden bei 90 °C unter Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und nacheinander mit Methanol und Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet und anschließend durch Sublimation (170 °C, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar statisches Vakuum) aufgearbeitet, wobei 2,4,6-Triiodanilin in Form von gelben nadelförmigen Kristallen erhalten wurde.

Ausbeute: 15.54 g (0.033 mol, 66% bzgl. der eingesetzten Menge Anilin) eines gelben nadelförmigen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_6H_4I_3N$: gefunden (berechnet) C 15.38 (15.31), H 0.82 (0.86), N 3.03 (2.98).

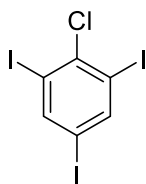
MS (EI): m/z (%) = 470.8 (100.0) $[M]^+$, 343.9 (23.6) $[M-I]^+$, 217.0 (24.0) $[C_5H_4IN]^+$, 126.9 (12.3) $[I]^+$, 90.1 (28.3) $[C_5H_4N]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.86 (s, 2H, Ar-H), 5.24 (s, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, DMSO- d_6): δ = 147.04 (s, 1C, C_{Ar-NH_2}), 145.42 (s, 2C, C_{Ar-H}), 82.91 (s, 2C, C_{Ar-I}), 78.78 (s, 1C, C_{Ar-I}) ppm.

1-Chlor-2,4,6-Triiodbenzol (1p)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[51]



9.4 g Triiodanilin (20 mmol) wurden mit 11.4 g *p*-TsOH·H₂O (60 mmol) in 250 mL Acetonitril vorgelegt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde eine Lösung aus 2.8 g Natriumnitrit (40 mmol) in 3 mL Wasser zugetropft und 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 5.0 g CuCl (50 mmol) wurden hinzugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 mL Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff filtriert, welcher anschließend mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen wurde. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der ausgefallene gelbe Feststoff säulenchromatographisch (Laufmittel: Petrolether) aufgearbeitet.

Ausbeute: 6.77 g (13.8 mmol, 69% bzgl. der eingesetzten Menge Triiodanilin) eines farblosen Feststoffes.

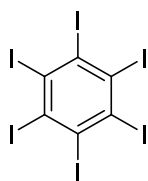
Elementaranalyse für C₆H₂ClI₃: gefunden (berechnet) C 15.05 (14.70), H 0.44 (0.41).

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (s, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CDCl₃): δ = 147.85 (s, 2C, C_{Ar}-H), 144.56 (s, 1C, C_{Ar}-Cl), 97.80 (s, 2C, C_{Ar}-I), 92.28 (s, 1C, C_{Ar}-I) ppm.

Hexaiodbenzol (1d)

Die Synthesen wurden in Anlehnung an Literaturmethoden durchgeführt:^[52-53]



I.^[53] 1.59 g Periodsäure (6.97 mmol) wurde in 25 mL Schwefelsäure gelöst und anschließend 5.20 g gemörsertes Iod (20.5 mmol) hinzugegeben. Nachdem 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und 0.43 mL Benzol (379.6 mg, 4.86 mmol) langsam zugetropft. Es wurde zunächst ein Tag bei Raumtemperatur und dann einen Tag bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Methanol (3 x 5 mL) und dann mit heißem THF (3 x 5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde aus einem Gemisch aus Wasser und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (1:1 v/v) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.42 g (2.9 mmol, 60% bzgl. der eingesetzten Menge Benzol) eines orangenen, nadelförmigen Feststoffes.

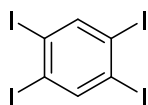
II.^[52] 156.2 mg Benzol (2 mmol), 2.54 g Iod (10 mmol) und 2.7 g Kaliumperoxodisulfat (10 mmol) wurden in 20 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zur Reaktionslösung wurden 8 mL Trifluoressigsäure (11.8 g, 0.10 mol) und 0.36 mL konzentrierte Schwefelsäure zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde vier Tage auf 60 °C erhitzt und nach abgeschlossener Reaktion das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Wasser (3 x 5 mL) und Dichlormethan (3 x 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.47 g (1.76 mmol, 88% bzgl. der Menge an eingesetztem Benzol) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₆I₆: gefunden (berechnet) C 8.71 (8.65).

1,2,4,5-Tetraiodbenzol (1c)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[53]

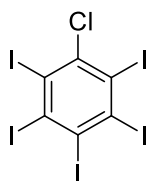


1.59 g Periodsäure (6.97 mmol) wurde in 25 mL Schwefelsäure gelöst und anschließend 5.20 g gemörseretes Iod (20.5 mmol) hinzugegeben. Nachdem 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und 1.09 mL Benzol (957 mg, 12.25 mmol) langsam zugetropft. Es wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Methanol (3 x 5 mL) gewaschen. Der rosafarbene Feststoff wurde aus Methylglycol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.64 g (7.98 mmol, 65% bzgl. der eingesetzten Menge Benzol) eines farblosen nadelförmigen Feststoffes.

Monochlorpentaiodbenzol (1e)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[53]

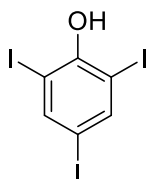


1.59 g Periodsäure (6.97 mmol) wurde in 25 mL Schwefelsäure gelöst und anschließend 5.20 g gemörseretes Iod (20.5 mmol) hinzugegeben. Nachdem 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und 0.41 g Chlorbenzol (0.4 mmol, 0.37 mL) langsam zugetropft. Es wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Methanol (3 x 5 mL) gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde aus THF umkristallisiert.

Ausbeute: 237 mg (0.32 mmol, 80% bzgl. der eingesetzten Menge Chlorbenzol) eines gelben Feststoffes.

2,4,6-Triiodphenol (1g)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[54]



1.88 g Phenol (20 mmol) und 10.15 g Iod (40 mmol) wurden in 100 mL Wasser vorgelegt und 9.07 g Wasserstoffperoxid (30% (w/w), 80 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 55 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 100 mL einer kaltgesättigten wässrigen Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben. Es wurde mit Ethylacetat (4 x 100 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan) aufgearbeitet, wobei Mischfraktionen von 2,6-Diiodphenol und 2,4,6-Triiodphenol anfielen. 2,6-Diiodphenol wurde durch Sublimation (45 °C, $0.7 \cdot 10^{-2}$ mbar) isoliert.

2,4,6-Triiodphenol

Ausbeute: 4.7 g (10.0 mmol, 50% bzgl. der eingesetzten Menge an Phenol) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 471.7 (100.0) $[M]^+$, 344.8 (10.1) $[M-I]^+$, 217.9 (57.3) $[C_6H_3IO]^+$, 126.9 (22.1) $[I]^+$, 91.0 (37.6) $[C_6H_3O]^+$, 62.0 (61.0) $[C_5H_2]^+$.

1H -NMR (400.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.93 (s, 2H, Ar-H), 5.79 (s, 1H, Ar-OH) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.30 (s, 1C, C_{Ar-OH}), 146.53 (s, 2C, C_{Ar-H}), 83.47 (s, 1C, C_{Ar-I}), 83.44 (s, 2C, C_{Ar-I}) ppm.

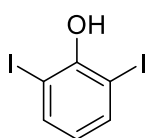
2,6-Diiodphenol (1f)

Ausbeute: 1.2 g (3.5 mmol, 18% bzgl. der eingesetzten Menge an Phenol) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 345.9 (63.2) $[M]^+$, 126.9 (16.1) $[I]^+$, 92.1 (100.0) $[C_6H_4O]^+$, 63.0 $[C_5H_3]^+$.

2,6-Diiodphenol (1f)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturmethode durchgeführt:^[55]



940 mg Phenol (10 mmol) und 3.81 g Iod (15 mmol) wurden in 50 mL Wasser vorgelegt und 3.1 mL Wasserstoffperoxid (30% (w/w), 30 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurden 75 mL einer kaltgesättigten wässrigen Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben. Es wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan/DCM 50:50) aufgereinigt.

Ausbeute: 2.17 g (6.27 mmol, 63% bzgl. der eingesetzten Menge an Phenol) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 345.9 (63.2) $[M]^+$, 126.9 (16.1) $[I]^+$, 92.1 (100.0) $[C_6H_4O]^+$, 63.0 $[C_5H_3]^+$.

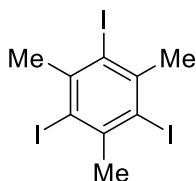
1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.84 Hz, 2H, Ar-H), 6.40 (t, $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.84 Hz, 1H, Ar-H), 5.74 (s, 1H, Ar-OH) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.67 (s, 1C, C_{Ar-OH}), 139.74 (s, 2C, C_{Ar-H}), 124.28 (s, 1C, C_{Ar-H}), 82.59 (s, 1C, C_{Ar-I}) ppm.

^{13}C -DEPT-135-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.74 (s pos, 2C, C_{Ar-H}), 124.28 (s pos, 1C, C_{Ar-H}) ppm.

2,4,6-Triiodmesitylen (1h)

Die Synthese wurde in Anlehnung an Literaturmethoden durchgeführt:^[56-58]



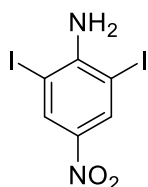
2.4 g Mesitylen (20 mmol), 6.2 g Iod (24 mmol) und 2.8 g Periodsäure (13.2 mmol) wurden in einer Mischung aus 0.6 mL Schwefelsäure, 20 mL Eisessig und 4 mL Wasser vorgelegt und zwölf Stunden bei 93 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und mit 20 mL Wasser und 5 mL Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde abschließend aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.23 g (8.50 mmol, 42%) eines farblosen, nadelförmigen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₉H₉I₃: gefunden (berechnet) C 22.01 (21.71), H 1.76 (1.82).

2,6-Diod-4-nitroanilin (1i)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt:^[59]



13.46 g *p*-Nitroanilin (97.4 mmol) wurden in 50 mL Eisessig bei 150 °C gelöst, das Heizbad entfernt und eine Lösung aus 33.43 g Iodmonochlorid (206 mmol) in 15 mL Eisessig zugetropft. Nachdem zwei Stunden bei 150 °C erhitzt wurde, wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und mit heißem Wasser (2 x 25 mL) und 25 mL Natriumbisulfitlauge gewaschen. Das dunkelgrüne Rohprodukt wurde im Feinvakuum getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit 50 mL Ethanol gewaschen und bei vermindertem Druck ($2.6 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

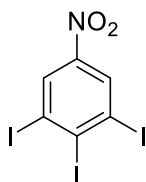
Ausbeute: 26.39 g (67.7 mmol, 69% bzgl. der eingesetzten Menge an *p*-Nitroanilin) eines goldfarbenen, nadelförmigen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_6H_4I_2N_2O_2$: gefunden (berechnet) C 19.00 (18.48), H 0.96 (1.03), N 7.24 (7.18).

MS (EI): m/z (%) = 389.8 (100.0) $[M]^+$, 359.8 (40.3) $[M-NO]^+$, 343.8 (12.4) $[M-NO_2]^+$, 216.9 (41.4) $[C_6H_4IN]^+$, 126.9 (12.4) $[I]^+$, 90.0 (69.8) $[C_6H_4N]^+$, 63.0 (56.7) $[C_5H_3]^+$, 62.0 (38.7) $[C_5H_2]^+$.

3,4,5-Triiod-1-nitrobenzol (1n)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu Literaturmethoden durchgeführt:^[61-62]



Eine auf 0 °C gekühlte Suspension aus 1.37 g Natriumnitrit (19.9 mmol) in 8 mL Schwefelsäure wurde in eine bei 0 °C gekühlte Lösung aus 5.5 g 2,6-Diod-4-nitroanilin (14 mmol) in 33 mL Eisessig getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 200 mL 0 °C kaltes Wasser sowie 0.5 g Harnstoff (8.3 mmol) hinzugegeben. Nach Filtrieren wurde in das Filtrat eine Lösung aus 3.3 g Kaliumiodid (19.9 mmol) in 15 mL Wasser zugetropft und zwei Stunden bei 85 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam abgekühlt und mit 2.7 g Natriumbisulfitleuge neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Wasser (3 x 30 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Zur weiteren Aufreinigung wurde der Feststoff aus Methylglycol (20 mL bei 130 °C) umkristallisiert und mit wenig Aceton gewaschen.

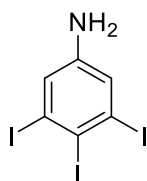
Ausbeute: 5.12 g (10.2 mmol, 73%) eines braunen, kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_6H_2I_3NO_2$: gefunden (berechnet) C 14.56 (14.39), H 0.32 (0.40), N 2.74 (2.80).

MS (EI): m/z (%) = 500.7 (61.7) $[M]^+$, 327.8 (19.5) $[C_6H_2I_2]^+$, 200.9 (47.6) $[C_6H_2I]^+$, 126.9 (16.8) $[I]^+$, 74.0 (100.0) $[C_6H_2]^+$.

3,4,5-Triiodanilin (1o)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt:^[63]



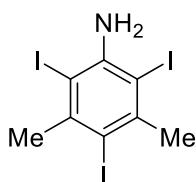
1.00 g 3,4,5-Triiod-1-nitrobenzol (2.00 mmol) wurde in 30 mL Aceton unter Reflux gelöst und eine heiße Lösung aus 1.5 g Zinn(II)-chlorid in 3 mL Salzsäure zugetropft. Nach fünf Minuten Rühren unter Reflux wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde mit 2 mL Natronlauge (1 M), Wasser (2 x 3 mL) und 5 mL Diethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 706 mg (1.50 mmol, 75% bzgl. der eingesetzten Menge 3,4,5-Triiod-1-nitrobenzol) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 470.7 (88.3) $[M]^+$, 343.8 (38.0) $[M-I]^+$, 216.9 (25.8) $[C_6H_4IN]^+$, 90.0 (100.0) $[C_6H_4N]^+$, 63.0 (55.7) $[C_5H_3]^+$, 62.0 (41.8) $[C_5H_2]^+$.

2,4,6-Triiod-3,5-dimethylanilin (1j)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt:^[53]



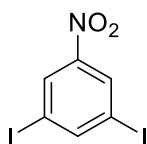
10.32 g konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Rühren zu 350 mL Methanol gegeben. Hinzu wurden 6.05 g 3,5-Dimethylanilin (50 mmol) und 24.9 g Kaliumiodid (150 mmol) gegeben und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden langsam 34.0 g Wasserstoffperoxid (30% (w/w), 333 mmol) zugetropft und anschließend bei 90 °C für vier Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 300 mL

Dichlormethan hinzugegeben und das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogensulfid neutralisiert. Nachdem mit Wasser (3 x 250 mL) gewaschen wurde, wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 10.2 g (20.4 mmol, 41% bzgl. der eingesetzten Menge 3,5-Dimethylanilin) eines gelblichen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 498.8 (100.0) $[M]^+$, 371.9 (20.8) $[M-I]^+$, 245.0 (24.9) $[C_8H_8IN]^+$, 126.9 (20.9) $[I]^+$, 118.1 (54.0) $[C_8H_8N]^+$.

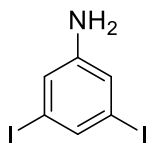
3,5-Diiodnitrobenzol (1k)



3.9 g 4-Nitro-2,6-diiodanilin (10 mmol) wurden bei 0 °C in 15 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Anschließend wurden 1.5 g Natriumnitrit (22 mmol) in Portionen zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt. Danach wurden 100 g Eis zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde in eine refluxierende Lösung aus 160 mg Kupfersulfat-Pentahydrat (1.0 mmol) in 200 mL Ethanol gegeben und zwei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.72 g (7.26 mmol, 73% bzgl. der eingesetzten Menge 4-Nitro-2,6-diiodanilin) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 374.9 (57.5) $[M]^+$, 328.9 (17.7) $[M-NO_2]^+$, 202.0 (15.4) $[C_6H_3I]^+$, 126.9 (16.1) $[I]^+$, 75.0 (100.0) $[C_6H_3]^+$, 74.0 (61.1) $[C_6H_2]^+$.

3,5-Diiodanilin (1l)

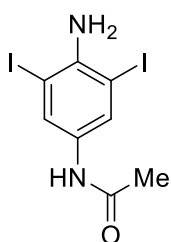
1.7 g 3,5-Diiodnitrobenzol (4.5 mmol) und 1.25 g Eisenpulver (22.7 mmol) wurden in 25 mL Eisessig vorgelegt und das Reaktionsgemisch bei 55 °C für 17 Stunden erhitzt. Anschließend wurde über Celite® filtriert und das Filtrat mit 100 mL Wasser versetzt. Es wurde mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit einer kaltgesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (2 x 50 mL) gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1.37 g (3.96 mmol, 88% bzgl. der eingesetzten Menge 3,5-Diiodnitrobenzol) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 344.8 (100.0) $[M]^+$, 218.0 (34.3) $[M-I]^+$, 126.9 (16.2) $[I]^+$, 91.1 (51.1) $[C_6H_5N]^+$, 63.0 (31.7) $[C_5H_3]^+$.

N-(4-Amino-3,5-diiodophenyl)acetamid (1m)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt.^[64]



6.0 g 2,6-Diiod-4-nitroanilin (15.3 mmol) und 3.42 g Eisenpulver (61.2 mmol) wurden in 100 mL Eisessig vorgelegt und bei 115 °C für zwölf Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Kalilauge ein neutraler pH-Wert eingestellt und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methylglykol umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.77 g (4.4 mmol, 29% bzgl. der eingesetzten Menge 2,6-Diod-4-nitroanilin) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_8H_8I_2N_2O$: gefunden (berechnet) C 23.95 (23.90), H 1.94 (2.01), N 6.92 (6.97).

1H -NMR (400.3 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.71 (s, 1H, Ar-NHCOMe), 7.89 (s, 2H, Ar-H), 4.85 (s, 2H, Ar-NH₂) 1.96 (s, 3H, COCH₃) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, DMSO- d_6): δ = 167.77 (s, 1C, COMe), 143.16 (s, 1C, C_{Ar} -NH₂), 131.61 (s, 1C, C_{Ar} -NHCOMe), 129.96 (s, 2C, C_{Ar} -H), 81.07 (s, 2C, C_{Ar} -I), 23.71 (s, 1C, COCH₃) ppm.

^{13}C -DEPT-135-NMR (100.7 MHz, DMSO- d_6): δ = 129.96 (s pos, 2C, C_{Ar} -H), 23.71 (s pos, 1C, COCH₃) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, DMSO- d_6): δ = -251.51 (s, 1N, Ar-NHCOMe), -299.60 (s, 1N, Ar-NH₂) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 402.8788 [M+H⁺] (402.8799 [C₈H₉I₂N₂O⁺]).

Kupfer(I)-bromid

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt:^[179]

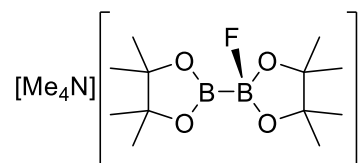
(<https://chemistry.mdma.ch/hiveboard/chemistrydiscourse/000441543.html>)

Ein Lösung aus 28.0 g Kaliumbromid (235.3 mmol) in 80 mL Wasser wurde zu einer Lösung aus 58.5 g Kupfersulfat Pentahydrat (234.4 mmol) in 100 mL Wasser gegeben. Nachdem fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 50 g wässrige Natriumbisulfitlauge (40%) hinzugegeben und weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde dekantiert und mit verdünnter Schwefelsäure in eine Schutzgasapparatur überführt, wo dieser anschließend filtriert und nacheinander mit Essigsäure (3 x 10 mL), Ethanol (3 x 10 mL) und Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen wurde. Der Feststoff wurde anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 21.9 g (152.7 mmol, 65% bzgl. der eingesetzten Menge Kupfersulfat Pentahydrat) eines farblosen Feststoffes.

[Me₄N][FB₂pin₂]

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt.^[93]



700 mg B₂pin₂ (2.76 mmol) und 257 mg Tetramethylammoniumfluorid (2.76 mmol) wurden in 60 mL THF suspendiert und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei 70 °C gerührt. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendes Kühlen des Reaktionsgemisches bei 3 °C kristallisierte [Me₄N][FB₂pin₂] im Reaktionsgemisch. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 621.5 mg (1.80 mmol, 66% bzgl. der eingesetzten Menge B₂pin₂ und TMAF) eines farblosen, nadelförmigen Feststoffes. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch wurden 3% [Me₄N][pinBF₂] als Verunreinigung identifiziert.

[Me₄N][FB₂pin₂]

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 3.17 (s, 12H, N(CH₃)₄), 1.04 (s br, 12H, pin-CH₃) ppm.

¹H{¹⁹F}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 3.17 (s, 12H, N(CH₃)₄), 1.04 (s br, 12H, pin-CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -125.16 (s br, 1F, B_{sp3}-F) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -125.16 (s br, 1F, B_{sp3}-F) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = 42 bis 27 (m br, 1B, B_{sp2}), 11 bis -1 (s br, 1B, B_{sp3}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = 42 bis 27 (m br, 1B, B_{sp2}), 11 bis -1 (s br, 1B, B_{sp3}) ppm.

[Me₄N][pinBF₂]

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 3.17 (s, 12H, N(CH₃)₄), 1.00 (s br, 12H, pin-CH₃) ppm.

¹H{¹⁹F}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 3.17 (s, 12H, N(CH₃)₄), 1.00 (s br, 12H, pin-CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -141.43 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.71 Hz, 2F, pinBF₂) ppm.

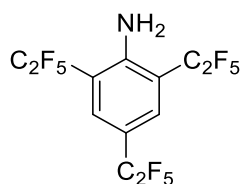
¹⁹F{¹H}-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -141.43 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.71 Hz, 2F, pinBF₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = 5.01 (t, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.67 Hz, 1B, pinBF₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = 5.01 (t, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.67 Hz, 1B, pinBF₂) ppm.

6.2.2 Synthesen

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin (2e)



649 mg 2,4,6-Triiodanilin (1.38 mmol) wurden zu 10 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 6.9 mmol) gegeben und fünf Tage bei 50°C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und 5 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL verdünnter Salzsäure (10%), Wasser und Sole gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde sublimativ (Raumtemperatur, $5.0\cdot 10^{-2}$ mbar) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in wenig Pentan gelöst und bei 3°C langsam gefällt. Anschließend wurde kalt filtriert, mit kaltem Pentan gewaschen und das Produkt bei 0°C unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 197 mg (0.44 mmol, 32% bzgl. der eingesetzten Menge 2,4,6-Triiodanilin) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{12}H_4F_{15}N$: gefunden (berechnet) C 32.15 (32.23), H 0.76 (0.90), N 3.37 (3.13).

MS (EI): m/z (%) = 447.0 (24.7) $[M]^+$, 428.0 (12.5) $[M-F]^+$, 378.0 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 358.0 (44.1) $[C_{11}H_3F_{11}N]^+$, 69.0 (10.0) $[CF_3]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (s br, 2H, Ar-H), 5.28 (s br, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (s, 2H, Ar-H), 5.28 (s br, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 147.46 (s, 1C, C_{Ar-NH_2}), 131.67 (tt, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) \approx 7.5$ Hz, 2C, C_{Ar-H}), 119.36 (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 286.80$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 38.86$ Hz, 2C, Ar-*o*-CF₂CF₃), 119.00 (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 285.63$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 39.70$ Hz, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 117.11 (t, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 26.09$ Hz, 2C, $C_{Ar-o-CF_2CF_3}$), 114.47 (tq, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 254.78$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 40.14$ Hz, 2C, Ar-*o*-CF₂CF₃), 113.33 (t, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 22.38$ Hz, 1C, $C_{Ar-p-CF_2CF_3}$),

112.74 (tq, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 254.60$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 38.76$ Hz, 2C, Ar-*p*-CF₂CF₃) ppm.

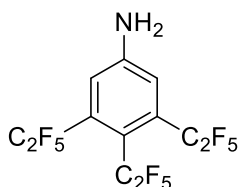
¹³C{¹⁹F}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.46$ (t, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 7.50$ Hz, 1C, C_{Ar}-NH₂), 131.67 (dd, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 165.05$ Hz, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 6.95$ Hz, 2C, C-H), 119.36 (s, 2C, Ar-*o*-CF₂CF₃), 119.00 (s, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 117.11 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 1.88$ Hz, 2C, C_{Ar}-*o*-CF₂CF₃), 114.47 (m, 2C, Ar-*o*-CF₂CF₃), 113.33 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 5.03$ Hz, 1C, C_{Ar}-*p*-CF₂CF₃), 112.74 (t, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 3.72$ Hz, 2C, Ar-*p*-CF₂CF₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.7 MHz, CDCl₃): $\delta = -84.42$ (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.41$ Hz, 6F, Ar-*o*-CF₂CF₃), -85.31 (t br, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 1.91$ Hz, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -112.55 (m, 4F, Ar-*o*-CF₂CF₃), -115.04 (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 1.91$ Hz, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.7 MHz, CDCl₃): $\delta = -84.42$ (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.41$ Hz, 6F, Ar-*o*-CF₂CF₃), -85.31 (t br, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 1.91$ Hz, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -112.55 (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.41$ Hz, 4F, Ar-*o*-CF₂CF₃), -115.04 (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 1.91$ Hz, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 448.0152 [M+H⁺] (448.0177 [C₁₂H₅F₁₅N⁺]).

3,4,5-Tris(pentafluorethyl)anilin (2f)



508 mg 3,4,5-Triiodanilin (1.08 mmol) wurden zu 20 mL einer Lösung aus [K(DMF)₂][(tBuO)Cu(C₂F₅)] in DMF (0.69 mol·L⁻¹, 13.8 mmol) gegeben und sechs Tage bei 55 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und 5 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL verdünnter Salzsäure (10%), Wasser und Sole gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte mittels Flashchromatographie (Laufmittel: Hexan/Dichlormethan; Gradient von 7/3 zu 3/7).

Ausbeute: 130 mg (0.23 mmol, 21% bzgl. der eingesetzten Menge an 3,4,5-Triiodanilin) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{12}H_4F_{15}N$: gefunden (berechnet) C 32.57 (32.23), H 0.75 (0.90), N 3.39 (3.13).

MS (EI): m/z (%) = 447.0 (18.6) $[M]^+$, 427.9 (16.4) $[M-F]^+$, 377.9 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 327.9 (34.4) $[C_{10}H_4F_{10}N]^+$, 308.9 (12.0) $[C_{10}H_4F_9N]^+$, 239.9 (25.5) $[C_9H_4F_6N]^+$, 69.0 (10.0) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.11 (s br, 2H, Ar-H), 4.42 (s br, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.11 (s, 2H, Ar-H), 4.42 (s br, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.53 (s, 1C, C_{Ar} -NH₂), 132.63 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 24.32$ Hz, 2C, C_{Ar-m} -C₂F₅), 119.46 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 289.53$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 37.97$ Hz, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 119.00 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 287.54$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 38.12$ Hz, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃), 118.51 (t br, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 10$ Hz, 2C, C_{Ar} -H), 114.75 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 258.79$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 41.01$ Hz, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 113.93 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 257.13$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 38.75$ Hz, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃) ppm.

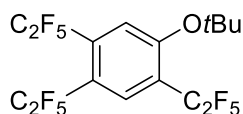
$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.53 (t, $^2J(^{13}C, ^1H) = 2.03$ Hz, 1C, C_{Ar} -NH₂), 132.63 (s, 2C, C_{Ar-m} -C₂F₅), 119.46 (s, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 119.00 (s, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃), 118.51 (dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 162.41$ Hz, $^3J(^{13}C, ^1H) = 5.61$ Hz, 2C, C_{Ar} -H), 118.09 (t, $^3J(^{13}C, ^1H) = 6.82$ Hz, 1C, C_{Ar-p} -C₂F₅), 114.75 (s, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 113.93 (m, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -317.90 (s, 1N, Ar-NH₂) ppm.

^{19}F -NMR (376.7 MHz, $CDCl_3$): δ = -73.88 (m, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -80.56 (m, 6F, Ar-*m*-CF₂CF₃), -90.13 (m, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -92.68 (d br, $^2J(^{19}F, ^{19}F) = 274.44$ Hz, 2F, Ar-*m*-CF^aFCF₃), -109.28 (d br, $^2J(^{19}F, ^{19}F) = 274.44$ Hz, 2F, Ar-*m*-CF^bFCF₃) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.7 MHz, $CDCl_3$): δ = -73.88 (m, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -80.56 (m, 6F, Ar-*m*-CF₂CF₃), -90.13 (m, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -92.68 (d br, $^2J(^{19}F, ^{19}F) = 274.44$ Hz, 2F, Ar-*m*-CF^aFCF₃), -109.28 (d br, $^2J(^{19}F, ^{19}F) = 274.44$ Hz, 2F, Ar-*m*-CF^bFCF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 448.0161 $[M+H]^+$ (448.0177 $[C_{12}H_5F_{15}N]^+$).

1-tert-Butoxy-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (2n)

2.96 g 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (5.08 mmol) wurden zu 43.5 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 30.0 mmol) gegeben, welche zuvor nicht mit TREAT-HF neutralisiert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Tage bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und 5 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether ($3 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL verdünnter Salzsäure (10%), Wasser und Sole gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Sublimation ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) aufgereinigt.

Ausbeute: 537.9 mg (1.07 mmol, 21% bzgl. der eingesetzten Menge an 1,2,4,5-Tetraiodbenzol) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{16}H_{11}F_{15}O$: gefunden (berechnet) C 38.09 (38.11), H 1.76 (2.20).

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (s, 1H, Ar-*m*-H), 7.53 (s, 1H, Ar-*o*-H), 1.56 (s, 9H, Ar-OC(CH₃)₃) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (s, 1H, Ar-*m*-H), 7.53 (s, 1H, Ar-*o*-H), 1.56 (s, 9H, Ar-OC(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.35$ (m, 1C, $C_{Ar}\text{-OtBu}$), 132.33 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 25.05 \text{ Hz}$, 1C, $C_{Ar}\text{-C}_2\text{F}_5$), 131.68 (quint, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 9.39 \text{ Hz}$, 1C, $C_{Ar}\text{-m-H}$), 122.90 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 22.70 \text{ Hz}$, 1C, $C_{Ar}\text{-C}_2\text{F}_5$), 119.82 (tq, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 9.64 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 1.35 \text{ Hz}$, 1C, $C_{Ar}\text{-o-H}$), 119.17 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.75 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.19 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 119.16 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 26.00 \text{ Hz}$, 1C, $C_{Ar}\text{-C}_2\text{F}_5$), 118.85 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 287.76 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.88 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 118.85 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 287.24 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.88 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 113.07 (tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 256.89 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 39.06 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 112.81 (tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 257.74 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.47 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 112.78 (tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 257.01 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 40.47 \text{ Hz}$, 1C, Ar-CF₂CF₃), 83.27 (s, d, $^1J(^{17}\text{O}, ^{13}\text{C}) = 39.63 \text{ Hz}$, 1C, Ar-OC(CH₃)₃), 28.83 (s, 3C, Ar-OC(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.35$ (dd, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 8.84$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 2.84$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-OtBu}}$), 132.33 (dd, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 8.51$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 1.59$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-C}_2\text{F}_5}$), 131.68 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 166.31$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-}m\text{-H}}$), 122.90 (dd, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.27$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 1.98$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-C}_2\text{F}_5}$), 119.82 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 163.96$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-}o\text{-H}}$), 119.17 (s, 1C, $\text{Ar-CF}_2\text{CF}_3$), 119.16 (dd, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 7.73$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 1.24$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-C}_2\text{F}_5}$), 118.85 (s, 2C, $\text{Ar-CF}_2\text{CF}_3$), 113.07 (m, 1C, $\text{Ar-CF}_2\text{CF}_3$), 112.81 (m, 1C, $\text{Ar-CF}_2\text{CF}_3$), 112.78 (m, 1C, $\text{Ar-CF}_2\text{CF}_3$), 83.27 (decet, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3.84$ Hz, 1C, $\text{Ar-OC}(\text{CH}_3)_3$), 28.83 (qsept, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 126.90$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 4.04$ Hz, 3C, $\text{Ar-OC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

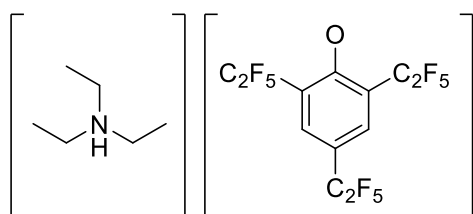
^{13}C -DEPT-135-NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.68$ (quint pos, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 9.39$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-}m\text{-H}}$), 119.82 (tq pos, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 9.64$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 1.35$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-}o\text{-H}}$), 28.83 (s pos, 3C, $\text{Ar-OC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{19}F -NMR (376.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -82.69$ (m, 3F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -83.12 (m, 3F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -83.18 (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.97$ Hz, 3F, $\text{Ar-}o\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -106.51 (m, 2F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -107.74 (m, 2F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -112.73 (m, 2F, $\text{Ar-}o\text{-CF}_2\text{CF}_3$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -82.69$ (m, 3F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -83.12 (m, 3F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -83.18 (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.97$ Hz, 3F, $\text{Ar-}o\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -106.51 (m, 2F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -107.74 (m, 2F, $\text{Ar-}p\text{-CF}_2\text{CF}_3$ und $\text{Ar-}m\text{-CF}_2\text{CF}_3$), -112.73 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.97$ Hz, 2F, $\text{Ar-}o\text{-CF}_2\text{CF}_3$) ppm.

HRMS (ASAP⁻): m/z gefunden (berechnet) 446.9851 [M-tBu] (446.9861 [$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{F}_{15}\text{O}^-$]).

Triethylammonium-2,4,6-tris(pentafluorethyl)phenolat (2k)



780 mg 2,4,6-Triiodphenol (1.65 mmol) wurden zu 12 mL einer Lösung aus $[\text{K}(\text{DMF})_2][(\text{tBuO})\text{Cu}(\text{C}_2\text{F}_5)]$ in DMF ($0.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 8.3 mmol) gegeben und sieben Tage bei 55°C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und

5 mL Ammoniumhydroxid gequenchet und diese wässrige Lösung mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL Ammoniumhydroxid, Wasser und Sole gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Sublimation (50 °C, $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 317.0 mg (0.58 mmol, 35% bzgl. der eingesetzten Menge an 2,4,6-Triiodphenol) eines farblosen, nadelförmigen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}F_{15}NO$: gefunden (berechnet) C 39.69 (39.36), H 3.08 (3.30), N 2.94 (2.55).

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (s, b, 2H, Ar-H), 3.03 (q, $^3J(^1H, ^1H) = 7.33$ Hz, 6H, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$), 1.26 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7.33$ Hz, 9H, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (s, 2H, Ar-H), 3.03 (q, $^3J(^1H, ^1H) = 7.33$ Hz, 6H, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$), 1.26 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7.33$ Hz, 9H, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -83.04 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.45$ Hz, 6F, Ar-*o*- CF_2CF_3), -85.19 (t, 3F, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.55$ Hz, Ar-*p*- CF_2CF_3), -112.00 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.45$ Hz, 4F, Ar-*o*- CF_2CF_3), -113.04 (q, 2F, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.55$ Hz, Ar-*p*- CF_2CF_3) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -83.04 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.45$ Hz, 6F, Ar-*o*- CF_2CF_3), -85.19 (t, 3F, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.55$ Hz, Ar-*p*- CF_2CF_3), -112.00 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.45$ Hz, 4F, Ar-*o*- CF_2CF_3), -113.04 (q, 2F, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.55$ Hz, Ar-*p*- CF_2CF_3) ppm.

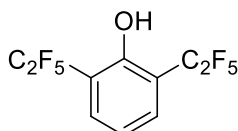
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.97 (m, 1C, C_{Ar-O}), 130.86 (quint, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 7.4$ Hz, 2C, C_{Ar-H}), 120.00 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 286.95$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 40.30$ Hz, 2C, Ar-*o*- CF_2CF_3), 119.46 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 285.52$, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 41.97$ Hz, 1C, Ar-*p*- CF_2CF_3), 118.23 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 19.81$ Hz, 2C, $C_{Ar-O-C_2F_5}$), 115.32 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 253.60$, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.38$ Hz, 2C, Ar-*o*- CF_2CF_3), 113.96 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 252.62$, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 38.04$ Hz, 1C, Ar-*p*- CF_2CF_3), 107.84 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 25.86$ Hz, 1C, $C_{Ar-p-C_2F_5}$), 45.67 (s, 3C, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$), 8.21 (s, 3C, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$) ppm.

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.97 (m, 1C, C_{Ar-O}), 130.86 (dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 160.14$ Hz, $^3J(^{13}C, ^1H) = 7.32$, 2C, C_{Ar-H}), 120.00 (s, 2C, Ar-*o*- CF_2CF_3), 119.46 (s, 1C, Ar-*p*- CF_2CF_3), 118.23 (m, 2C, $C_{Ar-O-C_2F_5}$), 115.32 (m, 2C, Ar-*o*- CF_2CF_3), 113.96 (m, 1C, Ar-*p*- CF_2CF_3), 107.84 (s, 1C, C_{Ar-p}

C_2F_5), 45.67 (tm, $^1J(^{13}C, ^1H) = 141.67$ Hz, 3C, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$), 8.21 (qt, $^1J(^{13}C, ^1H) = 128.40$ Hz, $^2J(^{13}C, ^1H) = 3.50$ Hz, 3C, $[HN(CH_2CH_3)_3]^+$) ppm.

HRMS (ESI⁻): m/z gefunden (berechnet) 446.9861 [$C_{12}H_2F_{15}O^-$] (446.9866 [$C_{12}H_2F_{15}O^-$]).

2,6-Bis(pentafluorethyl)phenol (2m)



500 mg 2,6-Diiodphenol (1.45 mmol) wurden zu 5 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.45 mmol) gegeben und drei Tage bei 50°C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und 5 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und diese wässrige Lösung mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL verdünnter Salzsäure (10%), Wasser und Sole gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde sublimativ (Raumtemperatur, $5.0\cdot 10^{-2}$ mbar) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in wenig Pentan gelöst und bei 3°C langsam gefällt. Anschließend wurde kalt filtriert und mit kaltem Pentan gewaschen.

Ausbeute: 201.1 mg (0.61 mmol, 42% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Diiodphenol) eines wachsähnlichen, farblosen Feststoffes, welcher mit Triethylamin und Pentan verunreinigt ist.

MS (EI): m/z (%) = 330.1 (26.3) $[M]^+$, 261.1 (53.8) $[M-CF_3]^+$, 241.1 (100.0) $[C_9H_3F_6O]^+$, 213.0 (23.1) $[C_9H_3F_4O]^+$, 191.0 (66.6) $[C_8H_3F_4O]^+$, 163.0 (51.7) $[C_8H_3F_2O]^+$, 69.0 (17.2) $[CF_3]^+$.

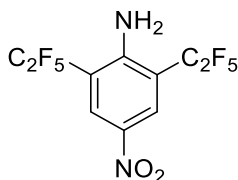
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.71$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7.95$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (tquint, $^3J(^1H, ^1H) = 7.95$ Hz, $^5J(^{19}F, ^1H) = 0.98$ Hz, 1H, Ar-H), 6.36 (s b, 1H, Ar-OH) ppm.

$^{19}F\text{-NMR}$ (470.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.71$ (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.24$ Hz, 6F, Ar- CF_2CF_3), -112.08 (m, 4F, Ar- CF_2CF_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 154.00$ (m, 1C, C_{Ar-OH}), 133.52 (t, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 7.71$ Hz, 2C, C_{Ar-H}), 121.91 (s, 1C, C_{Ar-H}), 119.54 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 286.65$, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.03$ Hz, 2C,

Ar-CF₂CF₃), 116.89 (t, ²J(¹⁹F,¹³C) = 21.99 Hz, 2C, C_{Ar}-C₂F₅), 114.38 (tq, ¹J(¹⁹F,¹³C) = 254.89, ²J(¹⁹F,¹³C) = 40.05 Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃) ppm.

2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (2b)



I. 3.90 g 2,6-Diiod-4-nitroanilin (10.0 mmol) wurden zu 40 mL einer Lösung aus [K(DMF)₂][(tBuO)Cu(C₂F₅)] in DMF (0.79 mol·L⁻¹, 31.68 mmol) gegeben und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL Wasser versetzt und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch (Laufmittel: DCM/Pentan 20:80), wobei ebenfalls das Zwischenprodukt 2-Pentafluorethyl-6-iod-4-nitroanilin erhalten wurde.

Ausbeute:

2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (2b)

860 mg (2.30 mmol, 23% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Diiod-4-nitroanilin) eines farblosen, leicht gelblichen Feststoffes.

2-Pentafluorethyl-6-iod-4-nitroanilin (2a)

533 mg (1.40 mmol, 14% bzgl. der eingesetzten Menge an 2,6-Diiod-4-nitroanilin) eines farblosen Feststoffes.

II. 1.00 g 2,6-Diiod-4-nitroanilin (2.6 mmol) wurden zu 10 mL einer Lösung aus [K(DMF)₂][(tBuO)Cu(C₂F₅)] in DMF (0.79 mol·L⁻¹, 7.9 mmol) gegeben und fünf Tage bei 50 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser versetzt und mit Dichlormethan (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen

wurden mit Wasser (3 x 20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 379 mg (1.01 mmol, 39% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Diod-4-nitroanilin) eines farblosen, leicht gelblichen Feststoffes.

2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (2a)

Elementaranalyse für $C_{10}H_4F_{10}N_2O_2$: gefunden (berechnet) C 31.99 (32.10), H 0.94 (1.08), N 7.77 (7.49).

MS (EI): m/z (%) = 374.1 (100.0) $[M]^+$, 344.1 (40.8) $[M-NO]^+$, 305.1 (78.1) $[M-CF_3]^+$, 259.1 (51.6) $[C_9H_4F_7N]^+$, 69.0 (31.8) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.32 (s, 2H, Ar-H), 7.04 (s b, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- d_6): δ = 149.44 (m, 1C, C_{Ar}-NH₂), 135.21 (s b, 1C, C_{Ar}-NO₂), 129.15 (t, $^3J(^{19}F,^{13}C)$ = 9.40 Hz, 2C, C_{Ar}-H), 118.88 (qt, $^1J(^{19}F,^{13}C)$ = 288.24 Hz, $^2J(^{19}F,^{13}C)$ = 39.97 Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 113.20 (tq, $^1J(^{19}F,^{13}C)$ = 255.40 Hz, $^2J(^{19}F,^{13}C)$ = 39.52 Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 110.59 (t, $^1J(^{19}F,^{13}C)$ = 22.97, 1C, C_{Ar}-C₂F₅) ppm.

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- d_6): δ = 149.44 (t, $^3J(^{13}C,^1H)$ = 7.50 Hz, 1C, C_{Ar}-NH₂), 135.21 (t, $^2J(^{13}C,^1H)$ = 4.88 Hz, 1C, C_{Ar}-NO₂), 129.15 (dd, $^1J(^{13}C,^1H)$ = 168.33 Hz, $^3J(^{13}C,^1H)$ = 5.14 Hz, 2C, C_{Ar}-H), 118.88 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 113.20 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 110.59 (s b, 1C, C_{Ar}-C₂F₅) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, DMSO- d_6): δ = -83.13 (t, $^3J(^{19}F,^{19}F)$ = 2.48 Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.18 (m, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.7 MHz, DMSO- d_6): δ = -83.13 (t, $^3J(^{19}F,^{19}F)$ = 2.48 Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.18 (q, $^3J(^{19}F,^{19}F)$ = 2.48 Hz, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 375.0163 $[M+H]^+$ (375.0186 $[C_{10}H_5F_{10}N_2O_2^+]$).

2-Pentafluorethyl-6-iod-4-nitroanilin (2b)

Elementaranalyse für $C_8H_4F_5IN_2O_2$: gefunden (berechnet) C 26.03 (25.15), H 1.06 (1.06), N 7.49 (7.33).

MS (EI): m/z (%) = 382.0 (100.0) $[M]^+$, 352.0 (32.8) $[M-NO]^+$, 313.0 (17.5) $[M-CF_3]^+$, 286.0 (24.4) $[C_6H_3F_2INO_2]^+$, 140.1 (35.2) $[C_7H_4F_2N]^+$, 90.1 (14.6) $[C_6H_4N]^+$, 69.1 (11.3) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.73 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 2.54$ Hz, 1H, Ar-H), 8.32 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 2.54$ Hz, 1H, Ar-H), 5.54 (s b, 2H, Ar-NH₂) ppm.

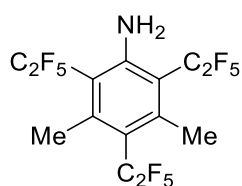
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.77 (m, 1C, C_{Ar-NH_2}), 138.62 (t, $^5J(^{19}F, ^{13}C) = 0.90$ Hz, 1C, C_{Ar-H}), 138.44 (s, 1C, C_{Ar-NO_2}), 126.10 (tm, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 9.10$ Hz, 1C, C_{Ar-H}), 119.28 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 287.47$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.08$ Hz, 1C, Ar-CF₂CF₃), 113.74 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255.51$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.93$ Hz, 1C, Ar-CF₂CF₃), 109.06 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 23.64$ Hz, 1C, $C_{Ar-C_2F_5}$), 85.09 (s, 1C, C_{Ar-I}) ppm.

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.77 (t, $^3J(^{13}C, ^1H) = 7.81$ Hz, 1C, C_{Ar-NH_2}), 138.62 (dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 172.65$ Hz, $^3J(^{13}C, ^1H) = 5.18$ Hz, 1C, C_{Ar-H}), 138.44 (m, 1C, C_{Ar-NO_2}), 126.10 (dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 169.44$ Hz, $^3J(^{13}C, ^1H) = 5.01$ Hz, 1C, C_{Ar-H}), 119.28 (s, 1C, Ar-CF₂CF₃), 113.74 (m, 1C, Ar-CF₂CF₃), 109.06 (t, $^2J(^{13}C, ^1H) = 4.86$ Hz, 1C, $C_{Ar-C_2F_5}$), 85.09 (m, 1C, C_{Ar-I}) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -84.05 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.54$ Hz, 3F, Ar-CF₂CF₃), -113.30 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.54$ Hz, 2F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 382.9301 $[M+H]^+$ (382.9310 $[C_8H_5F_5IN_2O_2]^+$).

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-anilin (2d)



I. 2.38 g 2,4,6-Triiod-3,5-dimethyl-anilin (4.77 mmol) wurden zu 19 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 15.05 mmol) gegeben und fünf Tage bei 50 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser und 15 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 15 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde sublimativ (40 °C, $1.0\cdot 10^{-3}$ mbar) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung

wurde das Rohprodukt in wenig Pentan gelöst und bei 3 °C langsam gefällt. Anschließend wurde kalt filtriert und mit kaltem Pentan gewaschen. Durch weitere Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (Pentan) wurde sowohl 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-anilin, als auch 2,4-Bis(pentafluorethyl)-6-iod-3,5-dimethyl-anilin erhalten.

Ausbeute:

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-anilin (2d)

476 mg (1.00 mmol, 21% bzgl. der eingesetzten Menge 2,4,6-Triiod-3,5-dimethyl-anilin) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

2,4-Bis(pentafluorethyl)-6-iod-3,5-dimethyl-anilin (2c)

415 mg (0.86 mmol, 18% bzgl. der eingesetzten Menge 2,4,6-Triiod-3,5-dimethyl-anilin) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

II. 2.00 g 2,4,6-Triiod-3,5-dimethyl-anilin (4.01 mmol) wurden zu 22 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 18.04 mmol) gegeben und fünf Tage bei 50 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser und 15 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 15 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck fast bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde sublimativ (40 °C, $1.0\cdot 10^{-3}$ mbar) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in wenig Pentan gelöst und bei 3 °C langsam kristallisiert. Anschließend wurde kalt filtriert und mit kaltem Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde bei 0 °C und vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 629 mg (1.32 mmol, 33% bzgl. der eingesetzten Menge 2,4,6-Triiod-3,5-dimethyl-anilin) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-anilin (2d)

Elementaranalyse für $C_{14}H_8F_{15}N$: gefunden (berechnet) C 34.38 (35.39), H 1.56 (1.70), N 3.17 (2.95).

MS (EI): m/z (%) = 475.0 (28.0) $[M]^+$, 456.0 (5.0) $[M-F]^+$, 406.1 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 386.1 (47.0) $[C_{13}H_7F_{11}N]^+$, 168.7 (14.5) $[C_9H_8F_2N]^+$, 69.0 (6.19) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.30 (s br, 2H, Ar- NH_2), 2.40 (quint, $^5J(^{19}F, ^1H) = 4.69$ Hz, 6H, Ar- CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.24 (quint, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 2.20$ Hz, 1C, C_{Ar-NH_2}), 147.06 (quint, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 2.30$ Hz, 2C, C_{Ar-Me}), 120.84 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 21.01$ Hz, 1C, $C_{Ar-p-C_2F_5}$), 120.11 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 288.09$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.83$ Hz, 1C, Ar- $p-CF_2CF_3$), 120.09 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 288.78$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 38.78$ Hz, 2C, Ar- $o-CF_2CF_3$), 116.47 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255.92$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 40.68$ Hz, 2C, Ar- $o-CF_2CF_3$), 116.44 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 256.42$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.95$ Hz, 1C, Ar- $p-CF_2CF_3$), 112.06 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 19.88$ Hz, 2C, $C_{Ar-o-C_2F_5}$), 19.22 (m, 2C, Ar- CH_3) ppm.

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.24 (s, 1C, C_{Ar-NH_2}), 147.06 (q, $^2J(^{13}C, ^1H) = 5.90$ Hz, 2C, C_{Ar-Me}), 120.84 (sept, $^3J(^{13}C, ^1H) = 4.29$ Hz, 1C, $C_{Ar-p-C_2F_5}$), 120.11 (s, 1C, Ar- $p-CF_2CF_3$), 120.09 (s, 2C, Ar- $o-CF_2CF_3$), 116.47 (s, 2C, Ar- $o-CF_2CF_3$), 116.44 (s, 1C, Ar- $p-CF_2CF_3$), 112.06 (q, $^3J(^{13}C, ^1H) = 4.64$ Hz, 2C, $C_{Ar-o-C_2F_5}$), 19.22 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 130.94$ Hz, 2C, Ar- CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -78.85 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.07$ Hz, 3F, Ar- $p-CF_2CF_3$), -82.10 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.19$ Hz, 6F, Ar- $o-CF_2CF_3$), -93.34 (m, 2F, Ar- $p-CF_2CF_3$), -101.56 (s br, 4F, Ar- $o-CF_2CF_3$) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 476.0486 $[M+H]^+$ (476.0490 $[C_{14}H_9F_{15}N]^+$).

2,4-Bis(pentafluorethyl)-6-iod-3,5-dimethyl-anilin (2c)

Elementaranalyse für $C_{12}H_8F_{10}IN$: gefunden (berechnet) C 30.13 (29.84), H 1.51 (1.67), N 3.35 (2.90).

MS (EI): m/z (%) = 483.0 (78.0) $[M]^+$, 414.0 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 394.0 (16.5) $[C_{11}H_7F_6IN]^+$, 286.1 (12.6) $[C_{11}H_6F_6N]^+$, 218.1 (18.6) $[C_{10}H_8F_4N]^+$, 198.1 (19.7) $[C_{10}H_7F_3N]^+$, 69.0 (6.2) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.42 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H) = 88.34$, 2H, Ar- NH_2), 2.63 (t, $^5J(^{19}F, ^1H) = 3.50$ Hz, 3H, Ar-5- CH_3), 2.38 (quint, $^5J(^{19}F, ^1H) = 5.05$ Hz, 3H, Ar-3- CH_3) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.42 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H) = 88.34$, 2H, Ar- NH_2), 2.63 (s, 3H, Ar-5- CH_3), 2.38 (s, 3H, Ar-3- CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.17 (t, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 1.92$ Hz, 1C, C_{Ar-NH_2}), 146.81 (m,

1C, $C_{Ar-5-Me}$), 142.98 (quint, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 2.39$ Hz, 1C, $C_{Ar-3-Me}$), 120.17 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 288.44$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.23$ Hz, 1C, Ar- CF_2CF_3), 120.07 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 288.05$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.08$ Hz, 1C, Ar- CF_2CF_3), 118.78 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 20.84$ Hz, 1C, $C_{Ar-C_2F_5}$), 116.15 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255.96$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 40.29$ Hz, 1C, Ar- CF_2CF_3), 115.87 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 255.76$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.92$ Hz, 1C, Ar- CF_2CF_3), 109.11 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 20.17$ Hz, 1C, $C_{Ar-C_2F_5}$), 98.45 (s, 1C, C_{Ar-I}), 31.41 (m, 1C, Ar-3- CH_3), 18.63 (m, 1C, Ar-5- CH_3) ppm.

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 148.17$ (s, 1C, C_{Ar-NH_2}), 146.81 (q, $^2J(^{13}C, ^1H) = 5.83$ Hz, 1C, $C_{Ar-5-Me}$), 142.98 (q, $^2J(^{13}C, ^1H) = 5.71$ Hz, 1C, $C_{Ar-3-Me}$), 120.17 (s, 1C, Ar- CF_2CF_3), 120.07 (s, 1C, Ar- CF_2CF_3), 118.78 (sept, $^3J(^{13}C, ^1H) = 4.00$ Hz, 1C, C-4- C_2F_5), 116.15 (s, 1C, Ar- CF_2CF_3), 115.87 (s, 1C, Ar- CF_2CF_3), 109.11 (m, 1C, $C_{Ar-2-C_2F_5}$), 98.45 (m, 1C, C_{Ar-I}), 31.41 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 129.88$ Hz, 1C, Ar-3- CH_3), 18.63 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 130.90$ Hz, 1C, Ar-5- CH_3) ppm.

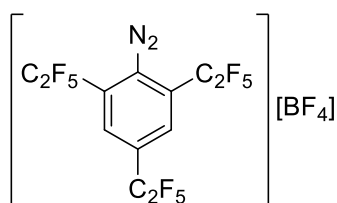
^{13}C -DEPT-135-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 31.41$ (m pos, 1C, Ar-3- CH_3), 18.63 (m pos, 1C, Ar-5- CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -80.65$ (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.61$ Hz, 3F, Ar- CF_2CF_3), -82.54 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.30$ Hz, 3F, Ar- CF_2CF_3), -94.76 (m, 2F, Ar- CF_2CF_3), -102.38 (s br, 2F, Ar- CF_2CF_3) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.7 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -80.65$ (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.61$ Hz, 3F, Ar- CF_2CF_3), -82.54 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.30$ Hz, 3F, Ar- CF_2CF_3), -94.76 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 3.30$ Hz, 2F, Ar- CF_2CF_3), -102.38 (s br, 2F, Ar- CF_2CF_3) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 483.9605 [$M+H^+$] (483.9615 [$C_{12}H_9F_{10}IN^+$]).

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (3a)



132 mg $NOBF_4$ (1.13 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril bei 0 °C vorgelegt und 500 mg 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin (1.12 mmol) hinzugegeben. Im Verlauf von 20 Stunden wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck fast

bis zur Trockne entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Das Diazoniumsalz wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert, anschließend filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 305.9 mg (0.55 mmol, 49% bzgl. der eingesetzten Menge an 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{BF}_{19}\text{N}_2$: gefunden (berechnet) C 26.10 (26.40), H 0.29 (0.37), N 5.20 (5.13).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1307\text{ (m)}, 1329\text{ (m)}, 2309\text{ (vw, } \nu_{\text{S,N=N}}), 3076\text{ (vw, } \nu_{\text{S,C-H}}), 3105\text{ (vw, } \nu_{\text{AS,C-H}})\text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu} = 753\text{ (m)}, 1024\text{ (w)}, 1065\text{ (m)}, 1142\text{ (w)}, 1350\text{ (w)}, 1437\text{ (w)}, 1611\text{ (m, } \nu_{\text{S,C=C}}), 2309\text{ (vs, } \nu_{\text{S,N=N}}), 3076\text{ (vw, } \nu_{\text{S,C-H}}), 3105\text{ (vw, } \nu_{\text{AS,C-H}})\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (s br, 2H, Ar-H) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (s, 2H, Ar-H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.32$ (s, 1B, BF_4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 143.45$ (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 26.38\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-p-C}_2\text{F}_5}$), 136.27 (tt, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) \approx 6.0\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 134.97 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 26.75\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{\text{Ar-o-C}_2\text{F}_5}$), 118.88 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 288.61\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.00\text{ Hz}$, 1C, Ar-p- CF_2CF_3), 118.60 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.70\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 34.97\text{ Hz}$, 2C, Ar-o- CF_2CF_3), 112.14 (tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 262.68\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 41.19\text{ Hz}$, 1C, Ar-p- CF_2CF_3), 111.82 (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 263.12\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 41.35\text{ Hz}$, 2C, Ar-o- CF_2CF_3) ppm.

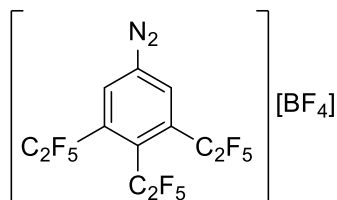
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 143.45$ (t, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 1.66\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}_{\text{Ar-p-C}_2\text{F}_5}$), 136.27 (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 179.15\text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.67\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 134.97 (s, 2C, $\text{C}_{\text{Ar-o-C}_2\text{F}_5}$), 118.88 (s, 1C, Ar-p- CF_2CF_3), 118.60 (s, 2C, Ar-o- CF_2CF_3), 112.14 (m, 1C, Ar-p- CF_2CF_3), 111.82 (m, 2C, Ar-o- CF_2CF_3) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.7 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.35$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.30\text{ Hz}$, 6F, Ar-o- CF_2CF_3), -84.24 (t br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.60\text{ Hz}$, 3F, Ar-p- CF_2CF_3), -111.97 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.30\text{ Hz}$, 4F, Ar-o- CF_2CF_3), -116.00 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.60\text{ Hz}$, 2F, Ar-p- CF_2CF_3), -151.82 und -151.87 (2s, 4F, BF_4) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.35$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.30\text{ Hz}$, 6F, Ar-o- CF_2CF_3), -84.24 (t br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.60\text{ Hz}$, 3F, Ar-p- CF_2CF_3), -111.97 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.30\text{ Hz}$, 4F, Ar-o- CF_2CF_3), -116.00 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.60\text{ Hz}$, 2F, Ar-p- CF_2CF_3), -151.82 und -151.87 (2s, 4F, BF_4) ppm.

HRMS (ESI⁺): m/z gefunden (berechnet) 458.9960 [C₁₂H₂F₁₅N₂⁺] (458.9973 [C₁₂H₂F₁₅N₂⁺]), (ESI⁻) 87.0020 [BF₄⁻] (87.0071 [BF₄⁻]).

3,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (3b)



26.9 mg NOBF₄ (0.23 mmol) wurden in 3 mL Acetonitril bei 0 °C vorgelegt und 100 mg 3,4,5-Tris(pentafluorethyl)anilin (0.22 mmol) hinzugegeben. Im Verlauf von 20 Stunden wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, bis das RG auf 1 mL konzentriert war. Der Feststoff wurde mit 15 mL Dichlormethan vollständig gefällt, anschließend filtriert und mit Dichlormethan (3 x 5 mL) gewaschen. Das Diazoniumsalz wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 83.6 mg (0.15 mmol, 70% bzgl. der eingesetzten Menge an 3,4,5-Tris(pentafluorethyl)anilin) eines farblos bis leicht gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₂H₂BF₁₉N₂: gefunden (berechnet) C 26.53 (26.40), H 0.32 (0.37), N 4.84 (5.13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1030 (s), 1083 (s), 1185 (s), 1225 (m), 1287 (m), 1320 (m), 2318 (w, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$), 3106 (w, $\nu_{\text{C-H}}$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 758 (m), 1143 (w), 1284 (w), 1587 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2318 (vs, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$), 3106 (vw, $\nu_{\text{AS,C-H}}$) cm⁻¹.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 9.21 (s br, 2H, Ar-H) ppm.

¹H{¹⁹F}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 9.21 (s, 2H, Ar-H) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -1.18 (s, 1B, BF₄) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -1.18 (s, 1B, BF₄) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 143.25 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 29.35$ Hz, 1C, C_{Ar-p}-C₂F₅), 139.02 (t br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 9.20$ Hz, 2C, C_{Ar-H}), 135.42 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 26.24$ Hz, 2C, C_{Ar-m}-C₂F₅), 122.78 (s

br, C_{Ar-N_2}), 119.55 (m, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 119.15 (m, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃), 114.76 (m, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 113.78 (m, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃) ppm.

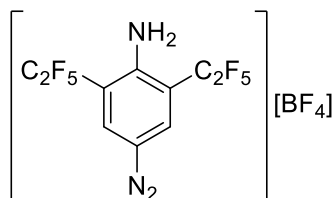
¹³C{¹⁹F}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 143.25 (t, ³J(¹³C,¹H) = 6.93 Hz, 1C, C_{Ar-p}-C₂F₅), 139.02 (dd, ¹J(¹³C,¹H) = 184.47 Hz, ³J(¹³C,¹H) = 4.71 Hz, 2C, C_{Ar-H}), 135.42 (s, 2C, C_{Ar-m}-C₂F₅), 122.78 (m, C_{Ar-N₂}), 119.55 (s, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 119.15 (s, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃), 114.76 (m, 1C, Ar-*p*-CF₂CF₃), 113.78 (m, 2C, Ar-*m*-CF₂CF₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -72.66 (m, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -80.76 (m, 6F, Ar-*m*-CF₂CF₃), -91.05 (m, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -91.32 (d br, ²J(¹⁹F,¹⁹F) = 279.30 Hz, 2F, Ar-*m*-CF^aFCF₃), -111.11 (d br, ²J(¹⁹F,¹⁹F) = 279.30 Hz, 2F, Ar-*m*-CF^bFCF₃), 151.36 (s, 4F, BF₄) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -72.66 (m, 3F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -80.76 (m, 6F, Ar-*m*-CF₂CF₃), -91.05 (m, 2F, Ar-*p*-CF₂CF₃), -91.32 (d br, ²J(¹⁹F,¹⁹F) = 279.30 Hz, 2F, Ar-*m*-F^aFCF₃), -111.11 (d br, ²J(¹⁹F,¹⁹F) = 279.30 Hz, 2F, Ar-*m*-CF^bFCF₃), 151.36 (s, 4F, BF₄) ppm.

HRMS (ESI⁺): m/z gefunden (berechnet) 458.9959 [C₁₂H₂F₁₅N₂⁺] (458.9973 [C₁₂H₂F₁₅N₂⁺]).

2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluorborat (3c)



42 mg NOBF₄ (0.36 mmol) wurden in 3 mL Acetonitril bei 0 °C vorgelegt und 120 mg 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-phenylendiamin (0.35 mmol) hinzugegeben. Im Verlauf von 22 Stunden wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, bis das Reaktionsgemisch auf 1 mL konzentriert war. Der Feststoff wurde mit 15 mL Dichlormethan vollständig gefällt, anschließend filtriert und mit Dichlormethan (3 x 5 mL) gewaschen. Das Diazoniumsalz wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 117.8 mg (0.27 mmol, 76% bzgl. der eingesetzten Menge an 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-phenylendiamin) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₀H₄BF₁₄N₃: gefunden (berechnet) C 27.01 (27.12), H 0.83 (0.91), N 9.56 (9.49).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 993 (m), 1131 (m), 1197 (m), 1330 (w), 1503 (w), 1599 (m), 1660 (m), 2223 (m, $\nu_{S,N=N}$), 3114 (vw, ν_{C-H}), 3294 (vw), 3404 (m, $\nu_{S,N-H}$), 3518 (m, $\nu_{AS,N-H}$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 794 (w), 999 (w), 1141 (w), 1293 (vw), 1510 (m), 1612 (w, $\nu_{S,C=C}$), 2239 (vs, $\nu_{S,N=N}$) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CD_3CN): δ = 8.58 (s, dd, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 177.52$ Hz, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.30$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (s, d, $^1J(^{15}\text{N},^1\text{H}) = 94.55$ Hz, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CD_3CN): δ = 8.58 (s, dd, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 177.52$ Hz, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.30$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (s, d, $^1J(^{15}\text{N},^1\text{H}) = 94.55$ Hz, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): δ = -1.162 (s, 1B, BF_4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 154.24 (quint br, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) \approx 1$ Hz, 1C, $\text{C}_{Ar}\text{-NH}_2$), 139.43 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 9.79$ Hz, 2C, $\text{C}_{Ar}\text{-H}$), 119.67 (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 286.68$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 38.29$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 115.67 (t, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 24.81$ Hz, 2C, $\text{C}_{Ar}\text{-C}_2\text{F}_5$), 113.59 (tq, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 257.37$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 40.91$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 96.95 (s, 1C, $\text{C}_{Ar}\text{-N}_2$) ppm.

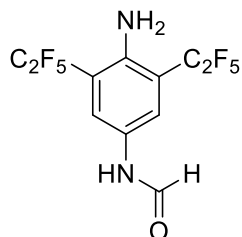
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 154.24 (t, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 7.58$ Hz, 1C, $\text{C}_{Ar}\text{-NH}_2$), 139.43 (t, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 177.67$ Hz, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 4.79$ Hz, 2C, $\text{C}_{Ar}\text{-H}$), 119.67 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 115.67 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 6.04$ Hz, 2C, $\text{C}_{Ar}\text{-C}_2\text{F}_5$), 113.59 (m, 2C, Ar-CF₂CF₃), 96.95 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 4.10$ Hz, 1C, $\text{C}_{Ar}\text{-N}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-DEPT-135-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 139.43 (t pos, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 9.79$ Hz, 2C, $\text{C}_{Ar}\text{-H}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.7 MHz, CD_3CN): δ = -84.71 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.32$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -113.40 (m, 4F, Ar-CF₂CF₃), -151.48 und -151.53 (2s, 4F, BF_4) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CD_3CN): δ = -84.71 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.32$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -113.40 (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.32$ Hz, 4F, Ar-CF₂CF₃), -151.48 und -151.53 (2s, 4F, BF_4) ppm.

HRMS (ESI⁺): m/z gefunden (berechnet) 356.0230 [$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{10}\text{N}_3^+$] (356.0240 [$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{10}\text{N}_3^+$]), (ESI⁻) 87.0020 [BF_4^-] (87.0030 [BF_4^-]).

N-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)formamid (2q)

148 mg 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (0.40 mmol) wurden in 1 mL Methanol und 1 mL Ameisensäure gelöst. Es wurden 111 mg Eisenpulver (1.98 mmol, 5 äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch zwölf Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit 5 mL Wasser versetzt. Anschließend wurde mit Kalilauge (1 M) ein schwach basischer pH-Wert eingestellt und mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 5 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 41 mg (0.11 mmol, 28% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 372.0 (100.0) $[M]^+$, 343.0 (20.0) $[M-CHO]^+$, 324.0 (36.4) $[C_{10}H_5F_9N_2]^+$, 275.0 (43.9) $[C_9H_6F_7N_2]^+$, 255.1 (30.2) $[C_9H_5F_6N_2]^+$, 235.1 (25.5) $[C_9H_4F_5N_2]^+$, 178.0 (26.6) $[C_7H_4F_4N]^+$, 69.0 (6.4) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.42 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 11.15 Hz, 0.25H, Ar-NHCHO^{trans}), 8.35 (d br, $^3J(^1H, ^1H)$ = 1.49 Hz, 0.75H, Ar-NHCHO^{cis}), 7.75 (s, 1.5H, Ar-H^{cis}), 7.44 (d br, $^3J(^1H, ^1H)$ = 11.15 Hz, 0.25H, Ar-NHCHO^{trans}), 7.31 (s, 0.5H, Ar-H^{trans}), 7.14 (s br, 0.75H, Ar-NHCHO^{cis}), 4.91 (s br, 0.5H, Ar-NH₂^{trans}), 4.83 (s br, 1.5H, Ar-NH₂^{cis}) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.42 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 11.15 Hz, 0.25H, Ar-NHCHO^{trans}), 8.35 (d br, $^3J(^1H, ^1H)$ = 1.49 Hz, 0.75H, Ar-NHCHO^{cis}), 7.75 (s, 1.5H, Ar-H^{cis}), 7.44 (d br, $^3J(^1H, ^1H)$ = 11.15 Hz, 0.25H, Ar-NHCHO^{trans}), 7.31 (s, 0.5H, Ar-H^{trans}), 7.14 (s br, 0.75H, Ar-NHCHO^{cis}), 4.91 (s br, 0.5H, Ar-NH₂^{trans}), 4.83 (s br, 1.5H, Ar-NH₂^{cis}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.7 MHz, $CDCl_3$): δ = 162.38 (s, 0.25C, Ar-NHCHO^{trans}), 158.90 (s, 0.75C, Ar-NHCHO^{cis}), 142.15 (s, 1C, C_{Ar}-NH₂), 126.70 (s, 1C, C_{Ar}-NHCHO), 126.53 (t, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 8.75 Hz, 0.5C, C_{Ar}-H^{trans}), 125.64 (t, 1.5C, C_{Ar}-H^{cis}) ppm.

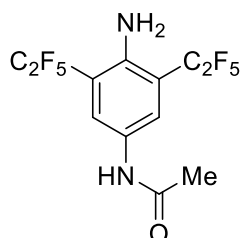
^{13}C -DEPT-135-NMR (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.38$ (s, 0.25C, Ar-NHCHO^{trans}), 158.90 (s, 0.75C, Ar-NHCHO^{cis}), 126.53 (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 8.75$ Hz, 0.5C, $C_{\text{Ar-H}^{\text{trans}}}$), 125.64 (t, 1.5C, $C_{\text{Ar-H}^{\text{cis}}}$) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -249.99$ (s, 0.25N, Ar-NHCHO^{trans}), -250.78 (s, 0.75N, Ar-NHCHO^{cis}), -323.45 (s, 0.25N, Ar-NH₂^{trans}), -324.16 (s, 0.75N, Ar-NH₂^{cis}) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -84.04$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.91 (m, 3F, Ar-CF₂CF₃^{cis}), -112.13 (m, 1F, Ar-CF₂CF₃^{trans}) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -84.04$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.91 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 3F, Ar-CF₂CF₃^{cis}), -112.13 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 1F, Ar-CF₂CF₃^{trans}) ppm.

***N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid (2g)**



I. 6.00 g 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (16.0 mmol) wurden in 100 mL Essigsäure gelöst. Es wurden 3.42 g Eisenpulver (61.2 mol, 3.8 äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch zwölf Stunden bei 115 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit 200 mL Wasser versetzt. Anschließend wurde mit Kalilauge (1 M) ein schwach basischer pH-Wert eingestellt und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Methylglykol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.77 g (4.58 mmol, 29% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

II. 306 mg *N*-(4-Amino-3,5-diiodphenyl)acetamid (0.76 mmol) wurden zu 3 mL einer Lösung aus $[\text{K}(\text{DMF})_2][(\text{tBuO})\text{Cu}(\text{C}_2\text{F}_5)]$ in DMF ($0.79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2.37 mmol) gegeben und fünf Tage bei 50 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 25 mL Wasser neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten

organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 10 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Methylglykol umkristallisiert.

Ausbeute: 106 mg (0.27 mmol, 36% bzgl. der Menge an eingesetztem *N*-(4-Amino-3,5-diiodphenyl)acetamid) eines farblosen Feststoffes.

MS (EI): m/z (%) = 385.9 (52.1) $[M]^+$, 344.0 (100.0) $[M-C_2H_2O]^+$, 323.9 (56.2) $[C_{10}H_5F_9N_2]^+$, 274.9 (52.8) $[C_9H_6F_7N_2]^+$, 255.0 (24.0) $[C_9H_5F_6N_2]^+$, 234.9 (19.9) $[C_9H_4F_5N_2]^+$, 177.9 (33.7) $[C_7H_4F_4N]^+$, 69.0 (6.4) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, THF- d_8): δ = 9.08 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H)$ = 90.76 Hz, 1H, Ar-NHCCH₃O), 7.91 (s, d, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 163.75 Hz, 2H, Ar-H), 5.19 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H)$ = 88.86 Hz, 2H, Ar-NH₂), 2.00 (s, d, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 127.76 Hz, 3H, Ar-NHCCH₃O) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, THF- d_8): δ = 9.08 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H)$ = 90.76 Hz, 1H, Ar-NHCCH₃O), 7.91 (s, dd, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 163.75 Hz, $^4J(^1H, ^1H)$ = 2.58 Hz, 2H, Ar-H), 5.19 (s br, d, $^1J(^{15}N, ^1H)$ = 88.86 Hz, 2H, Ar-NH₂), 2.00 (s, d, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 127.76 Hz, 3H, Ar-NHCCH₃O) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8): δ = 168.08 (s, 1C, Ar-NHCCH₃O), 141.92 (m, 1C, C_{Ar} -NH₂), 130.41 (m, 1C, C_{Ar} -NHCCH₃O), 124.60 (t, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 9.43 Hz, 2C, C_{Ar} -H), 120.42 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C)$ = 287.55 Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C)$ = 39.75 Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 115.61 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C)$ = 254.37 Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C)$ = 39.50 Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 112.90 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C)$ = 21.47 Hz, 2C, C_{Ar} -C₂F₅), 23.56 (s, 1C, Ar-NHCCH₃O) ppm.

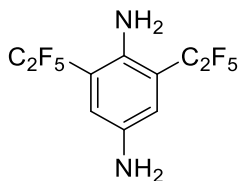
$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8): δ = 168.08 (m, 1C, Ar-NHCCH₃O), 141.92 (m, 1C, C_{Ar} -NH₂), 130.41 (m, 1C, C_{Ar} -NHCCH₃O), 124.60 (ddd, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 163.75 Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 6.06 Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 3.74 Hz, 2C, C_{Ar} -H), 120.42 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 115.61 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 112.90 (m, 2C, C_{Ar} -C₂F₅), 23.56 (q, $^1J(^{13}C, ^1H)$ = 127.76 Hz, 1C, Ar-NHCCH₃O) ppm.

^{13}C -DEPT-135-NMR (125.8 MHz, THF- d_8): δ = 124.60 (t pos, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 9.43 Hz, 2C, C_{Ar} -H), 23.56 (s pos, 1C, Ar-NHCCH₃O) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, DMSO- d_6): δ = -251.15 (s, 1N, Ar-NHCHO), -299.61 (s, 2N, Ar-NH₂) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, THF- d_8): δ = -85.00 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F)$ = 2.50 Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -112.10 (q br, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.7 MHz, THF- d_8): δ = -85.00 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F)$ = 2.50 Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -112.10 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F)$ = 2.50 Hz, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

2,6-Bis(pentafluorethyl)-1,4-phenylendiamin (2p)

I. 2.50 g 2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-nitroanilin (6.68 mmol) wurden in 50 mL Aceton unter Erhitzen gelöst. Eine heiße Lösung aus 4.50 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat (19.9 mmol) in 10 mL konzentrierter Salzsäure wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend zehn Minuten refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Aceton bei vermindertem Druck entfernt und 250 mL Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben. Die wässrige Lösung wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig Pentan gelöst. Die Lösung wurde auf 3 °C gekühlt, wobei ein Feststoff kristallisierte. Dieser wurde zunächst von der Lösung abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend bei 0 °C vorsichtig bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 896 mg (2.61 mmol, 39% bzgl. der eingesetzten Menge an 2,6-Diiod-4-nitroanilin) eines gelben, nadelförmigen Feststoffes.

II. 42.5 mg *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid (0.11 mmol) wurden in 5 mL Ethanol gelöst und mit 1 mL Kalilauge (0.11 mmol, 0.11 mol·L⁻¹) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 Stunden auf 95 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Ethanol bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 10 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 8.59 mg (23.1 µmol, 21% bzgl. der eingesetzten Menge an *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid) eines gelben, nadelförmigen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₁₀H₆F₁₀N₂: gefunden (berechnet) C 35.20 (34.90), H 1.57 (1.76), N 8.09 (8.14).

MS (EI): m/z (%) = 344.1 (100.0) $[M]^+$, 324.1 (36.6) $[M-HF]^+$, 275.1 (43.9) $[M-CF_3]^+$, 255.1 (35.4) $[C_9H_5F_6N_2]^+$, 235.0 (41.8) $[C_9H_4F_5N_2]^+$, 205.1 (21.3) $[C_9H_3F_4N_2]^+$, 178.0 (19.0) $[C_7H_4F_4N]^+$, 69.0 (7.3) $[CF_3]^+$.

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.93 (s, dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 159.02$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 2.60$ Hz, 2H, Ar-H), 4.93 (s b, d, $^1J(^{15}N, ^1H) = 84.79$ Hz, 2H, Ar-NH₂), 3.52 (s, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.93 (s, dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 159.02$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 2.60$ Hz, 2H, Ar-H), 4.93 (s b, d, $^1J(^{15}N, ^1H) = 84.79$ Hz, 2H, Ar-NH₂), 3.52 (s, 2H, Ar-NH₂) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 137.59 (quint, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 1.99$ Hz, 1C, C_{Ar}-4-NH₂), 137.02 (m, 1C, C_{Ar}-1-NH₂), 120.04 (tq, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 8.91$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 1.10$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 119.56 (qt, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 287.79$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.45$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.88 (tq, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 254.77$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.63$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.57 (t, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 21.39$, 2C, C_{Ar}-C₂F₅) ppm.

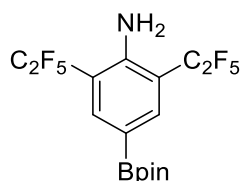
$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 137.59 (t, $^2J(^{13}C, ^1H) = 7.22$ Hz, 1C, C_{Ar}-4-NH₂), 137.02 (t, $^3J(^{13}C, ^1H) = 2.48$ Hz, 1C, C_{Ar}-1-NH₂), 120.04 (dd, $^1J(^{13}C, ^1H) = 159.02$ Hz, $^3J(^{13}C, ^1H) = 6.08$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 119.56 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.88 (m, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.57 (t, $^2J(^{13}C, ^1H) = 4.56$ Hz, 2C, C_{Ar}-C₂F₅) ppm.

^{15}N -NMR (40.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -330.97 (s, 1N, Aryl-NH₂) ppm.

^{19}F -NMR (376.7 MHz, $CDCl_3$): δ = -84.06 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.50$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.57 (q br, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.7 MHz, $CDCl_3$): δ = -84.06 (t, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.50$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.57 (q, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 2.50$ Hz, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 345.0438 $[M+H]^+$ (345.0444 $[C_{10}H_6F_{10}N_2+H]^+$).

2,6-Bis(pentafluorethyl)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (2u)

60.0 mg 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluorborat (0.14 mmol) und 62.0 mg $[\text{NMe}_4][\text{pinB-BFpin}]$ (0.18 mmol, 1.27 äq.) wurden vorgelegt und das Reaktionsgemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nachdem 5 mL Acetonitril hinzugegeben wurden, wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 5 mL Diethylether hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt. Das Lösemittel des Filtrats wurde fast bis zur Trockne bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 5 mL) extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte mittels Flashchromatographie (Laufmittel: Hexan).

Ausbeute: 28.7 mg (63 μmol , 45% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluorborat) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BF}_{10}\text{NO}_2$: gefunden (berechnet) C 42.59 (42.23), H 3.35 (3.54), N 3.51 (3.08).

MS (EI): m/z (%) = 455.0 (61.3) $[\text{M}]^+$, 440.0 (65.4) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 354.9 (100.0) $[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{BF}_{10}\text{NO}]^+$, 285.9 (78.7) $[\text{C}_9\text{H}_4\text{BF}_7\text{NO}]^+$, 266.0 (24.7) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{BF}_6\text{NO}]^+$, 84.9 (33.8) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}]^+$, 58.0 (30.1) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$, 69.0 (7.3) $[\text{CF}_3]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.91 (s, 2H, Ar-H), 5.12 (s b, Ar- NH_2), 1.32 (s, 12H, Bpin- CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.91 (s, 2H, Ar-H), 5.12 (s b, Ar- NH_2), 1.32 (s, 12H, Bpin- CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.16 (s b, 1B, Ar-Bpin) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 147.30 (quint, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 1.83\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{NH}_2$), 139.82 (t, 2C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 119.94 (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 287.41\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 39.84\text{ Hz}$, 2C, Ar- CF_2CF_3), 115.49 (tq, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 253.66\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 39.65\text{ Hz}$, 2C, Ar- CF_2CF_3), 112.41 (t, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 21.67\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_2\text{F}_5$), 84.64 (s, 2C, Bpin-C), 25.02 (s, 4C, Bpin- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 147.30 (t, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 7.48\text{ Hz}$, 1C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{NH}_2$), 139.82 (dd,

$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 162.52 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 8.91 \text{ Hz}$, 2C, $C_{\text{Ar-H}}$, 119.94 (s, 2C, Ar- CF_2CF_3), 115.49 (m, 2C, Ar- CF_2CF_3), 112.41 (m, 2C, $C_{\text{Ar-C}_2\text{F}_5}$), 84.64 (sept, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3.58 \text{ Hz}$, 2C, Bpin-C), 25.02 (qq, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 126.65 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 4.18 \text{ Hz}$, 4C, Bpin- CH_3) ppm.

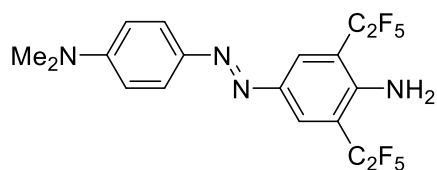
^{13}C -DEPT-135-NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 139.82$ (t pos, 2C, $C_{\text{Ar-H}}$), 25.02 (s pos, 4C, Bpin- CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (376.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.06$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.50 \text{ Hz}$, 6F, Ar- CF_2CF_3), -111.57 (q br, 4F, Ar- CF_2CF_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.06$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.50 \text{ Hz}$, 6F, Ar- CF_2CF_3), -111.57 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.50 \text{ Hz}$, 4F, Ar- CF_2CF_3) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 456.1173 [$\text{M}+\text{H}^+$] (456.1187 [$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BF}_{10}\text{NO}_2^+$]).

(E)-4-((4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)diazenyl)-N,N-dimethylanilin (4c)



26.0 mg 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluoroborat (59.8 μmol , 1 äq.) wurden in 1.5 mL Acetonitril gelöst und 9.6 mg *N,N*-Dimethylanilin (79.2 μmol , 10 μL , 1.33 äq.) zugetropft. Nachdem fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte mittels Flashchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan/Hexan 50:50).

Ausbeute: 21.0 mg (44 μmol , 74% bzgl. der Menge an eingesetztem 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluoroborat) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{N}_4$: gefunden (berechnet) C 45.77 (45.39), H 2.91 (2.96), N 11.43 (11.76).

MS (EI): m/z (%) = 475.9 (34.8) [M]⁺, 238.0 (22.8) [$\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_6\text{N}$]⁺, 148.0 (7.8) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3$]⁺, 119.9 (100.0) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 590 (m), 701 (m), 820 (m), 910 (m), 1001 (m), 1080 (m), 1184 (s, $\nu_{S,C-N}$), 1207 (m), 1326 (m), 1363 (m), 1474 (m), 1600 (m), 1643 (w), 2854 (vw, $\nu_{AS,C-H}$), 2920 (w, $\nu_{S,C-H}$), 2959 (vw, $\nu_{AS,C-H}$), 3471 (w, $\nu_{S,N-H}$), 3570 (vw, $\nu_{AS,N-H}$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 1147 (s, $\nu_{S,C-N}$), 1244 (w), 1313 (m), 1369 (m), 1406 (vs, $\nu_{S,N=N}$), 1458 (m), 1613 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CDCl_3): δ = 8.13 (s, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 6.75 (m, 2H, Ar-H), 5.08 (s b, 2H, Ar-NH₂), 3.09 (s, 6H, Ar-N(CH₃)₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.3 MHz, CDCl_3): δ = 8.13 (s, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 6.75 (m, 2H, Ar-H), 5.08 (s b, 2H, Ar-NH₂), 3.09 (s, 6H, Ar-N(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.29 (s, 1C, C_{Ar}-N=N), 145.22 (s, 1C, C_{Ar}-NMe₂), 143.74 (m, 1C, C_{Ar}-N=N), 143.59 (s, 1C, C_{Ar}-NH₂), 127.48 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 125.14 (s, 2C, C_{Ar}-H), 119.57 (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 288.06$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 38.96$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.90 (tq, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 254.24$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 39.56$ Hz, 2C, Ar-CF₂CF₃), 112.41 (t, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 22.07$ Hz, 2C, C_{Ar}-C₂F₅), 112.14 (s b, 2C, C_{Ar}-H), 40.74 (s, 2C, Ar-N(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.29 (s, 1C, C_{Ar}-N=N), 145.22 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 7.68$ Hz, 1C, C_{Ar}-NMe₂), 143.74 (m, 1C, C_{Ar}-N=N), 143.59 (s, 1C, C_{Ar}-NH₂), 127.48 (dd, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 164.42$ Hz, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 5.99$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 125.14 (dd, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 160.78$ Hz, $^3J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 5.88$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 119.57 (s, 2C, Ar-CF₂CF₃), 114.90 (m, 2C, Ar-CF₂CF₃), 112.41 (t, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 4.89$ Hz, 2C, C_{Ar}-C₂F₅), 112.14 (d b, $^2J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 158.89$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 40.74 (q, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) = 135.97$ Hz, 2C, Ar-N(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-DEPT-135-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 127.48 (t pos, $^3J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz, 2C, C_{Ar}-H), 125.14 (s pos, 2C, C_{Ar}-H), 112.14 (s b pos, 2C, C_{Ar}-H), 40.74 (s pos, 2C, Ar-N(CH₃)₂) ppm.

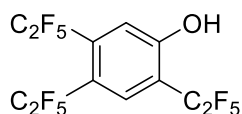
$^{19}\text{F-NMR}$ (376.7 MHz, CDCl_3): δ = -83.98 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.65 (m, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.7 MHz, CDCl_3): δ = -83.98 (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 6F, Ar-CF₂CF₃), -111.65 (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 2.52$ Hz, 4F, Ar-CF₂CF₃) ppm.

HRMS (ASAP⁺): m/z gefunden (berechnet) 477.1127 [M+H⁺] (477.1132 [C₁₈H₁₅F₁₀N₄⁺]).

6.2.3 Testreaktionen

2,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenol (2o)



I. 200 mg 1-*tert*-Butoxy-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (0.40 mmol) wurden in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst. Zu der Lösung wurden 3 mL verdünnte Salzsäure (10%) gegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde mit Natronlauge ein neutraler pH-Wert eingestellt und anschließend mit Pentan (3 x 5 mL) extrahiert. Eine GC-MS-analytische Untersuchung wies Verbindungen wie 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(pentafluorethyl)-1,1'-biphenyl (Dimerisierung unter formaler Bisdehydroxylierung) nach.

2,2',4,4',5,5'-Hexakis(pentafluorethyl)-1,1'-biphenyl

MS (EI): m/z (%) = 861.8 (7.2) $[M]^+$, 842.8 (15.3) $[M-F]^+$, 792.7 (77.5) $[M-CF_3]^+$, 742.8 (71.3) $[M-C_2F_5]^+$, 312.0 (100.0) $[C_{10}H_2F_{10}]^+$, 118.9 (71.8) $[C_2F_5]^+$, 68.8 (93.5) $[CF_3]^+$.

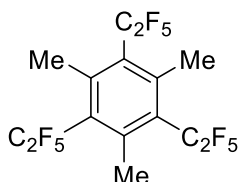
II. 60 mg 1-*tert*-Butoxy-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (0.12 mmol) wurden in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst und 0.5 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1,4-Dioxan bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Eine GC-MS-analytische Untersuchung zeigte eine erfolgreiche Umsetzung zu 2,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenol.

MS (EI): m/z (%) = 448.0 (17.2) $[M]^+$, 428.9 (18.0) $[M-F]^+$, 378.9 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 358.9 (21.4) $[C_{11}H_2F_{11}O]^+$, 330.9 (45.2) $[C_{11}H_3F_{10}O]^+$, 310.0 (12.3) $[C_{11}HF_9O]^+$, 68.9 (53.8) $[CF_3]^+$.

III. 25 mg 1-*tert*-Butoxy-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (50.0 μ mol) wurde in 0.6 mL Trifluoressigsäure vorgelegt und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL einer kaltgesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend mit Ethylacetat (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Sole (2 x 5 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Eine GC-MS-analytische Untersuchung bestätigte die erfolgreiche Umsetzung zu 2,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenol.

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)mesitylen (2j)



500 mg 2,4,6-Triiodmesitylen (1.00 mmol) wurden zu 6 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 4.74 mmol) gegeben und drei Tage bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Am Gefäßrand kristallisierte ein farbloser Feststoff, welcher durch eine GC-MS-analytische Untersuchung als 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)mesitylen identifiziert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck fast vollständig entfernt. Durch Sublimation ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, bei dem es sich vermutlich um ein Gemisch aus folgenden Verbindungen handelt.

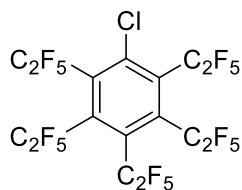
2,4,6-Tris(pentafluorethyl)mesitylen (2j)

MS (EI): m/z (%) = 474.1 (24.8) $[M]^+$, 405.1 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 385.1 (24.9) $[C_{14}H_8F_{11}]^+$, 365.1 (33.7) $[C_{14}H_7F_{10}]^+$, 345.1 (26.2) $[C_{14}H_6F_9]^+$, 68.95 (28.6) $[CF_3]^+$.

[2,6-Bis(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-4-C₂F₃-1-(CH₂NMe₂H)][F₃CCO₂] und

[2,4-Bis(pentafluorethyl)-3,5-dimethyl-6-C₂F₃-1-(CH₂NMe₂H)][F₃CCO₂]

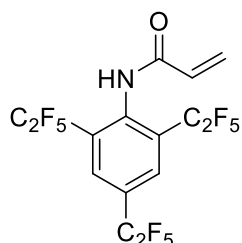
HRMS (ESI⁺): m/z gefunden (berechnet) 500.1046 $[C_{17}H_{16}F_{14}N^+]$ (500.1054 $[C_{17}H_{16}F_{14}N^+]$), (ESI⁻) 112.9842 $[C_2F_3O_2^-]$ (112.9856 $[C_2F_3O_2^-]$).

Pentakis(pentafluorethyl)chlorbenzol

320 mg Chlorpentafluorbenzol (0.43 mmol) wurden zu 5 mL einer Lösung aus $[K(DMF)_2][(tBuO)Cu(C_2F_5)]$ in DMF ($0.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3.45 mmol) gegeben und fünf Tage bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser und 5 mL verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 15 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Eine GC-MS-analytische Untersuchung wies Spuren von dreifach pentafluorethylierten Chlorbenzolisomeren auf. Eine Umsetzung zu 2,3,4,5,6-Pentakis(pentafluorethyl)chlorbenzol wurde nicht festgestellt. Eine sublimative Aufarbeitung ($55 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.0\cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) des Rohproduktes blieb erfolglos.

Tris(pentafluorethyl)chlorbenzol:

MS (EI): m/z (%) = 465.9 (7.4) $[M]^+$, 397.0 (100.0) $[M-CF_3]^+$, 347.0 (16.6) $[M-C_2F_5]^+$, 327.9 (10.7) $[C_{10}H_3ClF_9]^+$, 278.0 (11.5) $[C_9H_3ClF_7]^+$, 205.0 (12.0) $[C_9H_2F_5]^+$, 174.0 (11.5) $[C_8H_2F_4]^+$, 69.0 (17.11) $[CF_3]^+$.

N-(2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyl)acrylamid

Für die Umsetzungsversuche zu den entsprechenden Phenylacrylamid-Derivaten wurde, falls nicht anders angegeben, sukzessiv Lösemittel, Additiv 2, Additiv 1, Edukt 2 und Edukt 1 dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionsgemische wurden nach beendeter Reaktion zunächst NMR-spektroskopisch untersucht und anschließend aufgearbeitet. Falls nicht anders

angegeben wurde mit verdünnter Salzsäure (10%) neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde anschließend GC-MS-analytisch untersucht, wobei kein Umsatz bei den entsprechenden Reaktionen zu *N*-(2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyl)acrylamid festgestellt wurde. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 6.2.1 zusammengefasst. Bei den Kontrollversuchen wurde GC-MS-analytisch und NMR-spektroskopisch die erfolgreiche Umsetzung zu *N*-phenylacrylamid bzw. *N*-(4-Pentafluorsulfanyl)phenylacrylamid nachgewiesen.

N-phenylacrylamid

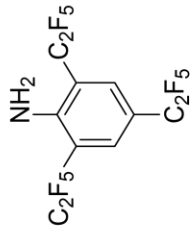
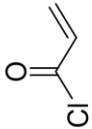
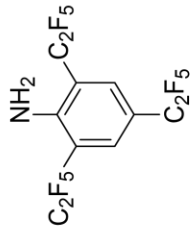
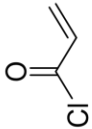
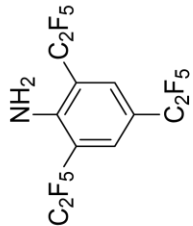
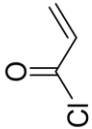
MS (EI): m/z (%) = 147.1 (48.5) $[M]^+$, 119.1 (12.3) $[C_7H_6NO]^+$, 93.1 (100.0) $[C_6H_7N]^+$, 55.0 (48.8) $[C_3H_3O]^+$.

1H -NMR (199.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.17 (s, 1H, $NHCOCHCH_2$), 7.82 (m, 2H, Ar-*o*-H), 7.14 (m, 2H, Ar-*m*-H), 6.64 (m, 1H, $NHCOCHCH_2$), 6.63 (m, 1H, Ar-*p*-H), 6.32 (dd, $^2J(^1H, ^1H) = 2.04$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 16.93$ Hz, 1H, $NHCOCHCH^aH^b$), 5.56 (dd, $^2J(^1H, ^1H) = 2.04$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 10.01$ Hz, 1H, $NHCOCHCH^aH^b$) ppm.

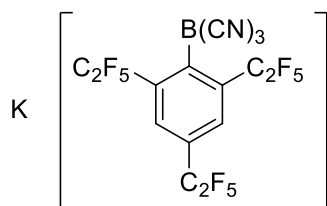
N-(4-Pentafluorsulfanyl)phenylacrylamid

MS (EI): m/z (%) = 273 (20) $[M]^+$, 219 (25) $[C_6H_6F_5NS]^+$, 55 (100) $[C_3H_3O]^+$.

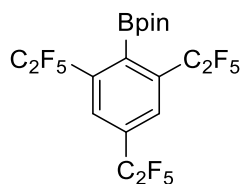
Tabelle 6.2.1.1: Auflistung aller Umsetzungsversuche zu N-2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenylacrylamid, beziehungsweise dessen Derivate.

Edukt 1	Edukt 2	m(n) _{Edukt1}	m(n) _{Edukt2}	Additiv 1 m(n)	Additiv 2 m(n)	Lösemittel	Temperatur
		50.0 mg (0.11 mmol)	22.3 mg (0.25 mmol)	Et ₃ N 15.0 mg (0.14 mmol)	-	CD ₂ Cl ₂	0 °C → RT
		44.7 mg (0.10 mmol)	18.1 mg (0.20 mmol)	K ₂ CO ₃ 28.0 mg (0.20 mmol)	-	Aceton	0 °C → RT
		44.7 mg (0.10 mmol)	36.2 mg (0.40 mmol)	Et ₃ N 15 mg (0.14 mmol)	DMAP 8 mg (65 μmol)	THF	RT
		98.4 mg (0.22 mmol) ^a	20.3 mg (0.22 mmol) ^a	Et ₃ N 45.3 mg (0.45 mmol) ^a	DMAP 29.0 mg (0.24 mmol) ^a	DCM	0 °C → RT
		98.4 mg (0.22 mmol)	20.9 mg (0.29 mmol)	DIPEA 130.5 mg (1.01 mmol)	BTFHH 103.5 mg (0.34 mmol)	DCM	80 °C
		500 mg (1.06 mmol)	212 mg (2.34 mmol)	Et ₃ N 323 mg (3.19 mmol)	-	DCM	0 °C → RT
		100 mg (1.12 mmol)	101 mg (1.12 mmol)	Et ₃ N 340 mg (3.36 mmol)	-	CD ₂ Cl ₂	0 °C → RT
		500 mg (2.28 mmol)	454 mg (5.02 mmol)	Et ₃ N 461 mg (4.56 mmol)	-	DCM ^b	0 °C → RT

^a Reihenfolge: Additiv 2, Edukt 1, Additiv 1, Edukt 2.^b Mit Ethylacetat extrahiert.

Kalium-(2,4,6-tris(pentafluorethyl)phenyl)tricyanoborat

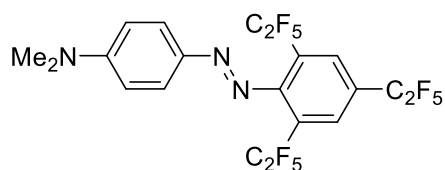
20.0 mg 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (36.6 μmol), 6.06 mg Kaliumtricyanoborat (36.3 μmol) und 3.00 mg Lithiumchlorid (70.7 μmol) wurden vorgelegt und 1 mL THF- d_8 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzukondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine rote Färbung und Gasentwicklung auftraten. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung wies auf die Bildung von 1,3,5-Tris(pentafluorethyl)benzol hin.

2,4,6-Bis(pentafluorethyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol

I. 7.5 mg Bis(pinakol)diboran (29.5 μmol) wurden in 1 mL Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurden 27.3 mg 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (50.0 μmol) gegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte keine Borylierung. Zum Reaktionsgemisch wurden 3 mg Eosin Y (4.3 μmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Eine GC-MS-analytische Untersuchung des Reaktionsgemisches wies auf die Bildung von 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-1-chlorbenzol hin. Auch NMR-spektroskopisch wurde keine Borylierung beobachtet.

2,4,6-Tris(pentafluorethyl)-1-chlorbenzol

MS (EI): m/z (%) = 466.1 (10.7) $[\text{M}]^+$, 397.1 (100.0) $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$, 347.1 (15.2) $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5]^+$, 205.0 (8.2) $[\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_5]^+$, 69.0 (8.3) $[\text{CF}_3]^+$.

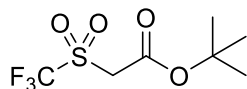
(E)-4-((2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyl)diazenyl)-N,N-dimethylanilin (4a)

50 mg 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin (0.11 mmol) wurden in 1 mL Ethanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und 75 µL verdünnte Salzsäure (3 M, 0.22 mmol) hinzugegeben. Nachdem zehn Minuten gerührt wurde, wurde 1 mL einer wässrigen Natriumnitrit-Lösung (9.27 mg, 0.13 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 40 Minuten gerührt. Danach wurden 9.19 mg Natriumacetat (0.12 mmol) hinzugegeben und gerührt, bis sich ein leicht saurer pH-Wert einstellte. Anschließend wurden 14 µL *N,N*-Dimethylanilin (0.12 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde mit Diethylether (2 x 2 mL) extrahiert. Eine GC-MS-analytische Untersuchung wies keine Umsetzung auf. Es wurden die Signale für 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin und *N,N*-Dimethylanilin detektiert.

6.3 Darstellung von Bis(trifluormethyl)sulfon mittels ECF

2-(Trifluormethansulfonyl)essigsäure-*tert*-butylester (5d)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt.^[149]



113.3 g Kaliumtrifluormethansulfonat (0.66 mol) wurden mit 120.0 g Bromessigsäure-*tert*-butylester (0.62 mol) in 1 L Acetonitril vorgelegt und zwei Tage bei 90 °C Badtemperatur refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösemittel des Filtrats mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wurde in 250 mL Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt.

Ausbeute: 71.9 g (0.29 mol, 47% bzgl. der Menge an eingesetztem Bromessigsäure-*tert*-butylester, sowie 5.76 g (39 mmol) Methyltrifluormethylsulfon als Nebenprodukt) einer gelben, öligen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 4.42 (q, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 0.80$ Hz, 2H, CH₂), 1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

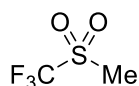
¹H{¹⁹F}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 4.42 (s, 2H, CH₂), 1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -78.22 (q, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 0.80$ Hz, 3F, CF₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.7 MHz, CD₃CN): δ = -78.22 (s, 3F, CF₃) ppm.

Methyltrifluormethansulfon (5c)

Die Synthese wurde in Anlehnung zu einer Literaturmethode durchgeführt.^[149]



l. 71.9 g 2-(Trifluormethansulfonyl)essigsäure-*tert*-butylester (0.29 mol) wurden vier Stunden bei 150 °C Badtemperatur pyrolysiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck abgetrennt. Das Kondensat wurde zunächst mit 50 mL Kalilauge (0.1 M) gewaschen und anschließend fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 17.4 g (0.12 mol, 41% bzgl. der Menge an eingesetztem 2-(Trifluormethansulfonyl)-essigsäure-*tert*-butylester) einer farblosen Flüssigkeit.

II. 375 mL Diethylether wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und 25.0 g Trifluormethansulfonylfluorid (165 mmol) hinzukondensiert. Zu dieser Lösung wurden 125 mL einer Methylmagnesiumbromidlösung (375 mmol, 3 M in Diethylether) getropft und über einen Zeitraum von drei Tagen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit 40 mL Salzsäure (3 M) neutralisiert und anschließend mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wurde erneut mit 40 mL Salzsäure (3 M) versetzt und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel anschließend durch Destillation entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kühlen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über zwei Tage kristallisiert. Der kristalline Feststoff wurde filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen.

Ausbeute: 5.38 g (36.3 mmol, 22% bzgl. der eingesetzten Menge an Trifluormethansulfonylfluorid) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 3.30$ (q, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.05$ Hz, d, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 140.85$ Hz, 3H, CH_3) ppm.

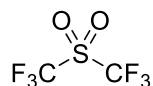
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF- d_8): $\delta = 120.25$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 325.65$ Hz, 1C, CF_3), 36.08 (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 0.96$ Hz, 1C, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF- d_8): $\delta = 120.25$ (q, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 1.15$ Hz, 1C, CF_3), 36.08 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 140.85$ Hz, 1C, CH_3) ppm.

$^{17}\text{O-NMR}$ (54.3 MHz): $\delta = 152.43$ (s, 2O, SO_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.7 MHz, THF- d_8): $\delta = -81.78$ (q, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.05$ Hz, 3F, CF_3) ppm.

$^{33}\text{S-NMR}$ (30.7 MHz): $\delta = -9.5$ (s, 1S, SO_2) ppm.

Bis(trifluormethyl)sulfon (5a)

I. 300 mL HF wurden in einer ECF-Zelle vorgelegt und 24 Stunden eine Spannung von 5.0 V angelegt, wonach eine Stromstärke von 0.70 A gemessen wurde. Anschließend wurden insgesamt 59.22 g Dimethylsulfon (0.63 mol), gelöst in insgesamt 118 mL aHF, über einen Zeitraum von elf Tagen portionsweise über eine PFA-Kanüle in die ECF-Zelle gegeben. Die genauen Reaktionsbedingungen sind Tabelle 6.2 bis Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Ausbeuten:

Kühlfalle 1

62.18 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethylsulfonylfluorid und aHF im ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.0 : 6.8 : 212.8.

Kühlfalle 2

44.13 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethylsulfonylfluorid und aHF im ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.0 : 2.7 : 370.4.

Zelle

347.79 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethylsulfonylfluorid und aHF im ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.0 : 4.0 : 4947.

II. 300 mL HF wurden in einer ECF-Zelle vorgelegt und 14.75 Stunden eine Spannung von 5.2 V angelegt wonach eine Stromstärke von 0.31 A gemessen wurde. Anschließend wurden insgesamt 133.42 g (Trifluormethyl)methylsulfon (0.90 mol) sowie insgesamt 126.5 mL aHF, über einen Zeitraum von sechs Tagen portionsweise über eine PFA-Kanüle in die ECF-Zelle gegeben. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind Tabelle 6.8 bis Tabelle 6.13 zu entnehmen. Nach beendeter Reaktion wurde der Inhalt der ersten Kühlfalle auf -85 °C gekühlt. Die untere Phase wurde durch Anlegen eines geringen Argondrucks über eine PFA-Kanüle separiert.

Ausbeuten:

Kühlfalle obere Phase

160 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethansulfonylfluorid und aHF im ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.00 : 0.24 : 1.68.

Kühlfalle untere Phase

55 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethansulfonylfluorid und aHF im ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.00 : 0.21 : 0.03.

Zelle

345 g eines Gemisches aus Bis(trifluormethyl)sulfon, Trifluormethansulfonylfluorid und aHF im ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1.00 : 0.04 : 50.0.

Bis(trifluormethyl)sulfon (5a)

^{19}F -NMR (470.6 MHz, 253.15 K, CD_3CN): $\delta = -72.79$ (s, dq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 328.22$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.83$ Hz, 6F, CF_3) ppm.

Trifluormethansulfonylfluorid (5b)

^{19}F -NMR (470.6 MHz, 253.15 K, CD_3CN): $\delta = 37.09$ (q, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 18.20$ Hz, 1F, SO_2F), -73.14 (d, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 18.20$ Hz, 3F, CF_3) ppm.

HF

^1H -NMR (500.1 MHz, 253.15 K, CD_3CN): $\delta = 7.16$ (s, 1H, HF) ppm.

^{19}F -NMR (470.6 MHz, 253.15 K, CD_3CN): $\delta = -181.65$ (s, 1F, HF) ppm.

Tabelle 6.2: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 1).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
16.01.19	16:45	0	0	5.07	2.49	0	-	-	-	-	-
22.01.19	13:30	0	0	5.2	1.30	0	-	5.4	13.27	13.27	2770 [3324]
23.01.19	13:30	24	24	5.18	1.89	2050	76	3.7	6.47	19.74	4046 [4855]
24.01.19	12:30	23	47	5.12	2.20	4890	121	5.6	13.89	33.63	6894 [8273]
25.01.19	15:00	25.5	72.5	5.17	1.95	7143	100	-	-	33.63	6894 [8273]

^a Temperatur Zelle: -5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.

Tabelle 6.3: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 2).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
04.02.19	13:00	0	0	5.20	1.60	-	-	-	-	-	-
05.02.19	13:30	24.5	24.5	5.03	0.29	583	-	-	-	-	2770 [3324]
05.02.19	13:50	0	0	5.21	1.11	0	-	11.92	12.88	12.88	4046 [4855]
06.02.19	14:00	24.1	24.1	5.09	2.99	2072	79	15.05	16.25	29.13	6894 [8273]
07.02.19	16:00	26	50.1	5.14	1.73	4565	76	-	-	29.13	6894 [8273]

^a Temperatur Zelle: -5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.

Tabelle 6.4: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 3).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
12.02.19	13:00	0	0	5.2	1.45	0	0	17.68	13.89	13.89	2846 [3415]
14.02.19	9:30	44.5	44.5	5.1	1.67	3228	113	19.41	15.25	29.13	5973 [7168]
15.02.19	16:30	31	75.5	5.1	1.72	6413	107	-	-	29.13	5973 [7168]

^a Temperatur Zelle: -15 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.Tabelle 6.5: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 4).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
19.02.19	15:30	0	0	5.20	1.65	0	0	13.27	14.51	14.51	2973 [3568]
21.02.19	10:00	42.5	42.5	5.08	1.78	3208	108	13.39	14.63	29.14	5973 [7168]
22.02.19	11:00	25	67.5	5.20	2.17	6199	104	-	-	29.14	5973 [7168]

^a Temperatur Zelle: -15 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.Tabelle 6.6: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 5).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
25.02.19	16:00	0	0	5.1	3.75	0	-	-	-	-	-
26.02.19	10:00	18	18	5.26	0.49	1288	-	-	-	-	-
26.02.19	10:00	0	0	4.83	1.01	0	-	8.42	12.60	12.60	2585 [3102]
27.02.19	10:00	24	24	5.25	0.69	644	-	-	-	12.60	2585 [3102]
28.02.19	15:00	29	53	5.25	1.10	2224	86	2.98	4.46	17.06	3497 [4196]
01.03.19	14:30	23.5	76.5	5.25	1.05	3655	104	-	-	17.06	3497 [4196]

^a Temperatur Zelle: -15 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.

Tabelle 6.7: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von Dimethylsulfon (Umsetzung 6).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
04.03.19	13:00	0	0	5.0	1.75	0	-	-	-	-	-
05.03.19	13:00	24	24	-	0.7	-	-	-	-	-	-
05.03.19	13:00	0	0	5.2	1.25	0	0	18.96	17.07	17.07	3499 [4199]
05.03.19	15:30	2.5	2.5	5.25	0.87	107	3	-	-	17.07	3499 [4199]
07.03.19	13:00	45.5	48	5.25	1.04	3040	87	14.26	12.84	29.91	6130 [7356]
09.03.19	10:00	46	94	5.25	0.98	5599	91	30.2	14.32	44.23	9065 [10878]
10.03.19	11:00	25	119	5.23	0.88	6833	75	34.51	-	44.23	9065 [10878]
11.03.19	16:30	28.5	147.5	5.25	1.01	8478	94	20.13	14.99	59.22	12140 [14568]
15.03.19	14:00	93.5	241	5.15	0.72	12874	106	-	-	59.22	12140 [14568]

^a Temperatur Zelle: -15 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.Tabelle 6.8: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon 5c (Umsetzung 7).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]		Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
				angelegt	gemessen							
18.07.19	13:00	0	0	5.0	4.87	0.47	0	-	-	-	-	-
19.07.19	9:45	20.75	20.75	5.0	4.97	0.15	429	-	-	-	-	-
19.07.19	9:45	0	0	6.0	5.6	1.1	0	0	5.46	5.46	355 [427]	
19.07.19	21:45	11.5	11.5	6.0	5.77	0.68	395	110	-	5.46	355 [427]	

^a Temperatur Zelle: -5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.

Tabelle 6.9: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon **5c** (Umsetzung 8).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]		Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
				angelegt	gemessen							
06.08.19	16:00	0	0	5.2	n.a.	1.30	-	-	-	-	-	-
07.08.19	14:00	20	20	5.2	5.08	0.34	580	-	-	-	-	-
	14:00	-	0	6.0	5.63	1.40	0	-	12.53	12.53	12.53	816 [979]
08.08.19	15:00	25	25	5.38	5.05	1.22 L	1431	175	15.98	28.51	28.51	1857 [2228]
09.08.19	15:00	24	49	5.9	5.6	1.22 L	2834	153	-	28.51	28.51	1857 [2228]

^a Temperatur Zelle: -5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.Tabelle 6.10: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon **5c** (Umsetzung 9).^a

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]		Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
				angelegt	gemessen							
09.09.19	16:00	0	0	5.2	n.a.	1.2	0	-	-	-	-	-
10.09.19	9:30	17.5	17.5	5.2	n.a.	0.57	724	-	-	-	-	-
	9:30	0	0	5.2	4.88	0.89	0	-	24.7	24.7	24.7	1610 [1932]
	15:00	5.5	5.5	6.0	5.6	1.22	360	22	23.5	48.2	48.2	3140 [3768]
12.09.19	10:30	43.5	49	5.01	4.66	1.32	3330	106	22.15	70.35	70.35	4583 [5500]
Rückflusskühler über Nacht ausgefallen												
13.09.19	15:15	22	77.6	5.90	5.16	2.76	5960	110	-	-	83.46	5437 [6524]

^a Temperatur Zelle: -5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C.

Tabelle 6.11: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon **5c** (Umsetzung 10).^{a,b}

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]		Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
				angelegt	gemessen							
30.09.19	16:00	0	-	5.2	4.96	1.3	0	-	-	-	-	-
01.10.19	10:00	18	18	5.2	5.02	0.6	792	-	-	-	-	-
	10:15	0	0	5.77	5.07	2.9 L	0	-	28.9	28.9	28.9	1884 [2260]
	17:15	7	7	5.64	4.94	2.9 L	1114	59	-	25.9	54.8	3572 [4286]
02.10.19	11:40	6.5	24.5	5.63	4.78	3.5 L	4011	112	-	16.21	71.01	4629 [5554]
	18:30	7	31.5	6.00	5.25	2.9	5071	110	-	-	71.01	4629 [5554]

^a Temperatur Zelle: 0 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C. ^b Limitierender Parameter mit L markiert.

Tabelle 6.12: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon **5c** (Umsetzung 12).^{a,b}

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V]		Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
				angelegt	gemessen							
29.01.20	15:30	0	-	6.00 L	5.30	1.30	0	-	-	-	-	-
30.01.20	10:30	19	19	5.00 L	4.69	0.26	586	-	-	-	-	-
	10:30	0	0	5.00	4.55	0.44	0	0	-	56.28	56.28	3669 [4403]
31.01.20	15:00	28.5	28.5	6.00	5.26	1.10	3137	86	-	-	56.28	3669 [4403]
01.02.20	11:20	20	48	6.00 L	5.27	1.07	4425	121	-	-	56.28	3669 [4403]

^a Temperatur Zelle: 5 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C. ^b Limitierender Parameter mit L markiert.

Tabelle 6.13: Chronologische Zusammenfassung der Reaktionsparameter der elektrochemischen Fluorierung von (Trifluormethyl)methylsulfon **5c** (Umsetzung 11).^{a,b}

Datum	Uhrzeit	Zeit [h]	Zeit _{gesamt} [h]	Spannung [V] angelegt	Spannung [V] gemessen	Stromstärke [A]	Elektr. Ladung [A·min]	Fluorierungsgrad in %	Zugabe aHF [mL]	Zugabe Edukt [g]	Gesamt Edukt [g]	Ben. Ladung 100% [120%] [A·min]
23.10.19	20:00	0	0	5.2	4.7	0.80	0	-	300 mL	-	-	-
24.10.19	10:45	14.75	14:45	5.2	4.6	0.31	374	-	-	-	-	-
24.10.19	10:45	0	0	6.0 L	5.22	1.51	0	0	-	40.1	40.1	2614 [3137]
25.10.19	10:05	23.3	23.3	6.0 L	5.21	0.49	1740	44	-	20.1	60.2	3924 [4709]
	10:05	-	23.3	6.0 L	5.09	1.03	1740	44	-	-	60.2	3924 [4709]
	10:30	0.33	23.6	6.3 L	5.58	1.43	1800	46	-	-	60.2	3924 [4709]
	13:30	3	Rückflusskühler auf -25 °C (T_{int}) gestellt.									
	21:25	8	34.7	6.2 L	5.54	1.66	2832	55	-	19.4	79.6	5190 [6228]
	21:40	0.25	35	5.83	5.35	1.98 L	2850	55	-	-	79.6	5190 [6228]
26.10.19	10:20	13	48	6.0 L	5.31	1.69	4290	70	-	14.9	94.61	6166 [7399]
	10:20	-	48	6.1 L	5.30	1.98	4329	70	-	-	94.61	6166 [7399]
	11:36	1.25	49	6.17	5.36	2.20 L	4434	72	-	-	94.61	6166 [7399]
	17:40	6	55	6.09	5.39	2.10 L	5208	63	-	29.97	124.58	8118 [9742]
	17:40	-	55	5.98	5.25	2.20 L	5294	65	-	8.84	133.42	8694 [10433]
27.10.19	10:10	16.5	71.5	6.12 L	5.34	1.51	7160	82	23.0	-	133.42	8694 [10433]
	11:05	1	72.3	6.11 L	5.27	2.2 L	7265	82	-	-	133.42	8694 [10433]
	17:00	6	78	5.93	5.42	2.2 L	7997	92	20.5	-	133.42	8694 [10433]
	17:20	0.33	78.5	5.86	5.21	2.2 L	8035	92	-	-	133.42	8694 [10433]
28.10.19	16:15	23	101.5	6.02 L	5.41	1.90	9991	115	22.2	-	133.42	8694 [10433]
29.10.19	9:30	17.25	119	6.02 L	5.38	1.81	12638	145	37.8	-	133.42	8694 [10433]
	9:30	-	119	5.77	5.01	2.2 L	12657	145	-	-	133.42	8694 [10433]
	17:00	7.5	126.5	5.66	4.90	2.2 L	13472	154	23.0	-	133.42	8694 [10433]
30.10.19	11:55	19	145	6.02 L	5.29	0.76	14355	165	-	-	133.42	8694 [10433]
	13:45	2	147	6.04 L	5.26	0.78	14486	167	-	-	133.42	8694 [10433]

^a Temperatur Zelle: 0 °C, Temperatur Rückflusskühler: -30 °C. ^b Limitierender Parameter mit L markiert.

7 Einkristallstrukturanalysen

Tabelle 7.1: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)anilin (**2e**) und 3,4,5-Tris(pentafluorethyl)anilin (**2f**).

	2e	2f
Summenformel	C ₁₂ H ₄ F ₁₅ N	C ₁₂ H ₄ F ₁₅ N
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	447.16	447.16
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.27 × 0.16 × 1.0	0.411 × 0.208 × 0.17
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.044(3)	8.7165(8)
<i>b</i> [Å]	10.538(5)	9.3319(9)
<i>c</i> [Å]	26.371(10)	17.6227(17)
α [°]	92.70(2)	90
β [°]	91.889(14)	98.544(3)
γ [°]	96.90(3)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1389.0(11)	1417.5(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.138	2.095
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.269	0.263
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	872.0	872.0
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)	
Theta-Bereich [°]	1.547 bis 26.371	2.476 bis 26.771
Reflexe gemessen / unabhängig	13362 / 5653	18837 / 3006
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4474	4481
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5653 / 0 / 552	3006 / 0 / 261
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0602	0.0382
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.2003	0.0932
Goodness-of-fit ^{c)}	1.080	1.039
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.411 / -0.371	1.200 / -0.469

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(2e: $a = 0.1068$, $b = 3.7619$; **2f:** $a = 0.0394$, $b = 2.0550$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.2: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 4-Nitro-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2b**) und 2-Iod-4-nitro-6-pentafluorethylanilin (**2a**).

	2b	2a
Summenformel	C ₁₀ H ₄ F ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₄ F ₅ IN ₂ O ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	374.15	382.03
Messtemperatur [K]	100.00(10)	99.9(8)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.240 × 0.160 × 0.060	0.277 × 0.208 × 0.030
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	17.2413(4)	12.3579(5)
<i>b</i> [Å]	8.9444(3)	4.9566(2)
<i>c</i> [Å]	7.9869(2)	17.2966(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	93.025(3)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1231.68(6)	1058.00(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.018	2.398
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.220	3.095
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss'sche Integration)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	736.0	720
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	5.131 bis 77.232	2.358 bis 31.460
Reflexe gemessen / unabhängig	5225 / 1282	9178 / 9178
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1147	8434
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1282 / 0 / 119	9178 / 0 / 165
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0330	0.0783
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0995	0.1843
Goodness-of-fit ^{c)}	1.023	1.542
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.357 / -0.358	2.739 / -1.754

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(2b): $a = 0.0559$, $b = 0.7792$; **2a:** $a = 0.01204$, $b = 16.97300$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$;

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.3: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 1-(*tert*-Butoxy)-2,4,5-tris(pentafluorethyl)benzol (**2n**) und 2,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenol (**2o**).

	2n	2o
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ F ₁₅ O	C ₁₄ H ₇ F ₁₅ O ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	504.25	492.20
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.433 × 0.385 × 0.170	0.384 × 0.242 × 0.199
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.0687(10)	20.0483(13)
<i>b</i> [Å]	15.8925(13)	9.4153(6)
<i>c</i> [Å]	19.8097(18)	19.4417(19)
α [°]	90	90
β [°]	103.678(3)	114.938(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3691.8(5)	3327.7(4)
<i>Z</i>	8	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.814	1.965
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.216	0.241
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	2000.0	1936
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.807 bis 26.797	2.311 bis 26.070
Reflexe gemessen / unabhängig	48901 / 7854	22424 / 3291
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5616	2802
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7854 / 0 / 583	3291 / 0 / 292
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0400	0.0277
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1205	0.0644
Goodness-of-fit ^{c)}	0.992	1.041
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.381 / -0.237	0.382 / -0.256

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(**2n**: $a = 0.0592$, $b = 2.5286$; **2o**: $a = 0.0252$, $b = 3.3361$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.4: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von Triethylammonium-2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenolat (**2k**) und 2,6-Bis(pentafluorethyl)phenol (**2m**).

	2k	2m
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ F ₁₅ NO	C ₁₀ H ₄ F ₁₀ O
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	549.33	330.13
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.392 × 0.205 × 0.203	0.388 × 0.106 × 0.100
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.5289(9)	4.9272(5)
<i>b</i> [Å]	12.9757(10)	11.6146(12)
<i>c</i> [Å]	14.6160(13)	18.943(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2186.5(3)	1084.05(19)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.669	2.023
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.191	0.245
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	1104	648
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.099 bis 26.027	2.057 bis 26.696
Reflexe gemessen / unabhängig	13977 / 4290	4097 / 2235
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3797	1726
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4290 / 0 / 323	2235 / 0 / 195
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0302	0.0432
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0642	0.0883
Goodness-of-fit ^{c)}	1.028	1.066
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.185 / -0.193	0.251 / -0.260

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(**2k**: $a = 0.0279$, $b = 0.2834$; **2m**: $a = 0.0346$, $b = 0.0395$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.5: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)formamid (**2q**) und *N*-(4-Amino-3,5-bis(pentafluorethyl)phenyl)acetamid (**2g**).

	2q	2g
Summenformel	C ₁₁ H ₆ F ₁₀ N ₂ O	C ₁₂ H ₈ F ₁₀ N ₂ O
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	372.18	386.20
Messtemperatur [K]	100(2)	100.00(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.186 × 0.129 × 0.081	0.273 × 0.088 × 0.057
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16.3692(2)	4.9760(2)
<i>b</i> [Å]	4.93440(1)	11.8134(3)
<i>c</i> [Å]	17.1096(2)	11.9554(2)
α [°]	90	83.373(2)
β [°]	115.0260(10)	78.849(2)
γ [°]	90	83.544(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1252.23(2)	681.97(3)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.974	1.881
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.116	1.969
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	736	384
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	3.133 bis 78.121	3.783 bis 78.315
Reflexe gemessen / unabhängig	35767 / 2674	20395 / 2917
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2506	2628
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2674 / 0 / 229	2917 / 0 / 240
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0324	0.0309
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1183	0.0883
Goodness-of-fit ^{c)}	1.078	1.059
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.308 / -0.289	0.328 / -0.211

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(**2q**: $a = 0.0550$, $b = 0.4725$; **2g**: $a = 0.0484$, $b = 0.2413$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.6: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 2,6-Bis(pentafluorethyl)-1,4-phenylendiamin (**2p**) und *N*-(4-Amino-3,5-diodphenyl)acetamid (**1m**).

	2p	1m
Summenformel	C ₁₀ H ₆ F ₁₀ N ₂	C ₈ H ₈ I ₂ N ₂ O
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	344.17	401.96
Messtemperatur [K]	100(2)	100.00(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.234 × 0.198 × 0.143	0.371 × 0.098 × 0.075
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	29.77140(10)	22.8573(5)
<i>b</i> [Å]	8.07380(10)	9.8879(2)
<i>c</i> [Å]	10.01780(10)	4.52210(10)
α [°]	90	90
β [°]	93.6360(1)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2403.11(4)	1022.04(4)
<i>Z</i>	8	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.903	2.612
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.074	6.117
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	1360	736
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.975 bis 74.497	2.244 bis 35.372
Reflexe gemessen / unabhängig	70519 / 4906	10225 / 4314
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4667	4151
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4906 / 0 / 429	4314 / 0 / 128
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0273	0.0212
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0692	0.0481
Goodness-of-fit ^{c)}	1.038	1.076
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.336 / -0.278	0.730 / -0.769

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(2p): $a = 0.0320$, $b = 1.1991$; **1m:** $a = 0.0218$, $b = 0.2732$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$;

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.7: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 2,4,6-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (**3a**) und 3,4,5-Tris(pentafluorethyl)phenyldiazonium-tetrafluoroborat (**3b**).

	3a	3b
Summenformel	C ₁₂ H ₂ BF ₁₉ N ₂	C ₁₂ H ₂ BF ₁₉ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	545.97	545.97
Messtemperatur [K]	100(2)	99.99(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.368 × 0.349 × 0.070	0.210 × 0.110 × 0.030
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.8330(12)	6.0876(2)
<i>b</i> [Å]	21.3307(17)	10.0511(3)
<i>c</i> [Å]	14.2515(14)	28.3974(9)
α [°]	90	90
β [°]	91.009(3)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3596.6(6)	1737.55(9)
<i>Z</i>	8	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.017	2.087
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.259	0.268
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	numerisch (Gauss'sche Integration)
<i>F</i> (000) [e]	2112	1056
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II, MoK α (0.71073 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.719 bis 26.747	2.149 bis 31.810
Reflexe gemessen / unabhängig	19600 / 7585	26483 / 5030
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4481	4233
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7585 / 0 / 629	5030 / 0 / 400
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0473	0.0305
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1021	0.0661
Goodness-of-fit ^{c)}	0.973	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.315 / -0.406	0.311 / -0.210

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(3a: $a = 0.0383$; **3b:** $a = 0.0334$, $b = 0.1735$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.8: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 2,6-Bis(pentafluorethyl)anilin-4-diazonium-tetrafluorborat (**3c**) und 4-Hydroxy-2,4,6-tris(pentafluorethyl)cyclohexa-2,5-dien-1-on (**2s**).

	3c	2s
Summenformel	C ₁₀ H ₄ BF ₁₄ N ₃	C ₁₂ H ₃ F ₁₅ O ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	442.97	464.14
Messtemperatur [K]	99.9(7)	99.99(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.410 × 0.110 × 0.110	0.340 × 0.260 × 0.150
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.55850(10)	10.25950(10)
<i>b</i> [Å]	16.5789(3)	15.56540(10)
<i>c</i> [Å]	16.4461(3)	10.3253(2)
α [°]	90	90
β [°]	91.975(2)	118.960(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1514.67(5)	1442.70(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.943	2.137
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.227	2.539
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss'sche Integration)	numerisch (Gauss'sche Integration)
<i>F</i> (000) [e]	864	904
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	3.787 bis 77.134	5.662 bis 77.583
Reflexe gemessen / unabhängig	26412 / 3185	21625 / 3034
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2936	2929
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3185 / 1110 / 469	3034 / 0 / 274
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0403	0.0297
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1006	0.0757
Goodness-of-fit ^{c)}	1.093	1.076
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.218 / -0.245	0.395 / -0.275

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(3c: $a = 0.0422$, $b = 1.1678$; **2s:** $a = 0.0347$, $b = 0.9856$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.9: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 4-Bpin-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin (**2u**) und 4-Bpin-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin Bis(pinacol)diboran (**2u**·B₂pin₂).

	2u	2u ·B ₂ pin ₂
Summenformel	C ₁₆ H ₁₆ BF ₁₀ NO ₂	C ₂₂ H ₂₈ B ₂ F ₁₀ NO ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	455.11	582.07
Messtemperatur [K]	100.00(10)	99.9(7)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.110 × 0.080 × 0.030	0.200 × 0.090 × 0.030
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Iba</i> 2	<i>P</i> ⁻ 1
<i>a</i> [Å]	10.8284(2)	10.7706(2)
<i>b</i> [Å]	10.8838(3)	12.0648(2)
<i>c</i> [Å]	31.6169(7)	12.9360(2)
α [°]	90	112.092(2)
β [°]	90	95.8360(10)
γ [°]	90	115.393(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3726.18(15)	1335.84(5)
<i>Z</i>	8	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.623	1.447
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.557	1.265
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss'sche Integration)	numerisch (Gauss'sche Integration)
<i>F</i> (000) [e]	1840	598
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	2.795 bis 77.859	3.885 bis 77.553
Reflexe gemessen / unabhängig	36197 / 3941	35020 / 5673
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3890	5010
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3941 / 895 / 449	5673 / 0 / 376
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0743	0.0360
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1660	0.0979
Goodness-of-fit ^{c)}	1.117	1.062
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.510 / -0.459	0.458 / -0.203

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$

(**2u**: $a = 0.0146$, $b = 42.2445$; **2u**·B₂pin₂: $a = 0.0463$, $b = 0.4213$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.10: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 4-Bpin-2,6-bis(pentafluorethyl)anilin Borsäurepinacolester (**2u**-pinBOH) und Trifluormethyl)methylsulfon (**5c**).

	2u -pinBOH	5c
Summenformel	C ₂₂ H ₂₉ B ₂ F ₁₀ NO ₅	C ₂ H ₃ F ₃ O ₂ S
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	599.08	148.10
Messtemperatur [K]	100.00(10)	99.9(4)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.154 × 0.062 × 0.050	0.680 × 0.350 × 0.200
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.07260(10)	5.1583(2)
<i>b</i> [Å]	11.6948(2)	5.3120(2)
<i>c</i> [Å]	12.3230(2)	11.1753(4)
α [°]	61.824(2)	97.170(3)
β [°]	88.9320(10)	93.601(4)
γ [°]	77.0250(10)	117.580(5)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1363.61(4)	266.75(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.459	1.844
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.284	5.439
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss'sche Integration)	numerisch (Gauss'sche Integration)
<i>F</i> (000) [e]	616	148
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	4.091 bis 77.575	4.025 bis 78.033
Reflexe gemessen / unabhängig	35368 / 5776	5511 / 1134
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5327	1068
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5776 / 0 / 379	1134 / 0 / 74
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0300	0.0604
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0787	0.1730
Goodness-of-fit ^{c)}	1.030	1.085
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.316 / -0.245	1.290 / -0.833

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$
(2u-pinBOH: $a = 0.0390$, $b = 0.4415$; **5c**: $a = 0.1339$, $b = 0.1246$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

Tabelle 7.11: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von Bistriflylmethan (**5e**) und Trimethylsulfonium-tris(triflylmethanid) [**Me₃S**]**5f**.

	5e	[Me₃S] 5f
Summenformel	C ₃ H ₂ F ₆ O ₄ S ₂	C ₇ H ₉ F ₉ O ₆ S ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	280.17	488.38
Messtemperatur [K]	99.99(11)	99.99(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.592 × 0.567 × 0.196	0.680 × 0.350 × 0.200
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	5.4069(2)	8.80180(10)
<i>b</i> [Å]	9.2082(3)	10.96580(10)
<i>c</i> [Å]	9.2266(3)	16.91360(10)
α [°]	90	90
β [°]	106.306(4)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	440.89(3)	1632.48(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.110	1.987
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.539	6.572
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss'sche Integration)	numerisch (Gauss'sche Integration)
<i>F</i> (000) [e]	276	976
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, CuK α (1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	4.994 bis 77.566	4.806 bis 77.098
Reflexe gemessen / unabhängig	6153 / 1856	106974 / 3454
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1849	3451
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1856 / 1 / 136	3454 / 0 / 239
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0337	0.0222
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0876	0.0604
Goodness-of-fit ^{c)}	1.105	1.085
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.431 / -0.421	0.286 / -0.260

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + bP]^{-1}$

(**5e**: $a = 0.0672$, $b = 0.0780$; [**Me₃S**]**5f**: $a = 0.0401$, $b = 0.4968$; $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$);

^{c)} Goodness-of-fit $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

8 Literaturverzeichnis

- [1] K. Reichenbacher, H. I. Suss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22–30.
- [2] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.
- [3] H. Moissan, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *102*, 1543.
- [4] H. Moissan, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *103*, 256.
- [5] H. Moissan, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, *125*, 505.
- [6] H. Moissan, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *103*, 202.
- [7] A. Tressaud, in *Fluorine*, Vol. 5, Elsevier, **2019**, pp. 1–75.
- [8] J. Fried, E. F. Sabo, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1455–1456.
- [9] J. Fried, E. F. Sabo, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2273–2274.
- [10] J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432–2506.
- [11] P. Jeschke, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 570–589.
- [12] Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Aceña, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422–518.
- [13] M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633–10640.
- [14] S. Caron, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 470–480.
- [15] A. Tressaud, in *Fluorine*, Vol. 5, Elsevier, **2019**, pp. 77–150.
- [16] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 608–623.
- [17] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *177*, 46–54.
- [18] S. Pan, Y. Wang, K. R. Poepfelmeier, in *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*, Elsevier, Boston, **2016**, pp. 311–354.
- [19] H. L. Yale, *J. Med. Chem.* **1959**, *1*, 121–133.
- [20] F. Swarts, *Bull. Acad. R. Belg.* **1892**, *24*, 309.
- [21] O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475–4521.
- [22] J. L. Howell, B. J. Muzzi, N. L. Rider, E. M. Aly, M. K. Abouelmagd, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *72*, 61–68.
- [23] A. Lishchynskiy, P. Novák, V. V. Grushin, in *C-1 Building Blocks in Organic Synthesis 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**.
- [24] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470–477.
- [25] H. C. Clark, J. H. Tsai, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 515–517.
- [26] V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5921–5940.
- [27] J.-A. Ma, D. Cahard, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 975–996.
- [28] L. M. Yagupol'skii, N. V. Kondratenko, G. N. Timofeeva, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, *20*, 103–106.
- [29] T. Umemoto, S. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2156–2164.
- [30] J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650–682.
- [31] P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2579–2586.
- [32] M. A. McClinton, D. A. McClinton, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6555–6666.
- [33] P. Beier, M. Zibinsky, G. K. S. Prakash, in *Organic Reactions*, **2016**, pp. 1–492.
- [34] E. J. Cho, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 47–63.
- [35] S. Barata-Vallejo, M. V. Cooke, A. Postigo, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7287–7307.
- [36] Y. Wang, J. Wang, G.-X. Li, G. He, G. Chen, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1442–1445.
- [37] W. R. Dolbier, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557–1584.
- [38] B. R. Langlois, T. Billard, J.-C. Mulatier, C. Yezeguelian, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 851–856.

- [39] X. Liu, C. Xu, M. Wang, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 683–730.
- [40] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2195–2198.
- [41] B. t. Folléas, I. Marek, J.-F. Normant, L. Saint-Jalmes, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 275–283.
- [42] A. Zanardi, M. A. Novikov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20901–20913.
- [43] P. Novak, A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 7767–7770.
- [44] H. Liu, J. Wu, Y. Jin, X. Leng, Q. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14367–14378.
- [45] A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12584–12587.
- [46] L. I. Panferova, F. M. Miloserdov, A. Lishchynskiy, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5218–5222.
- [47] R. S. Wirthensohn, Julius-Maximilian Universität Würzburg **2016**.
- [48] A. Kütt, F. Werner, I. Kaljurand, I. Leito, I. A. Koppel, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 932–936.
- [49] A. Kütt, V. Movchun, T. Rodima, T. Dansauer, E. B. Rusanov, I. Leito, I. Kaljurand, J. Koppel, V. Pihl, I. Koppel, G. Ovsjannikov, L. Toom, M. Mishima, M. Medebielle, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, I. A. Koppel, A. A. Kolomeitsev, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2607–2620.
- [50] J. Iskra, S. Stavber, M. Zupan, *Synthesis* **2004**, *2004*, 1869–1873.
- [51] M. Olaru, J. Beckmann, C. I. Raț, *Organometallics* **2014**, *33*, 3012–3020.
- [52] M. A. Rahman, F. Shito, T. Kitamura, *Synthesis* **2010**, *2010*, 27–29.
- [53] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051–3053.
- [54] R. D. C. Gallo, I. M. Ferreira, G. A. Casagrande, L. Pizzuti, D. Oliveira-Silva, C. Raminelli, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5372–5375.
- [55] B. V. Moreira, A. C. A. Muraca, C. Raminelli, *Synthesis* **2017**, *49*, 1093–1102.
- [56] B. Wang, X.-L. Lv, D. Feng, L.-H. Xie, J. Zhang, M. Li, Y. Xie, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6204–6216.
- [57] D. Trawny, V. Kunz, H.-U. Reissig, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6295–6302.
- [58] N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 195–202.
- [59] R. B. Sandin, W. V. Drake, F. Leger, *Organic Syntheses* **1932**, *12*, 28.
- [60] O. A. Tomashenko, E. C. Escudero-Adán, M. M. Belmonte, V. V. Grushin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7655–7659.
- [61] R. van der Weegen, A. J. P. Teunissen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3773–3783.
- [62] M. Müri, K. C. Schuermann, L. De Cola, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2562–2575.
- [63] L. Kalb, F. Schweizer, H. Zellner, E. Berthold, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 1860–1870.
- [64] K.-Y. Lee, J.-M. Kim, J.-N. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 1359–1360.
- [65] I. U. Würzburg, *Praktikum Anorganische Chemie 1*, Würzburg, **2009**.
- [66] T. Wang, M. Hoffmann, A. Dreuw, E. Hasagić, C. Hu, P. M. Stein, S. Witzel, H. Shi, Y. Yang, M. Rudolph, F. Stuck, F. Rominger, M. Kerscher, P. Comba, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2783–2795.
- [67] W. R. Dolbier, *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2016**.
- [68] G. W. Gribble, D. J. Keavy, E. R. Olson, I. D. Rae, A. Staffa, T. E. Herr, M. B. Ferraro, R. H. Contreras, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 422–432.
- [69] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 640–643.
- [70] W. Dilthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 2004–2007.
- [71] J.-F. Durand, L.-W. Hsun, *C. R. Acad. Sci.* **1930**, *191*, 1460–1463.
- [72] K. Harada, H. Hart, C. J. Frank Du, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5524–5528.
- [73] I. Collins, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2337–2341.
- [74] T. Cohen, I. Cristea, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3649–3651.
- [75] T. Cohen, I. Cristea, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 748–753.
- [76] A. M. Zawisza, J. Muzart, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6738–6742.
- [77] A. I. Konovalov, A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13410–13425.

- [78] S. Takagishi, M. Schlosser, *Synlett* **1991**, 1991, 119–121.
- [79] R. Anilkumar, D. J. Burton, *J. Fluor. Chem.* **2005**, 126, 1174–1184.
- [80] R. Betz, *Open Chem.* **2018**, 16, 745–756.
- [81] M. Sheng, D. Frurip, D. Gorman, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **2015**, 38, 114–118.
- [82] J. D. Firth, I. J. S. Fairlamb, *Org. Lett.* **2020**, 22, 70577059.
- [83] P. O'Leary, C. A. Ramsden, in *Science of Synthesis: Houben–Weyl Methods of Molecular Transformations, Vol. 31b*, 1st Edition ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**.
- [84] G. M. Brooke, E. J. Forbes, R. D. Richardson, M. Stacey, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2088–2094.
- [85] D. Kosynkin, T. Michael Bockman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2003–2012.
- [86] T. Umemoto, S. Furukawa, O. Miyano, S.-i. Nakayama, *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1985**, 1985, 2146–2154.
- [87] C. Schotten, S. K. Leprevost, L. M. Yong, C. E. Hughes, K. D. M. Harris, D. L. Browne, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 2336–2341.
- [88] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- [89] D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933–2936.
- [90] D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937–2940.
- [91] P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941–2944.
- [92] J. Yu, L. Zhang, G. Yan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2625–2628.
- [93] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7082–7098.
- [94] S. Würtemberger-Pietsch, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2016**.
- [95] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 785–789.
- [96] C. Zhu, M. Yamane, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4560–4563.
- [97] A. Bafana, S. S. Devi, T. Chakrabarti, *Environ. Rev.* **2011**, 19, 350–371.
- [98] P. M. Blanchard, A. Gilbert, G. R. Mitchell, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1015–1018.
- [99] V. P. Manea, K. J. Wilson, J. R. Cable, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2033–2039.
- [100] A. N. Pankratov, *J. Anal. Chem.* **2005**, 60, 130–136.
- [101] B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Gîrțu, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, 904, 14–20.
- [102] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 909–915.
- [103] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [104] R. Szpera, D. F. J. Moseley, L. B. Smith, A. J. Sterling, V. Gouverneur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14824–14848.
- [105] O. Jacobson, D. O. Kiesewetter, X. Chen, *Bioconjugate Chem.* **2015**, 26, 1–18.
- [106] A. F. Brooks, J. J. Topczewski, N. Ichiishi, M. S. Sanford, P. J. H. Scott, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4545–4553.
- [107] R. J. Lagow, J. L. Margrave, in *Prog. Inorg. Chem.*, **1979**, pp. 161–210.
- [108] R. Schwesinger, R. Link, P. Wenzl, S. Kossek, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 438–445.
- [109] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. A. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619–7625.
- [110] H. Sun, S. G. DiMagno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2050–2051.
- [111] A. Kornath, F. Neumann, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2894–2901.
- [112] B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11165–11166.
- [113] G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, *Synthesis* **1973**, 1973, 779–780.
- [114] F. G. Drakesmith, in *Organofluorine Chemistry: Techniques and Synthons*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**, pp. 197–242.

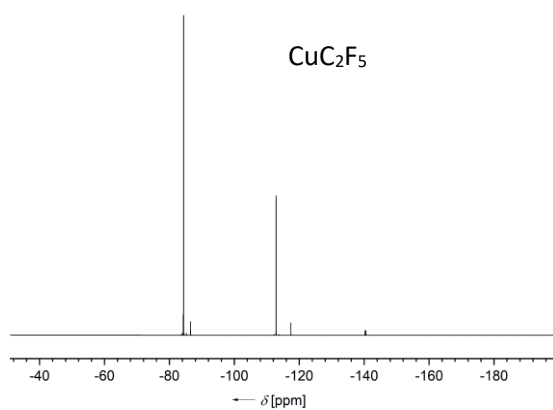
- [115] J. H. Simons, W. J. Harland, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 55.
- [116] J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 47.
- [117] J. H. Simons, H. T. Francis, J. A. Hogg, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 53.
- [118] J. H. Simons, W. H. Pearlson, T. J. Brice, W. A. Wilson, R. D. Dresdner, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 59.
- [119] J. H. Simons, R. D. Dresdner, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 64.
- [120] P. Sartori, N. Ignat'ev, S. Datsenko, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *75*, 157–161.
- [121] N. V. Ignat'ev, in *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds*, Elsevier, **2017**, pp. 71–123.
- [122] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, U. Heider, A. Kucheryna, S. von Ahsen, W. Habel, P. Sartori, H. Willner, *J. Fluor. Chem.* **2003**, *124*, 21–37.
- [123] M. Schmeisser, P. Sartori, *Chem. Ing. Tech.* **1964**, *36*, 9–14.
- [124] *Nachr. Chem. Techn.* **1964**, *12*, 179–179.
- [125] M. Finze, Privatmitteilung **2019**.
- [126] R. N. Haszeldine, C. J. Willis, unpublished results.
- [127] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 3*, Academic Press, **1961**, pp. 337–433.
- [128] L. A. Harmon, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2675–2678.
- [129] D. T. Sauer, J. N. M. Shreeve, *Chem. Commun.* **1970**, 1679–1680.
- [130] D. T. Sauer, J. n. M. Shreeve, *J. Fluor. Chem.* **1971**, *1*, 1–11.
- [131] D. T. Sauer, J. n. M. Shreeve, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 113–118.
- [132] H. Oberhammer, G. D. Knerr, J. n. M. Shreeve, *J. Mol. Struct.* **1982**, *82*, 143–146.
- [133] X.-H. Xu, K. Matsuzaki, N. Shibata, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 731–764.
- [134] L. V. Sokolenko, R. K. Orlova, A. A. Filatov, Y. L. Yagupolskii, E. Magnier, B. Pégot, P. Diter, *Molecules* **2019**, *24*, 1249–1261.
- [135] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2901–2910.
- [136] M. E. Defonsi Lestard, L. A. Ramos, M. E. Tuttolomondo, S. E. Ulic, A. Ben Altabef, *Spectrochim. Acta A* **2012**, *96*, 332–339.
- [137] M. E. Defonsi Lestard, L. A. Ramos, M. E. Tuttolomondo, S. E. Ulic, A. Ben Altabef, *Vib. Spectrosc* **2012**, *59*, 40–46.
- [138] N. R. Patel, R. L. Kirchmeier, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2537–2540.
- [139] D. V. Sevenard, A. A. Kolomeitsev, B. Hoge, E. Lork, G.-V. Röschenhaler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12366–12367.
- [140] <https://bit.ly/3leEKQ1>, aufgerufen am 14.03.2022, 13:11 Uhr.
- [141] P. Sartori, W. Habel, *J. Fluor. Chem.* **1980**, *16*, 265–276.
- [142] W. J. Harland, Dissertation, Pennsylvania State College **1944**.
- [143] F. J. Bockhoff, R. V. Petrella, E. L. Pace, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 799–804.
- [144] P. Sartori, N. Ignat'ev, *J. Fluor. Chem.* **1998**, *87*, 157–162.
- [145] W. E. Truce, G. H. Birum, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3594–3599.
- [146] A. Y. Il'chenko, in *Category 3, Compounds with Four and Three Carbon Heteroatom Bonds, Vol. 18* (Ed.: J. G. Knight), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [147] Q.-Y. Chen, G.-Y. Yang, S.-W. Wu, *J. Fluor. Chem.* **1991**, *55*, 291–298.
- [148] D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6181–6188.
- [149] J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1627–1635.
- [150] J. B. Hendrickson, K. W. Bair, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3875–3878.
- [151] T. Yamamoto, I. Watanabe, T. S. C. Co, JP2001039942A, **2001**.
- [152] R. J. Koshar, R. A. Mitsch, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3358–3363.
- [153] S. O. Nwaukwa, S. Lee, P. M. Keehn, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 309–329.
- [154] X. Creary, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2727–2729.
- [155] I. P. Gerothanassis, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2010**, *56*, 95–197.

- [156] J. C. Dyer, D. L. Harris, S. A. Evans, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3660–3664.
- [157] G. Barbarella, C. Chatgialloglu, S. Rossini, V. Tugnoll, *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 204–212.
- [158] J. Hoyle, J. S. Grossert, D. L. Hooper, S. Sotheeswaran, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1581–1584.
- [159] R. Musio, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 68*, Academic Press, **2009**, pp. 1–88.
- [160] D. Höfler, R. Goddard, J. B. Lingnau, N. Nöthling, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8326–8329.
- [161] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2135–2137.
- [162] F. J. Waller, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, D. Ramprasad, R. M. McKinnell, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Ducray, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2910–2913.
- [163] J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, B. H. Ward, J. P. Parakka, R. G. Daugherty, M. E. Kelly, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, L. K. Montgomery, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 524–534.
- [164] C. Schulz, J. Daniels, T. Bredow, J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1173–1177.
- [165] W. L. F. C. Armarego, C. L. L., *Purification of Laboratory chemicals, Vol. 5*, Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, **2003**.
- [166] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 489–505.
- [167] APEX2, APEX3 Bruker Nonius, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2003–2016**.
- [168] CrysAlisPRO 171.41.89a, Rigaku Oxford Diffraction, Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, England, **1995–2020**.
- [169] P. Coppens, W. C. Hamilton, *Acta Crystallographica Section A* **1970**, *26*, 71–83.
- [170] H. Flack, *Acta Crystallographica Section A* **1983**, *39*, 876–881.
- [171] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [172] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [173] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3–8.
- [174] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [175] A. Spek, *Acta Crystallographica Section D* **2009**, *65*, 148–155.
- [176] D. Kratzert, J. J. Holstein, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 933–938.
- [177] D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 928–934.
- [178] Diamond 4.6.5, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **1997–2021**.
- [179] R. N. Keller, H. D. Wrcoff, L. E. Marchi, in *Inorg. Synth.*, **1946**, pp. 1–4.

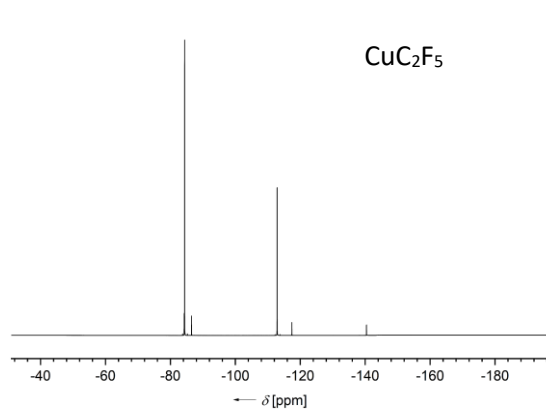
9 Appendix

9.1 NMR-Spektren der Startmaterialien

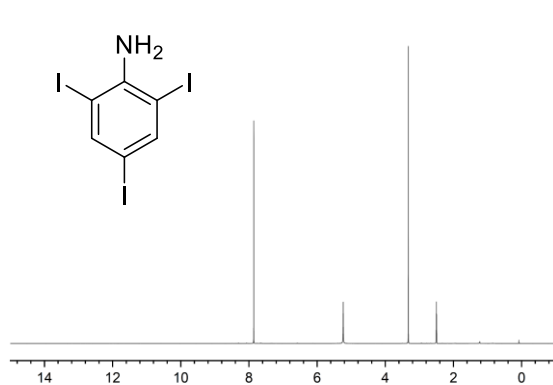
^{19}F -NMR-Spektrum neat



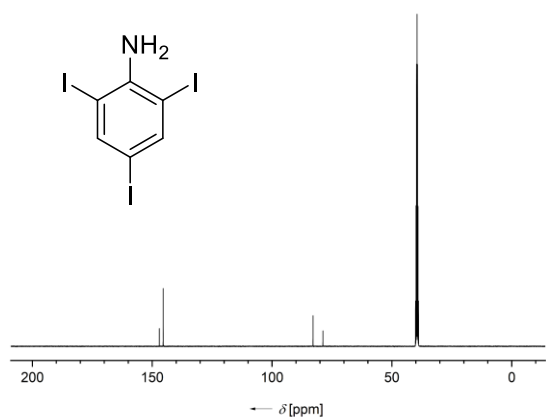
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neat



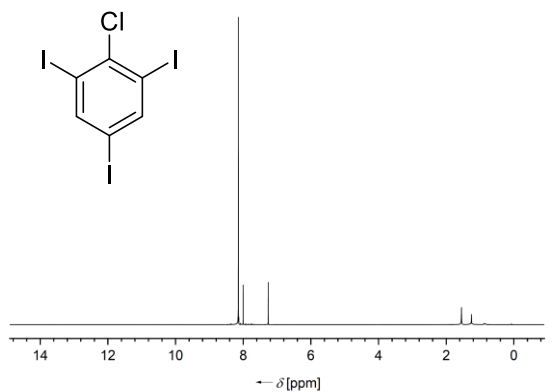
^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$



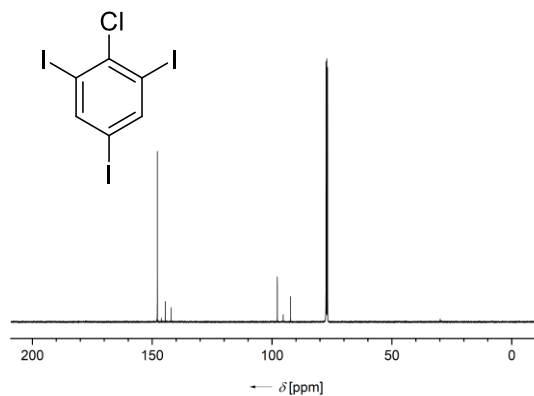
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$

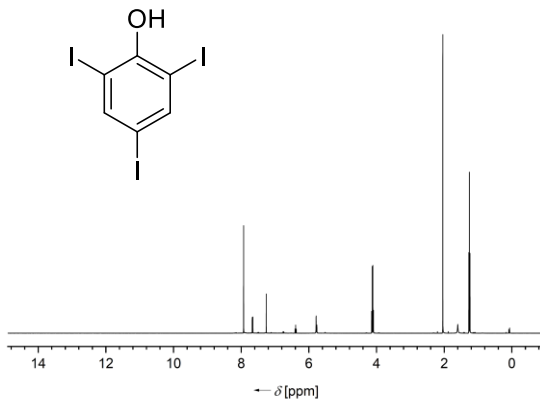
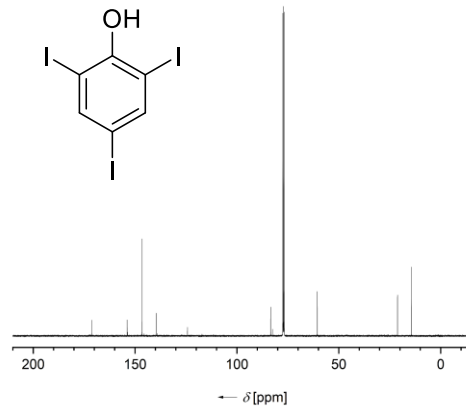
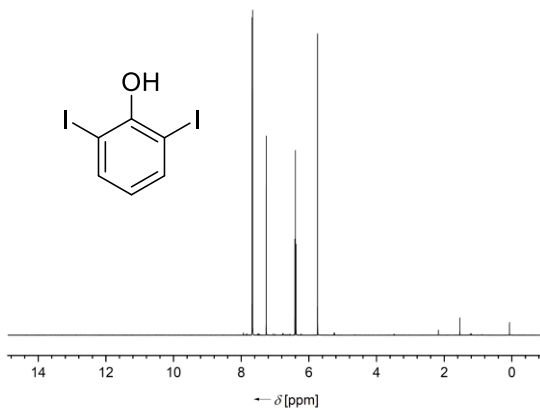
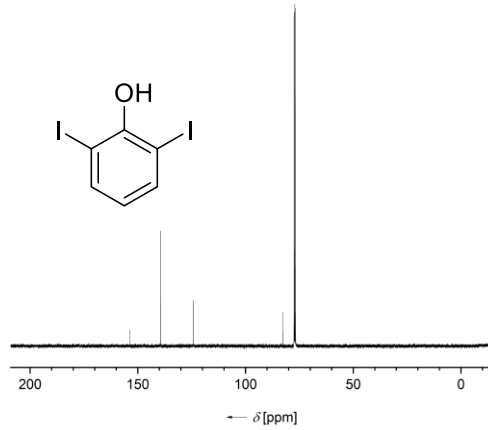
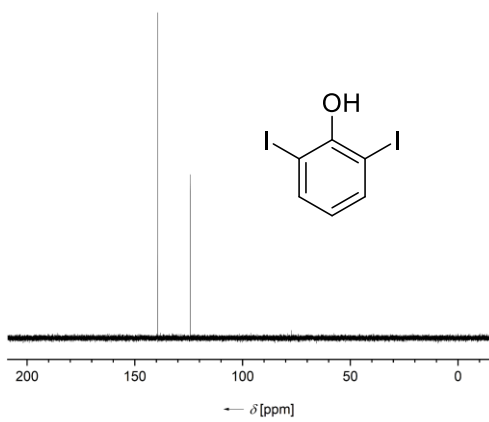
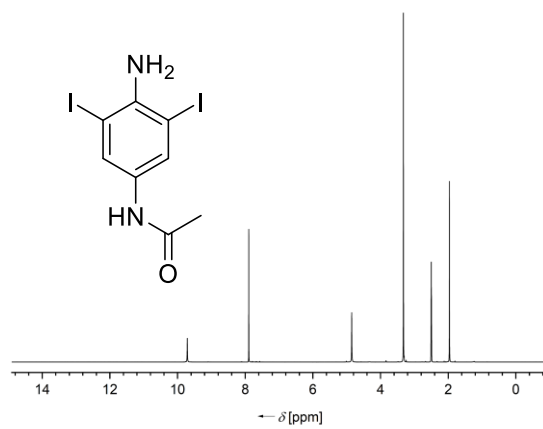


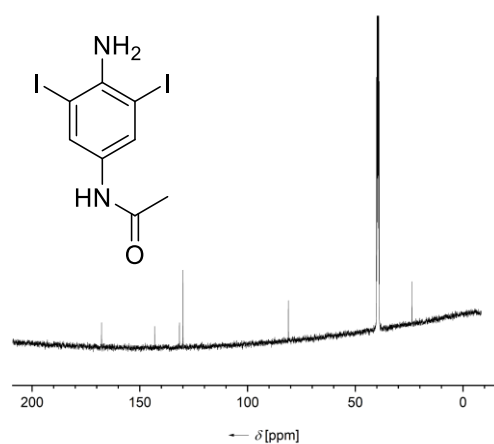
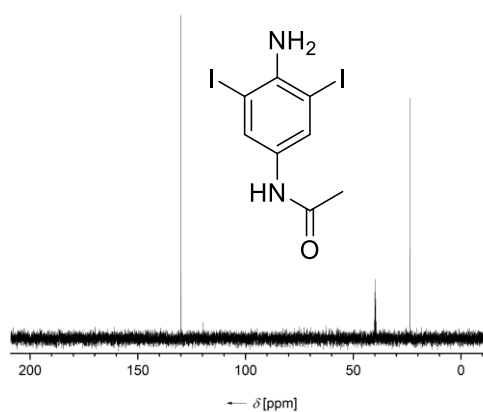
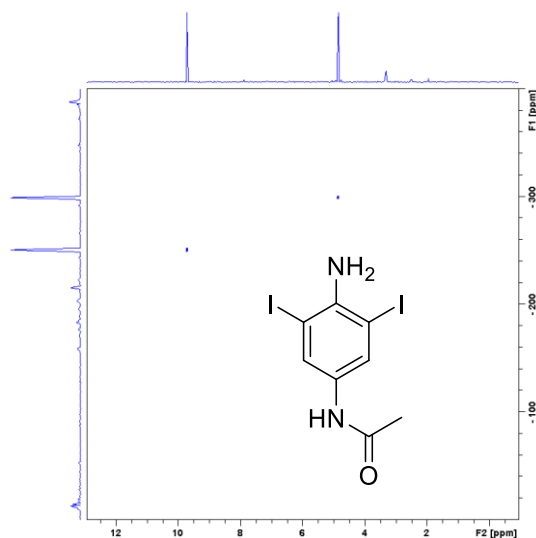
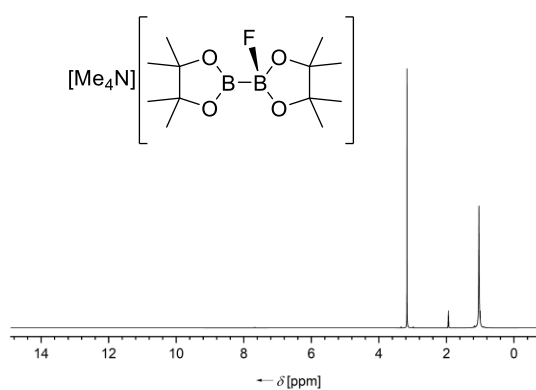
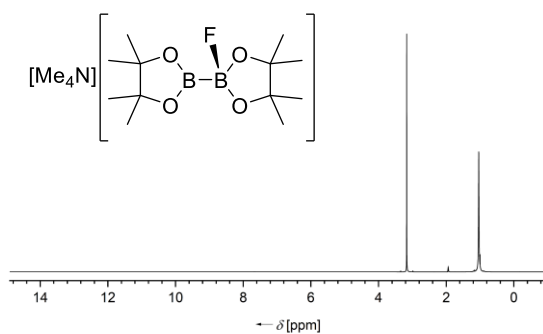
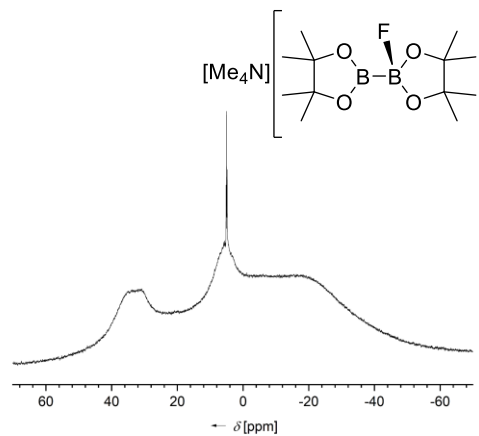
^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3

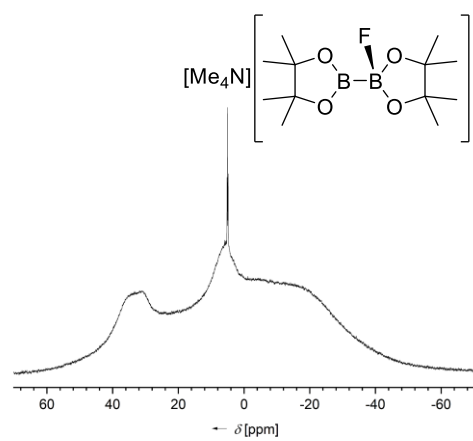
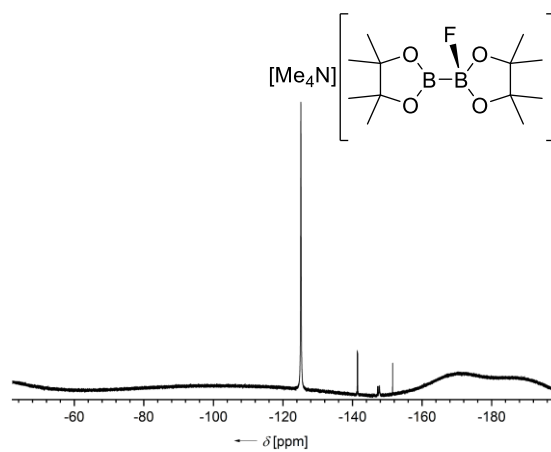
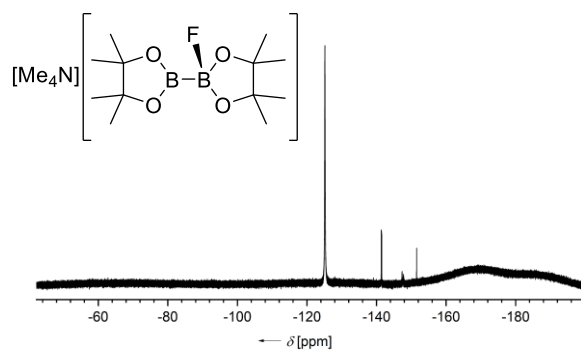


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3

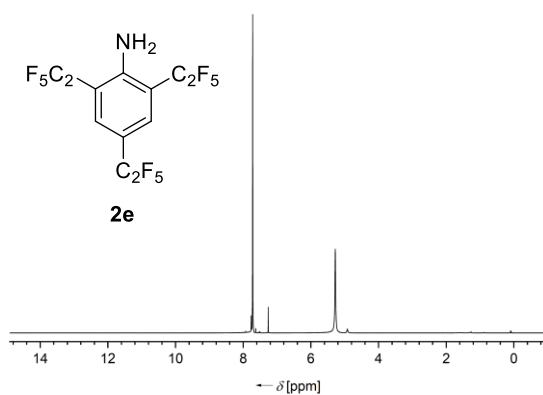
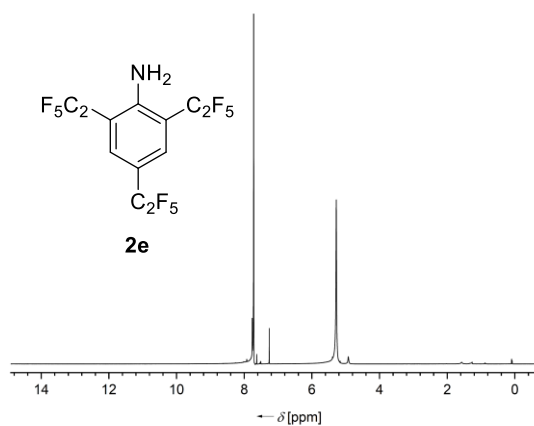
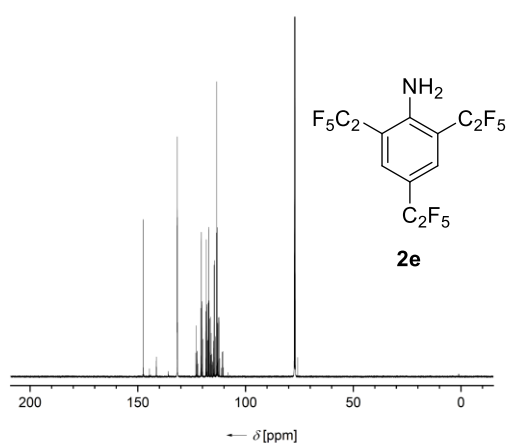
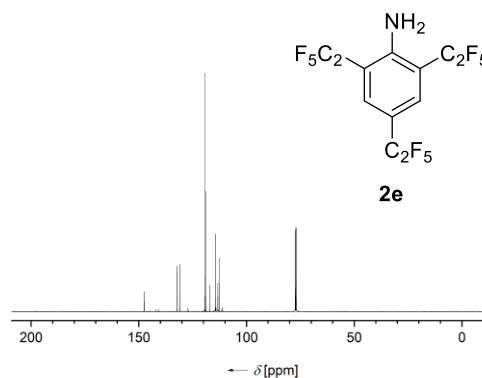
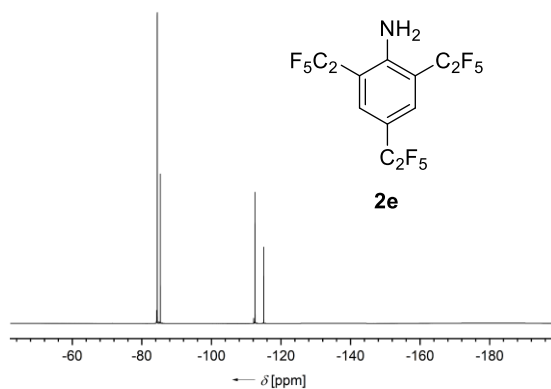
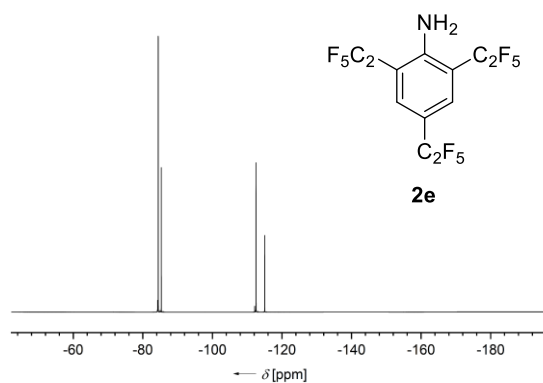


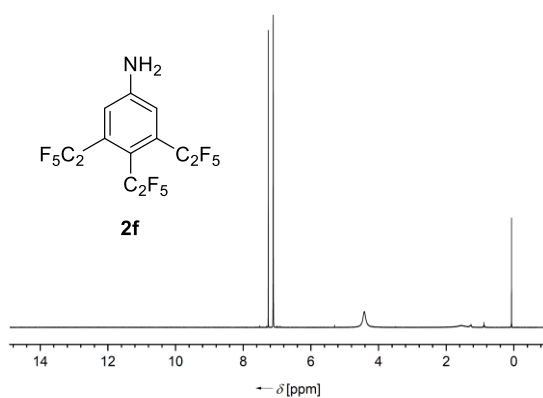
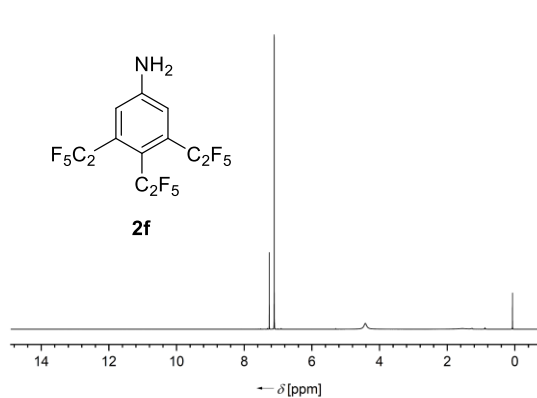
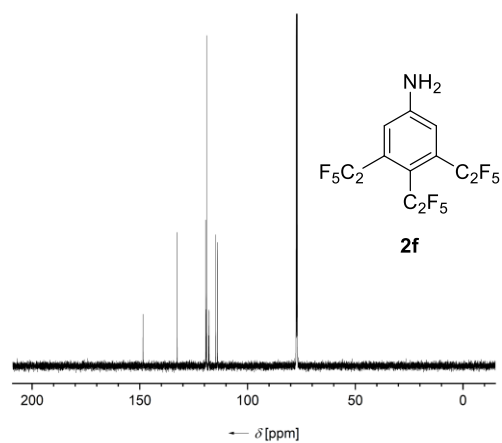
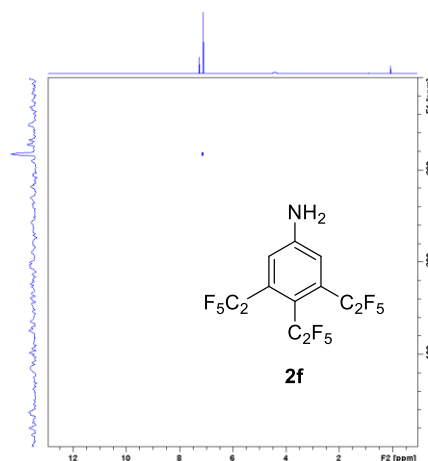
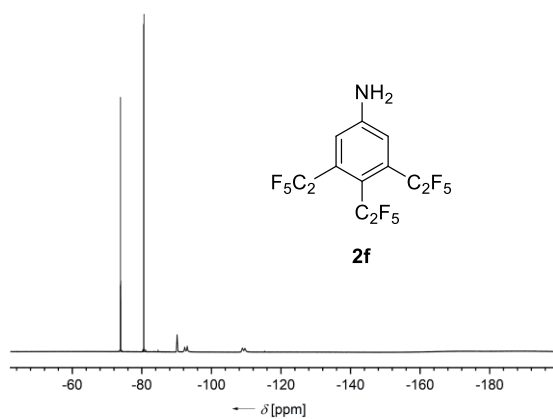
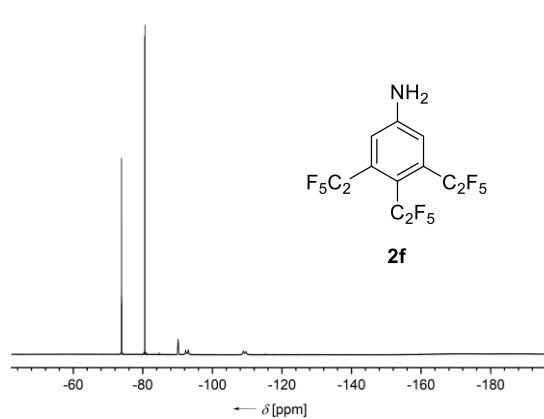
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C-DEPT135}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$ 

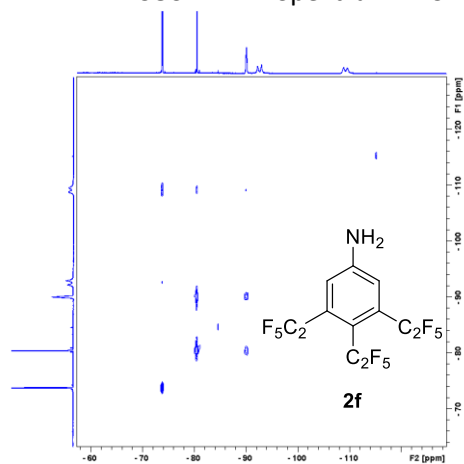
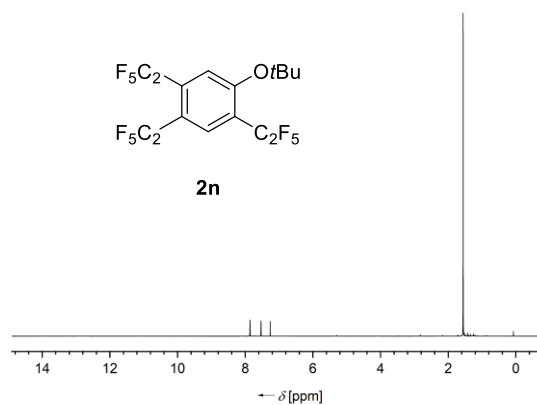
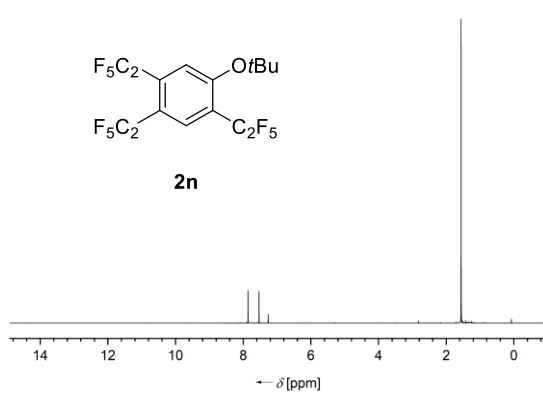
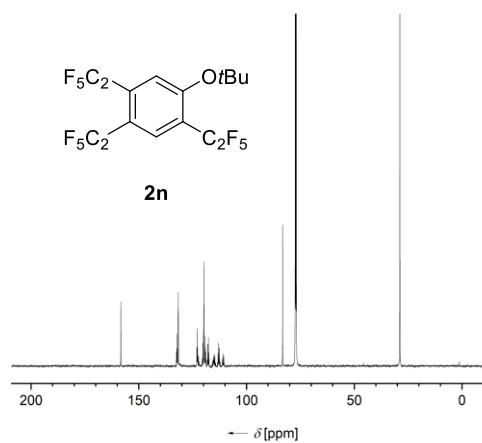
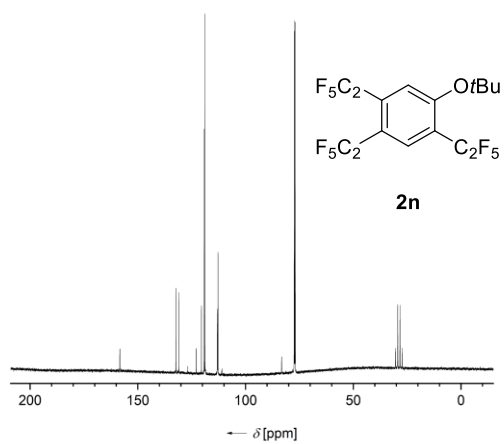
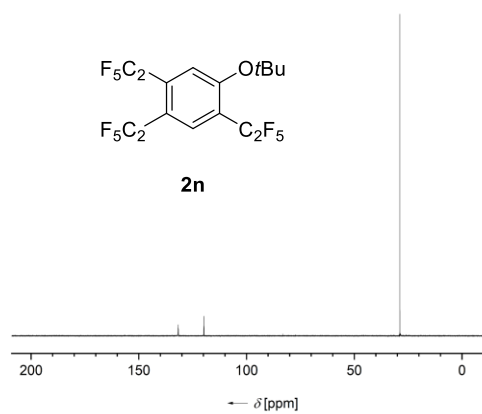
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  ^{13}C -DEPT135-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  ^{15}N - ^1H -HSQC-NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3CN 

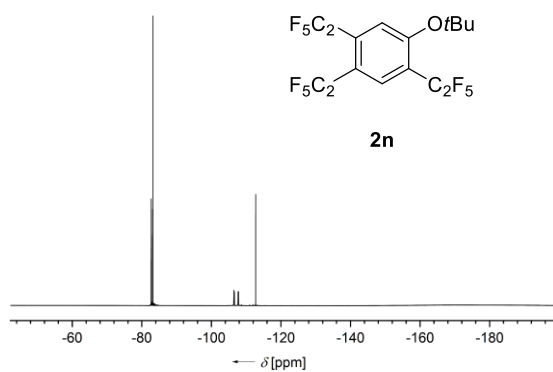
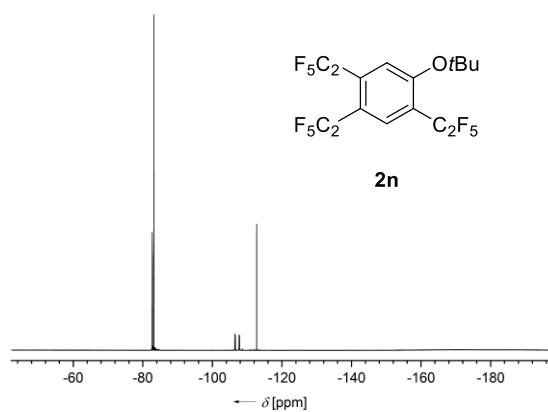
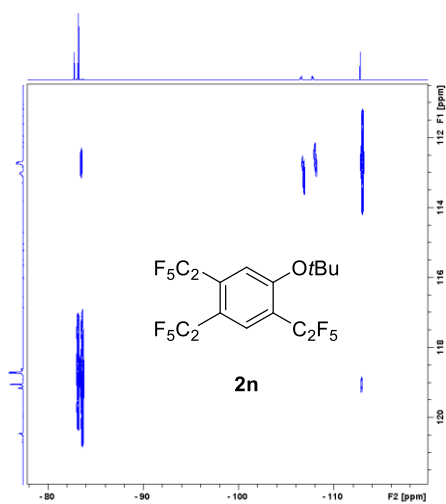
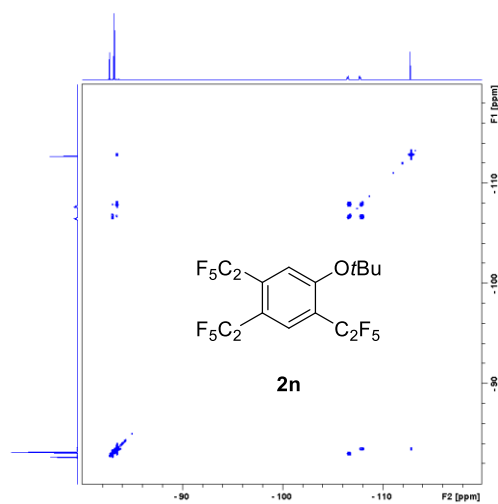
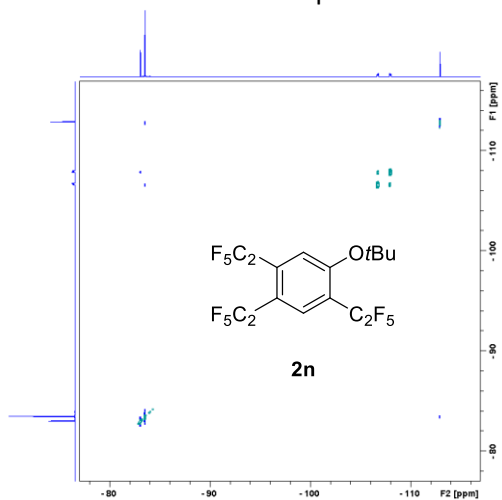
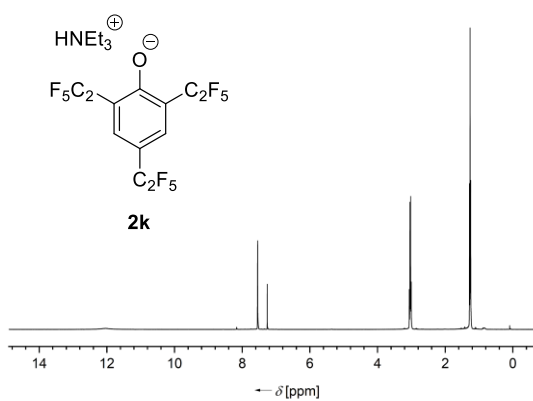
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN 

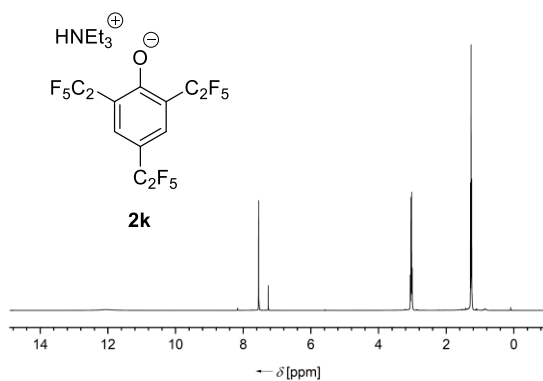
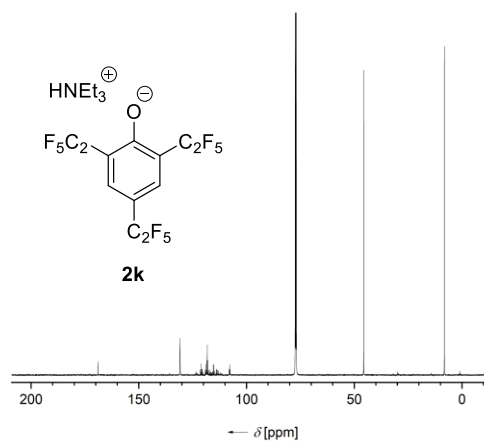
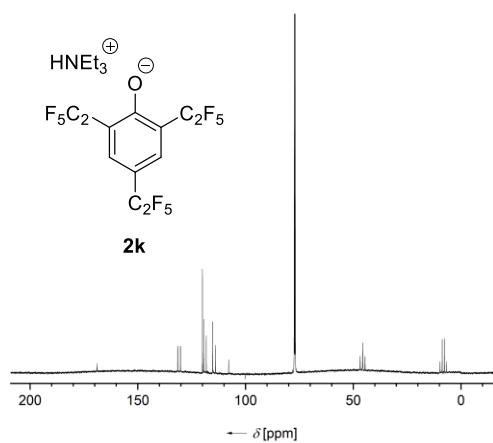
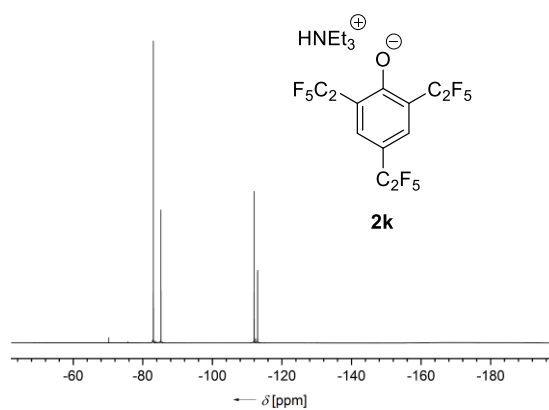
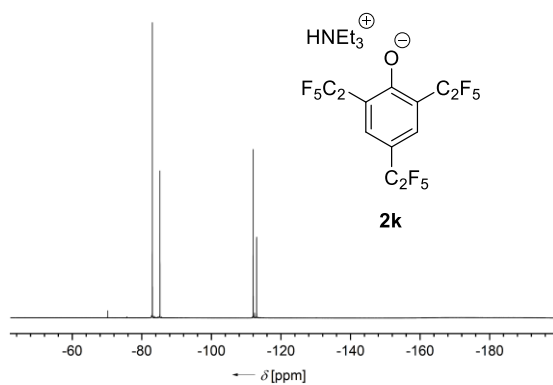
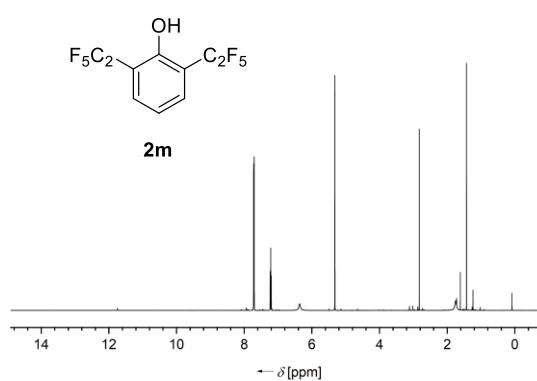
9.2 NMR-Spektren der pentafluorethylierten Aryl-Derivate

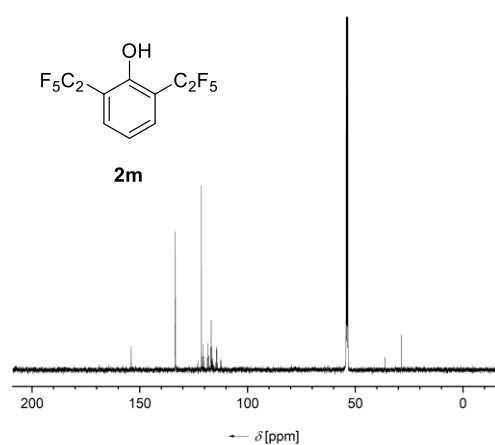
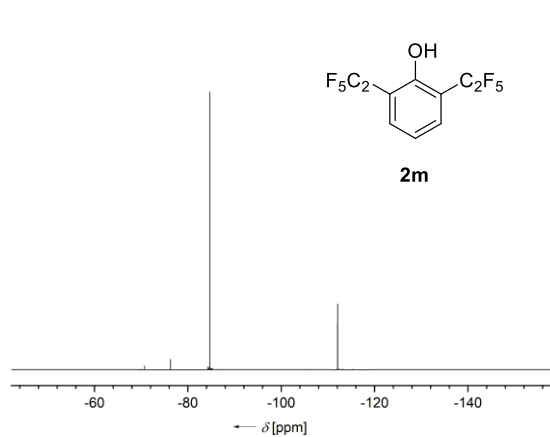
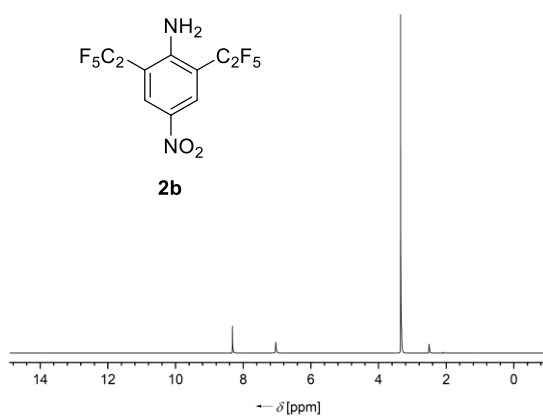
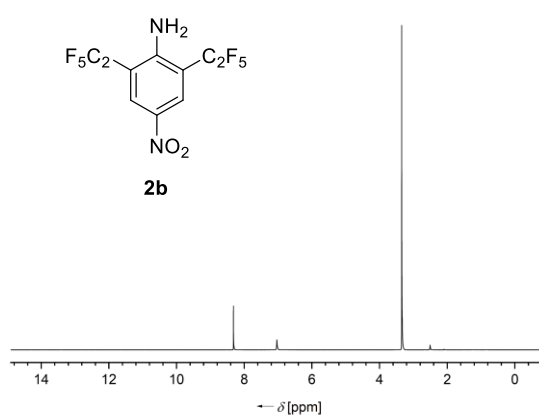
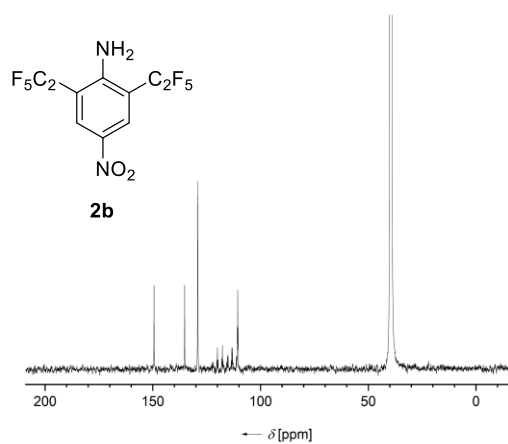
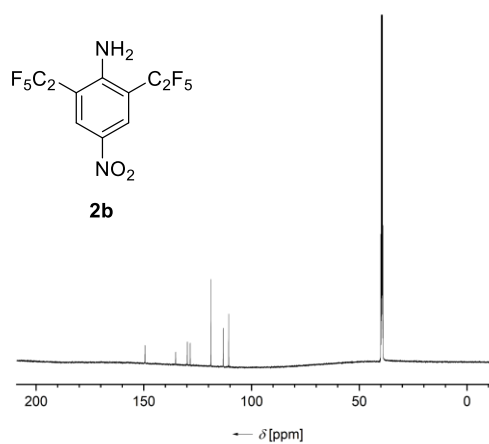
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

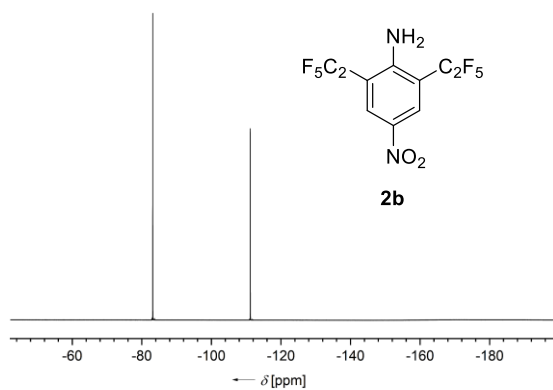
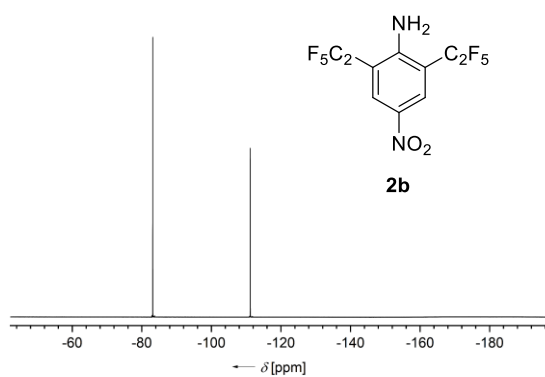
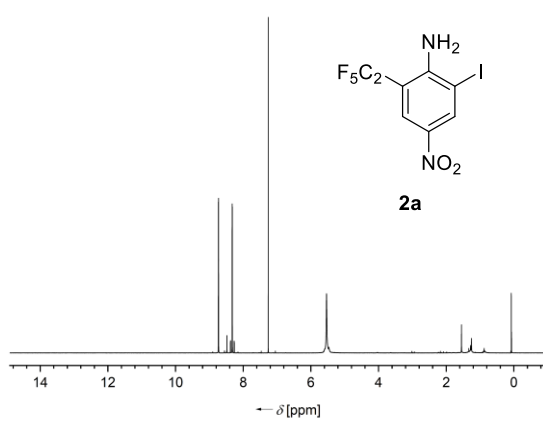
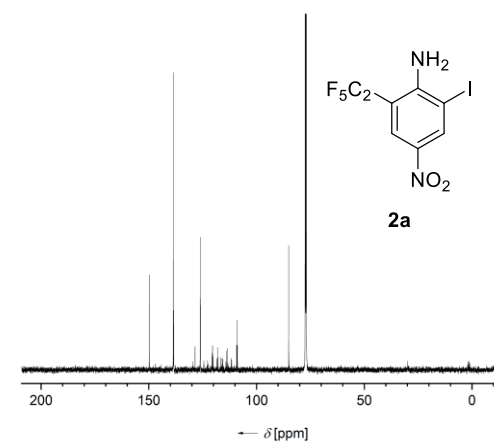
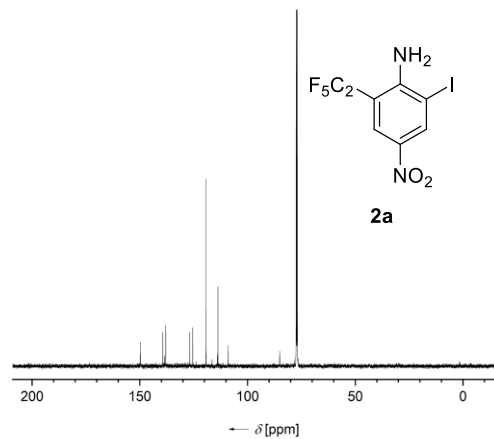
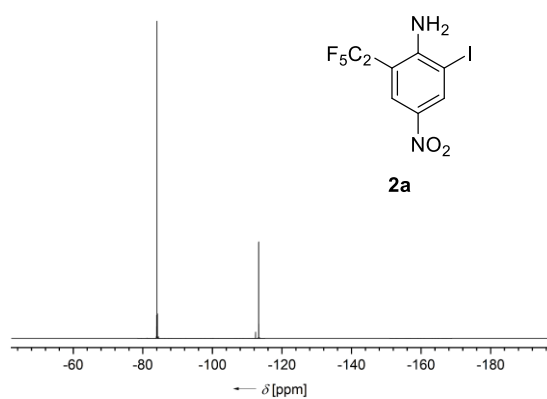
^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

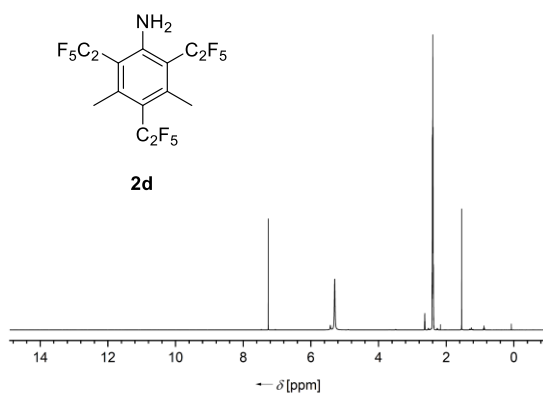
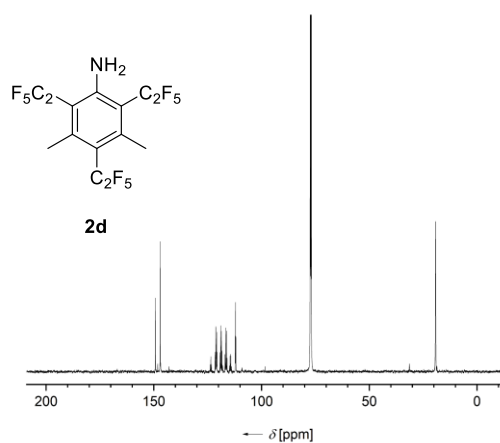
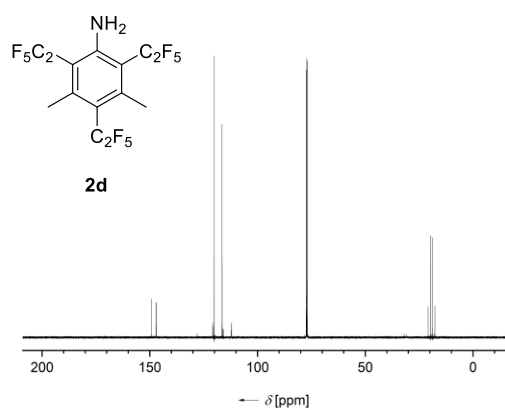
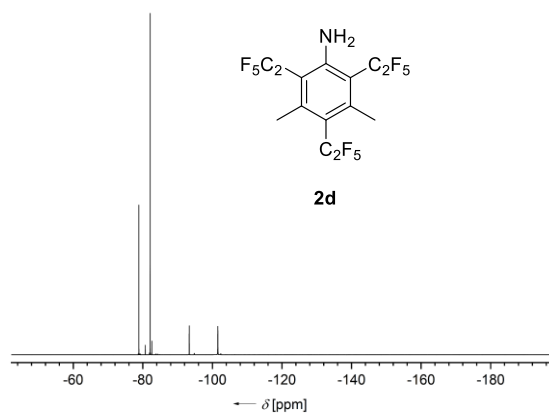
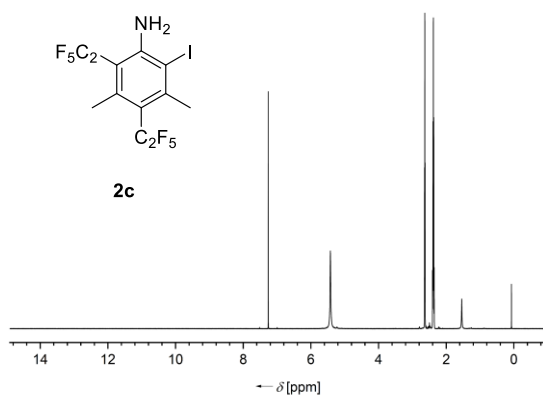
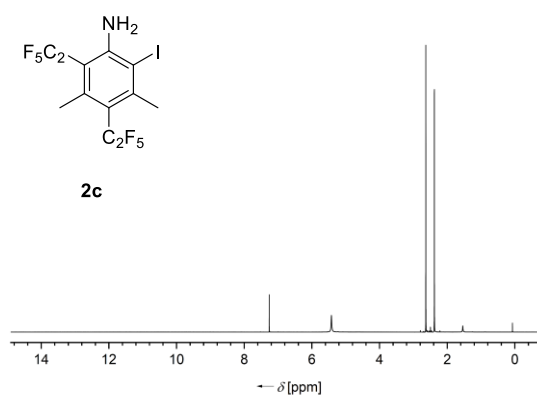
^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CDCl_3 

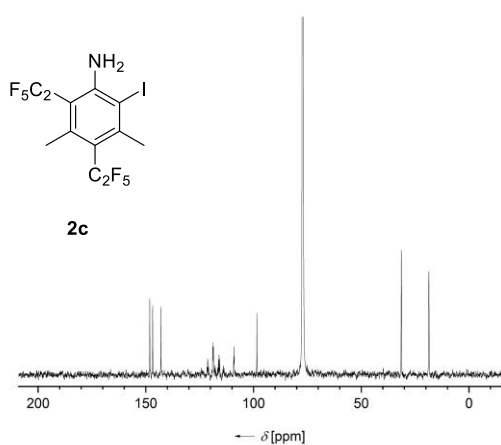
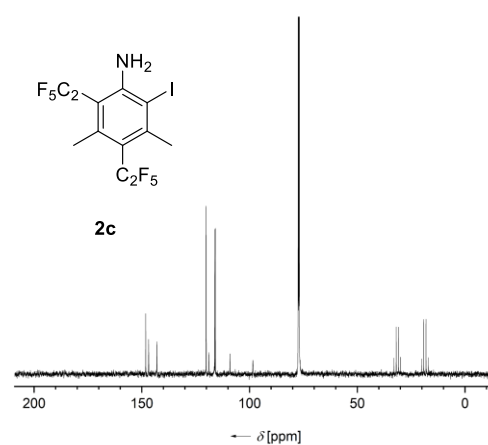
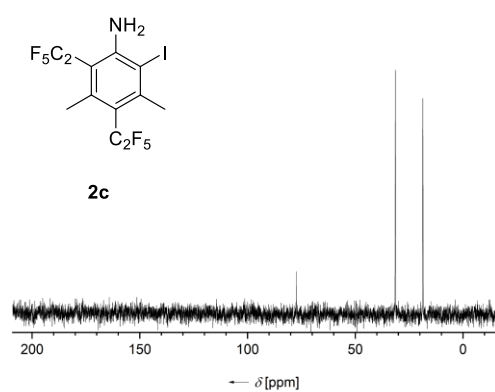
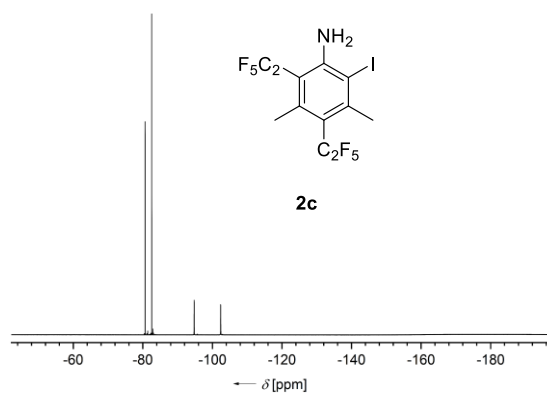
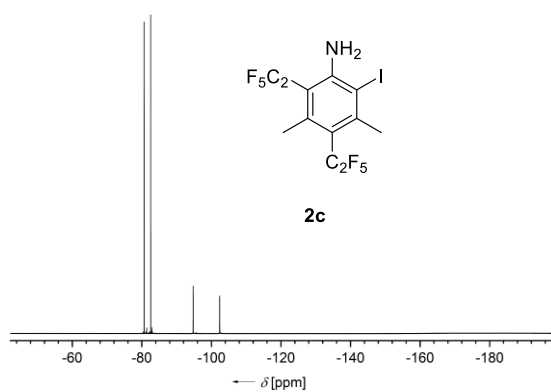
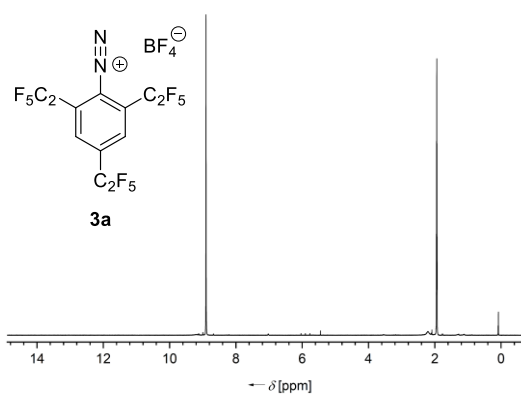
^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F - ^{19}F -NOESY-NMR -Spektrum in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 

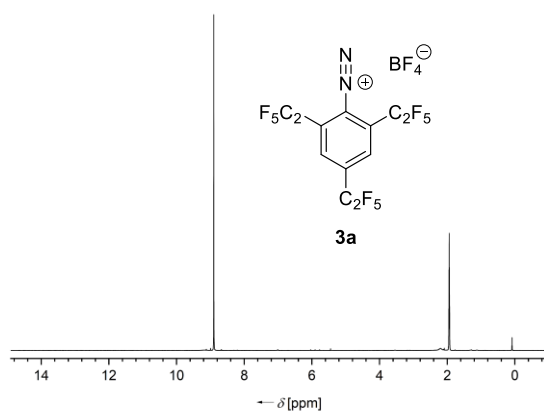
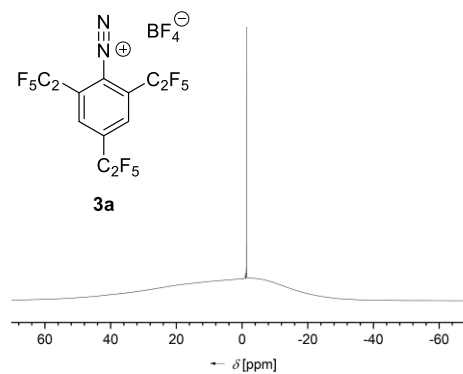
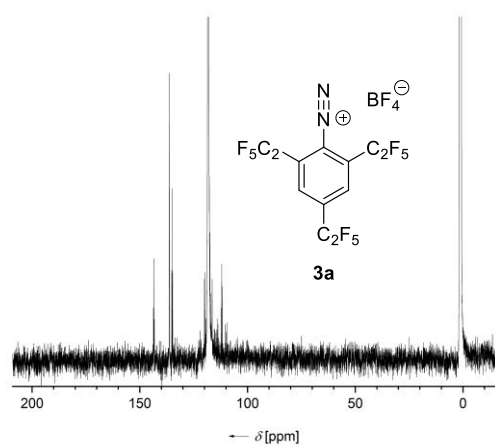
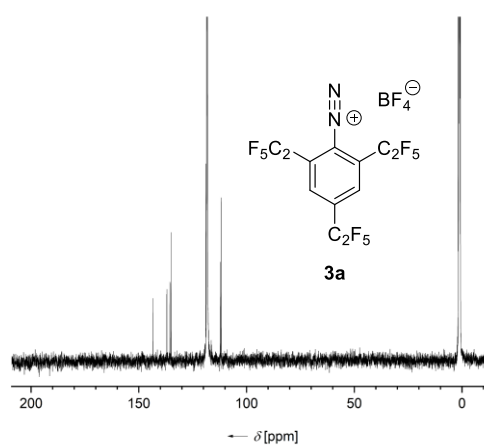
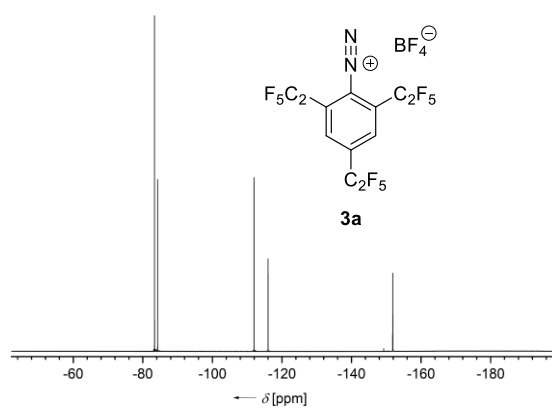
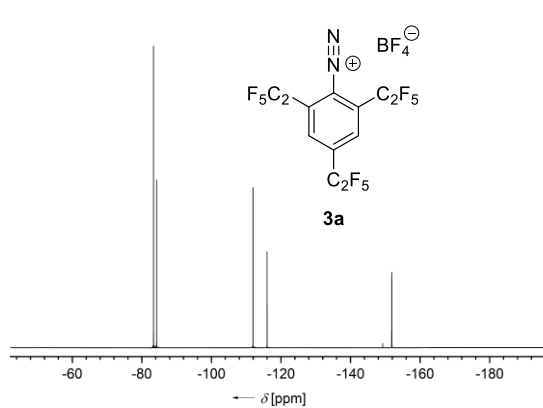
$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 

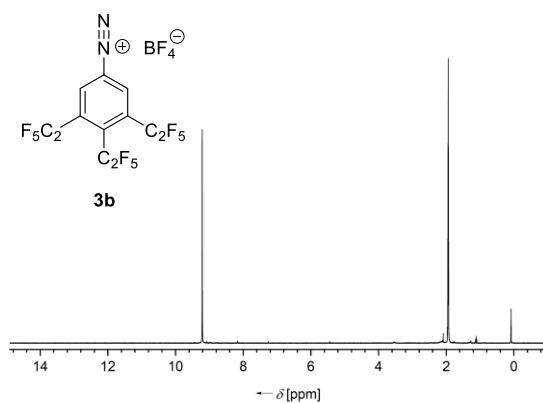
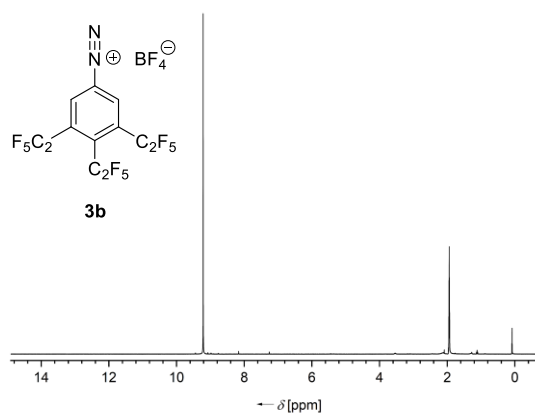
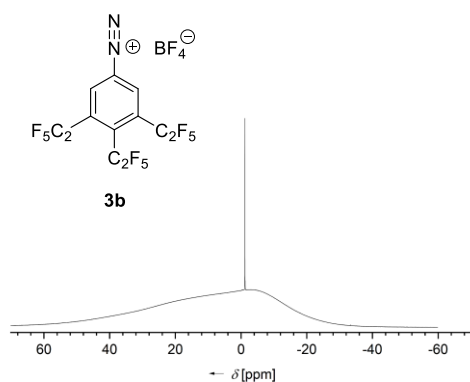
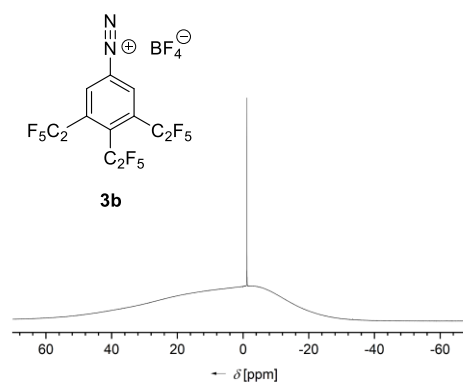
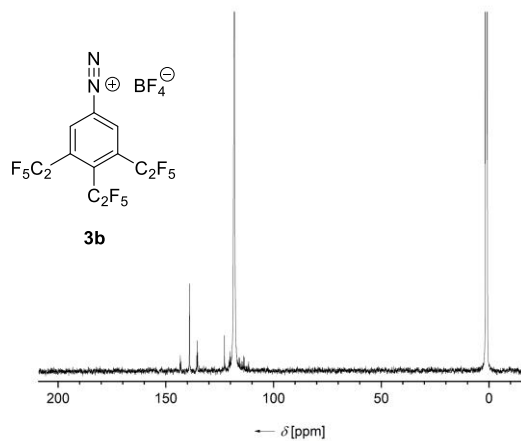
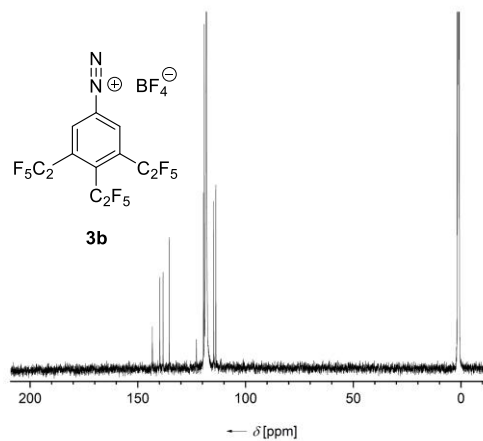
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$ 

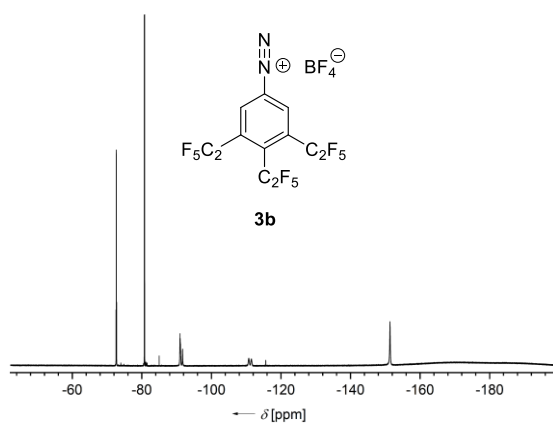
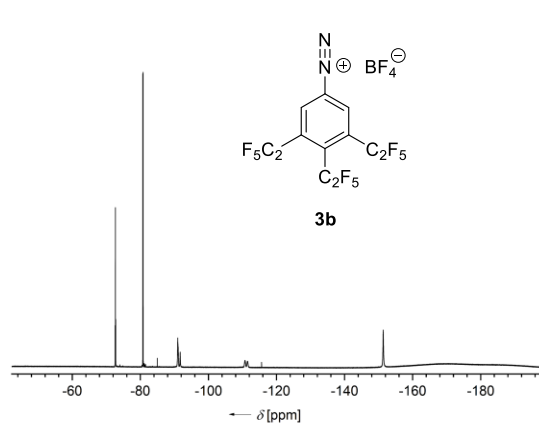
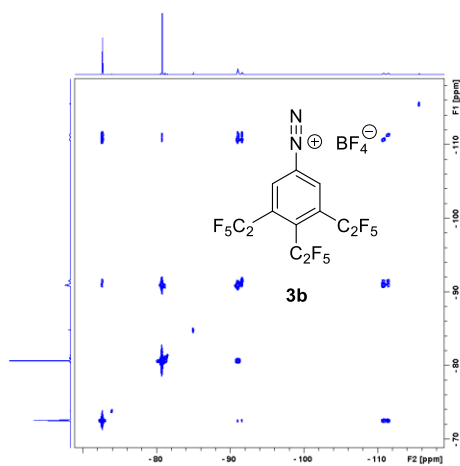
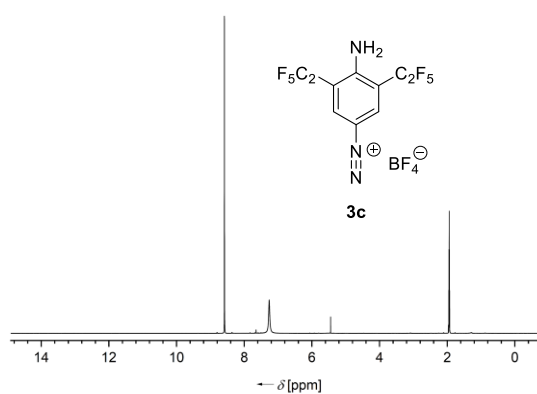
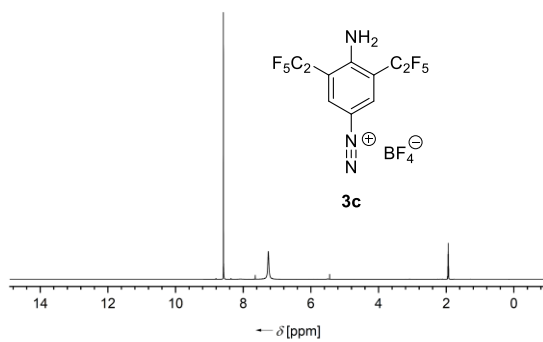
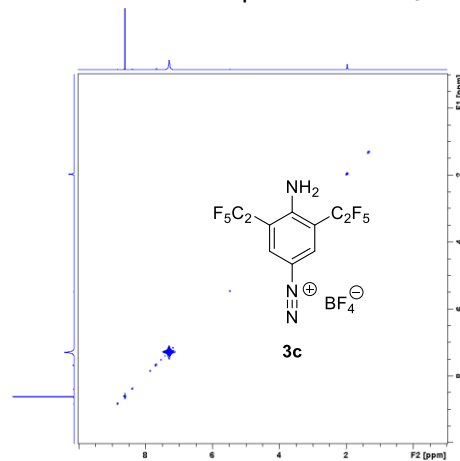
^{19}F -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 

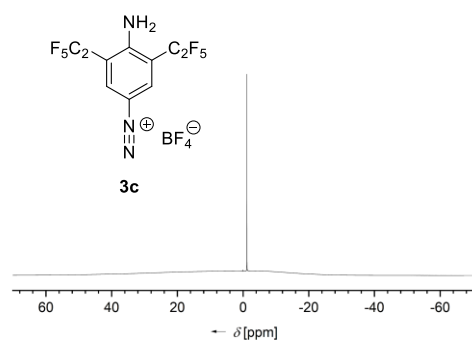
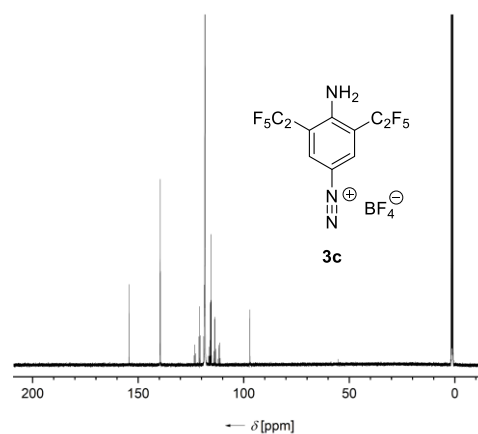
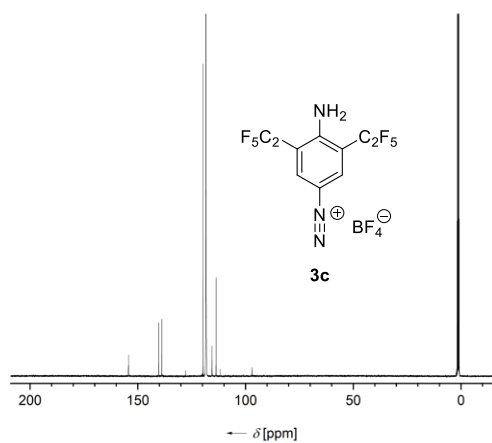
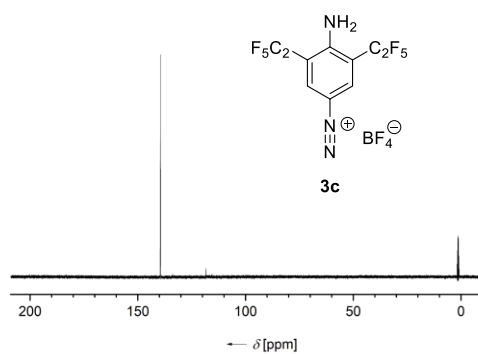
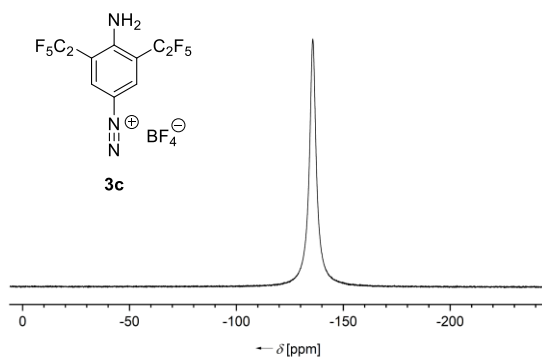
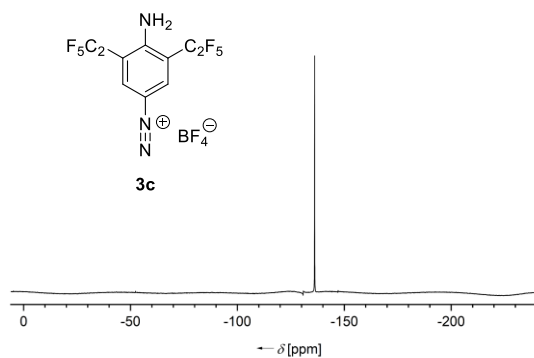
^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

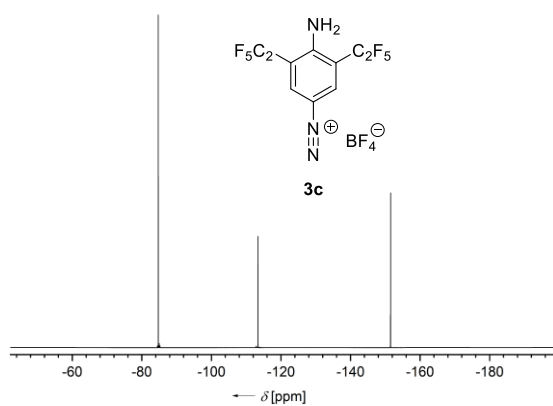
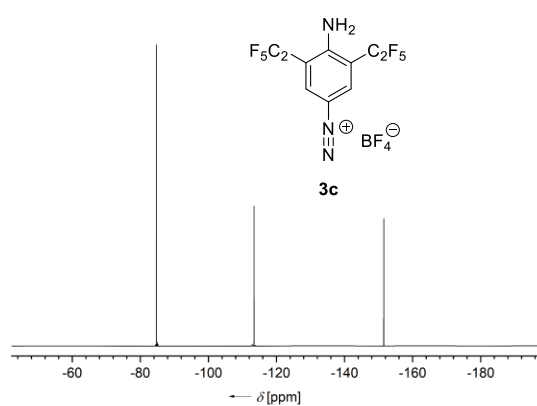
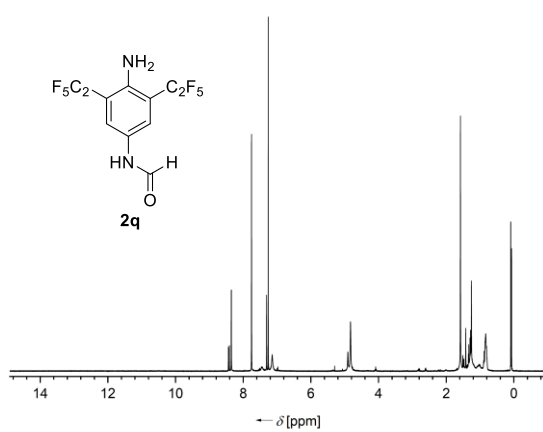
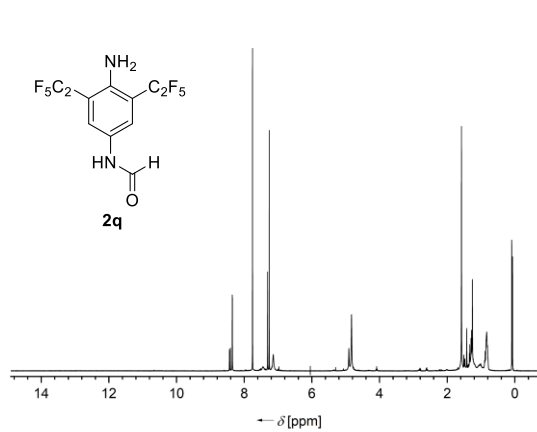
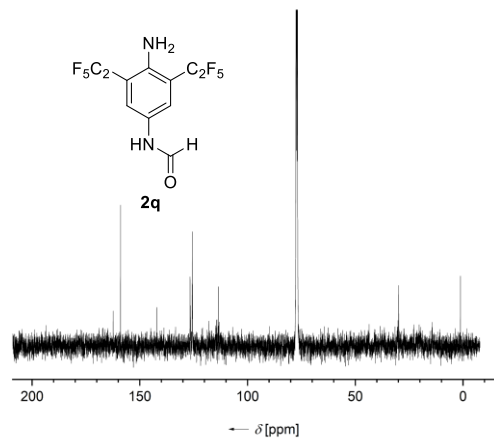
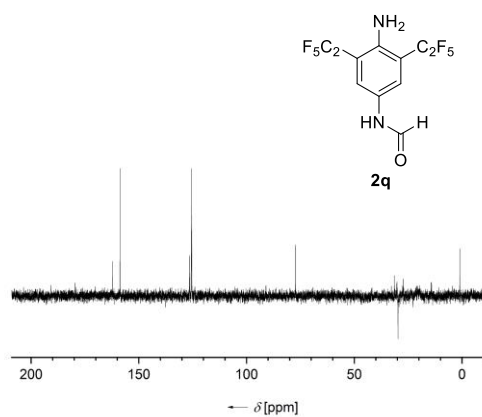
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN 

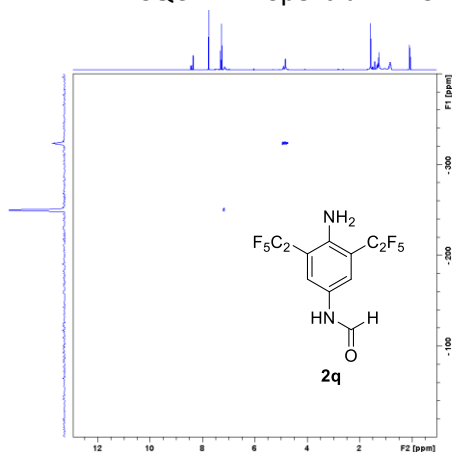
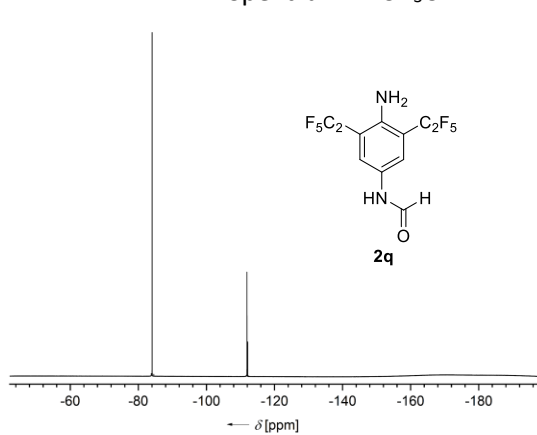
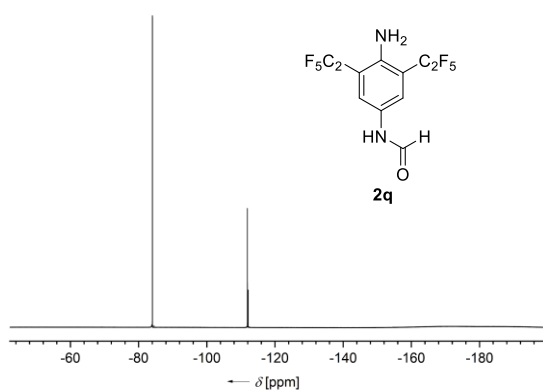
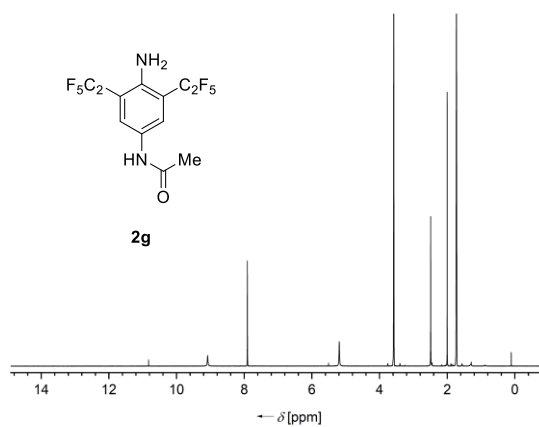
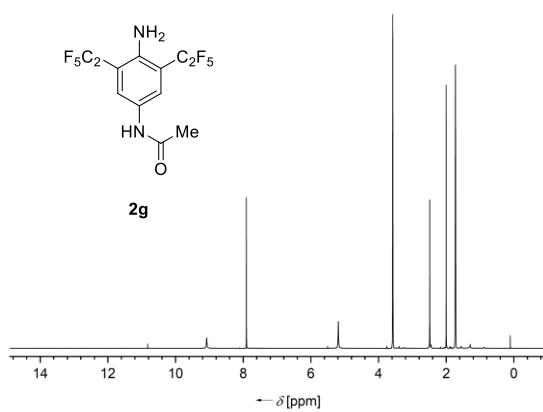
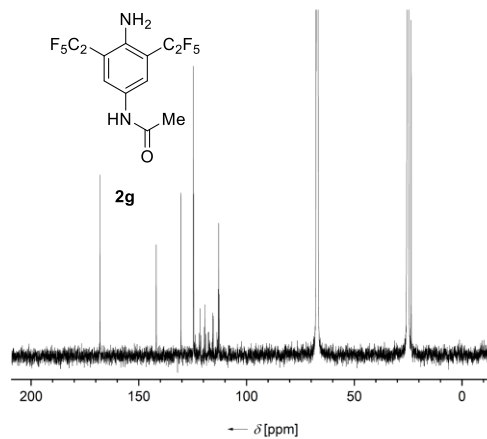
$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN 

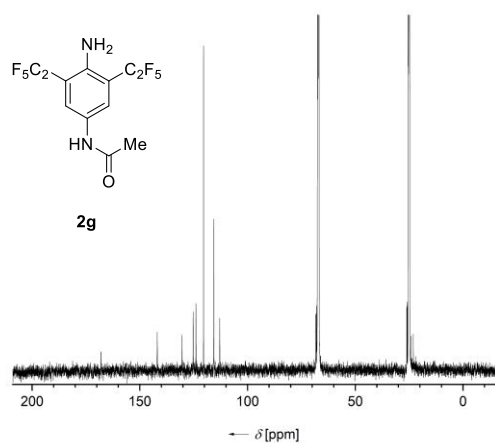
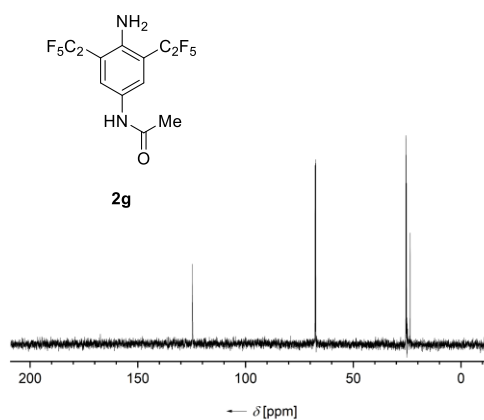
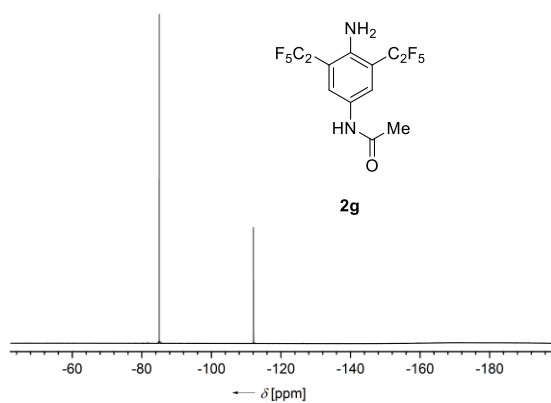
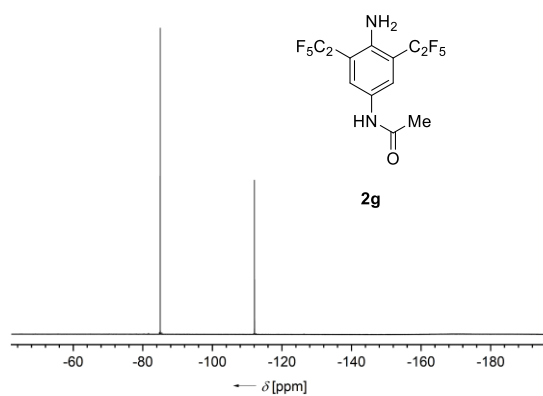
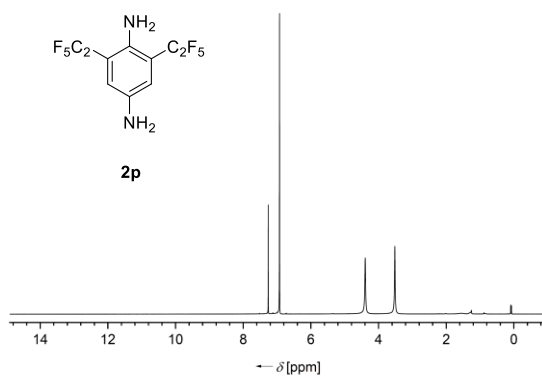
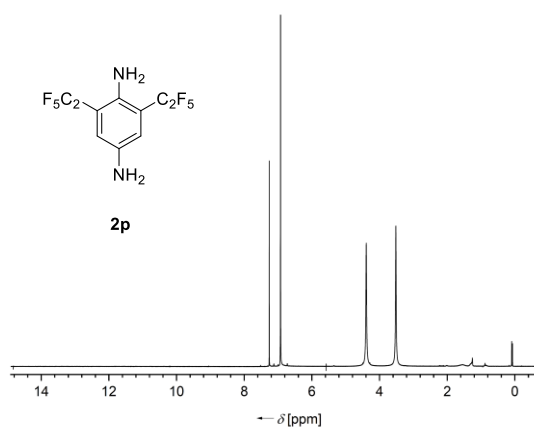
^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN 

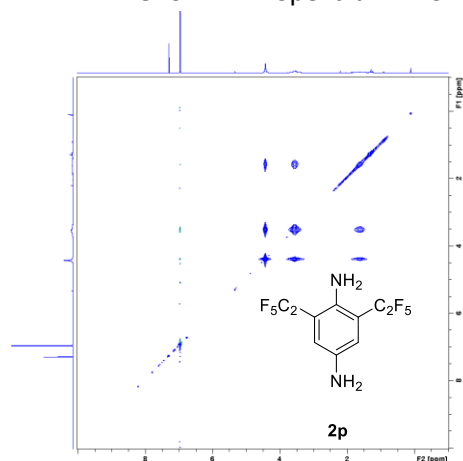
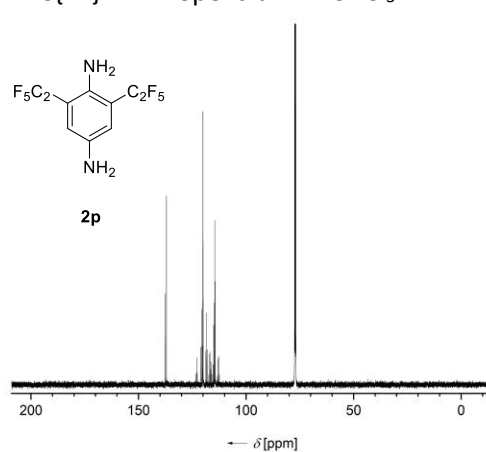
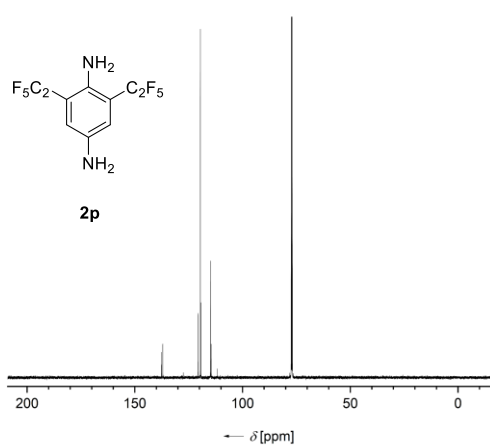
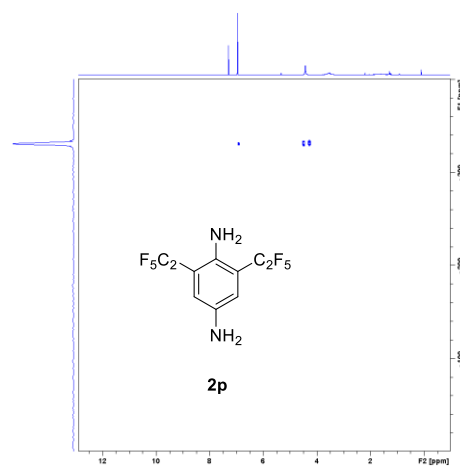
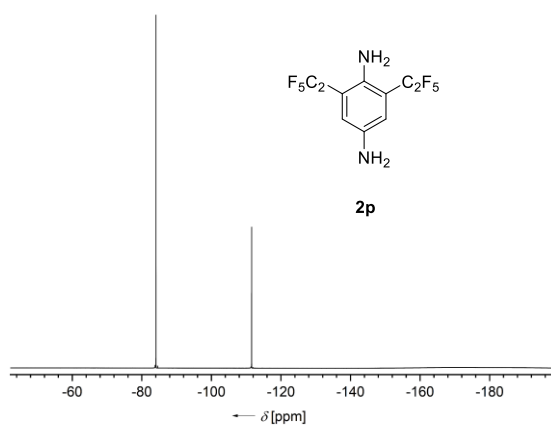
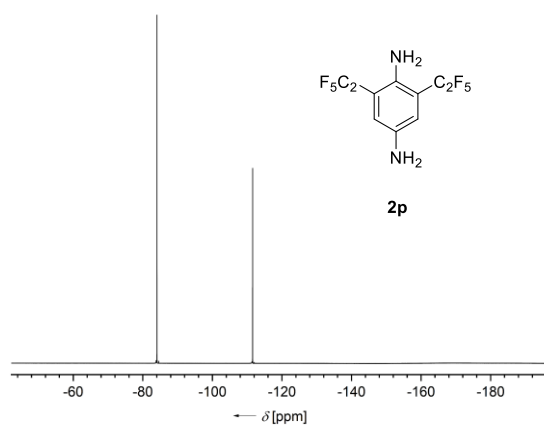
^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum in CD_3CN  ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum in CD_3CN 

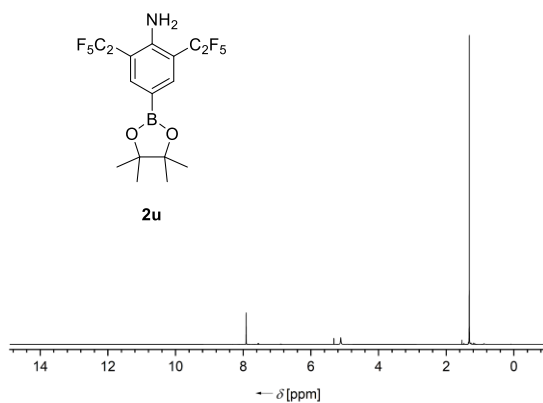
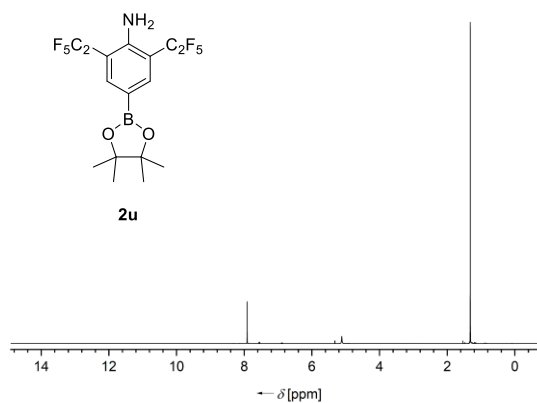
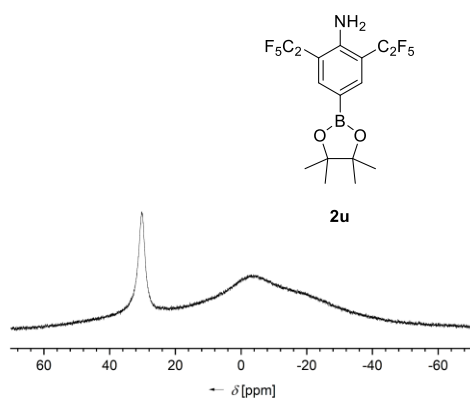
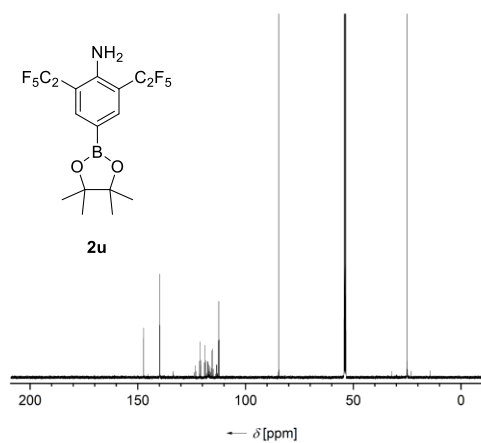
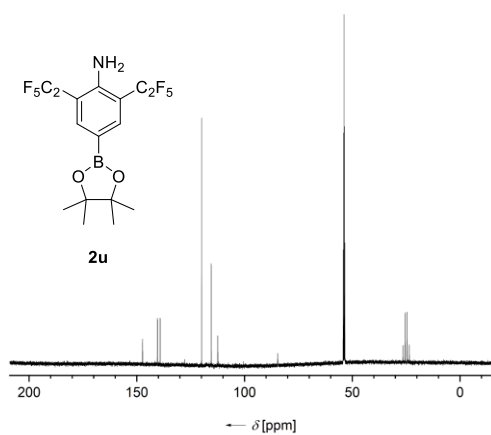
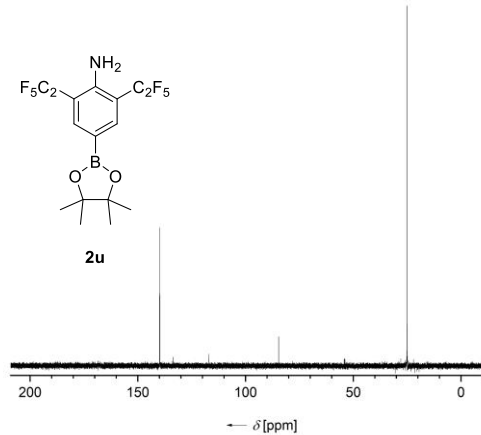
^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{14}N -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{15}N -NMR-Spektrum in CD_3CN 

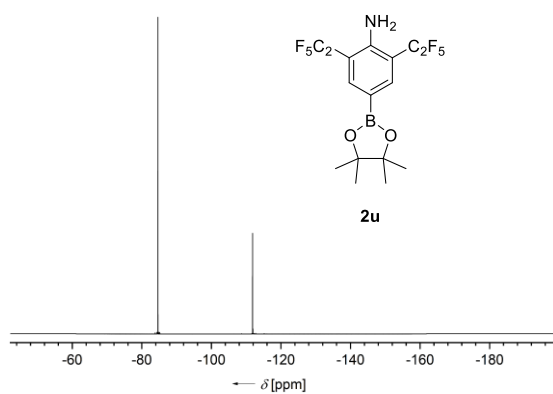
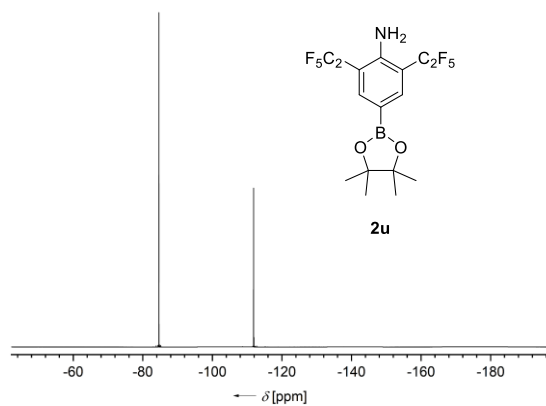
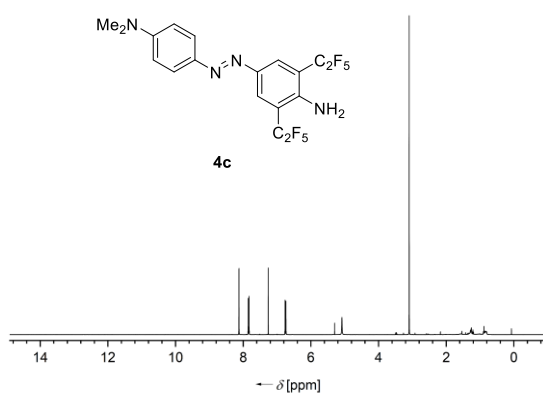
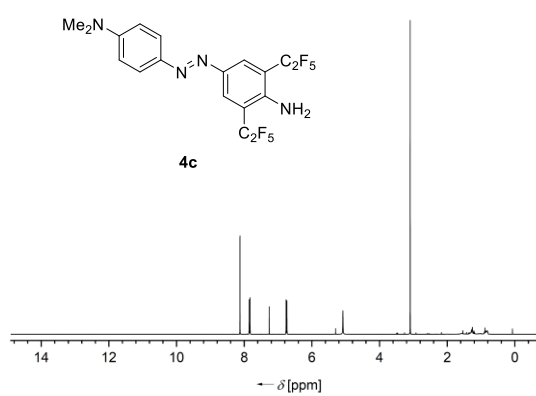
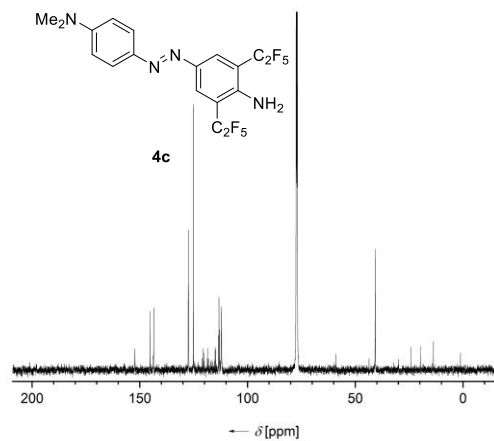
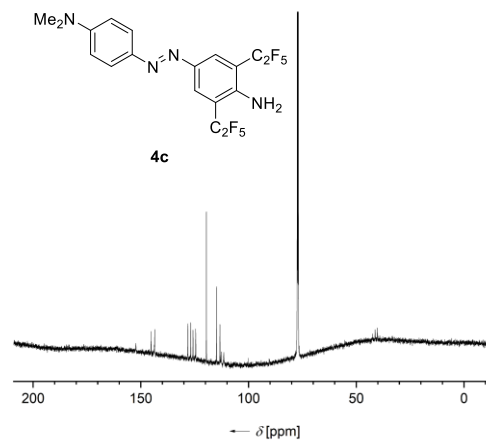
^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CD_3CN 

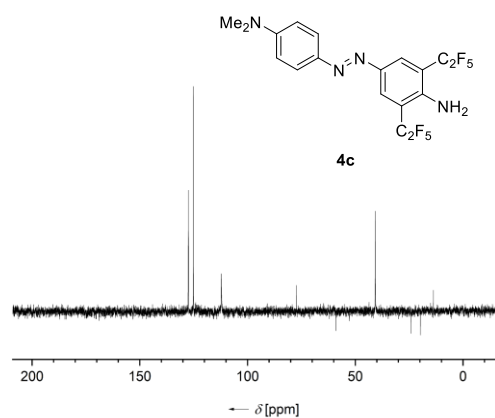
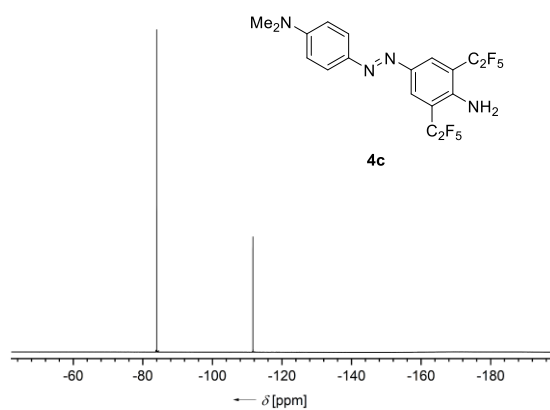
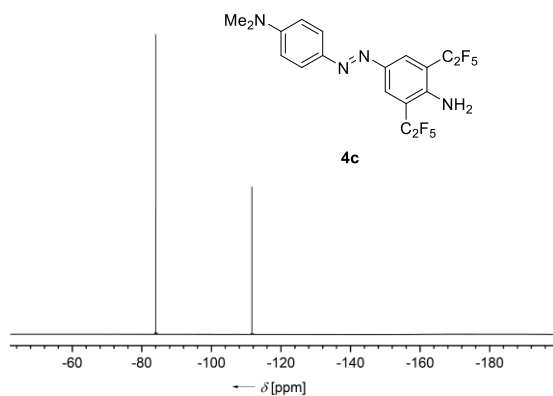
^{15}N - ^1H -HSQC-NMR-Spektrum in CD_3CN  ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in THF-d_8  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF-d_8 

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  ^{19}F -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

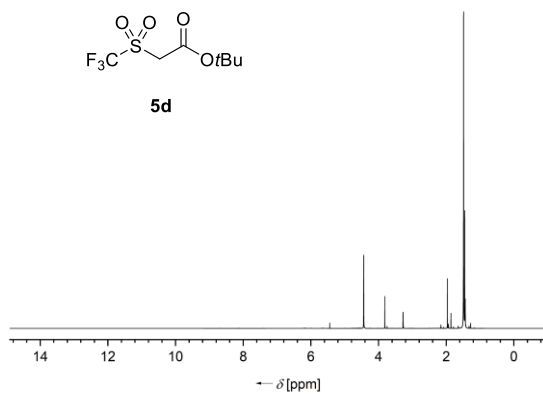
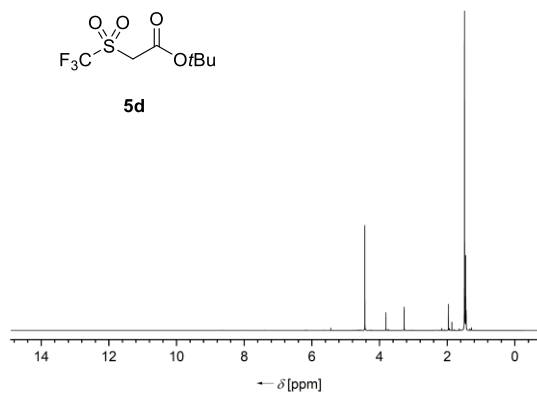
^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{15}N - ^1H -HMBC-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

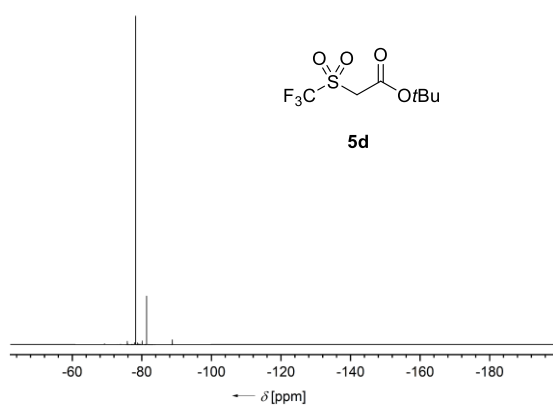
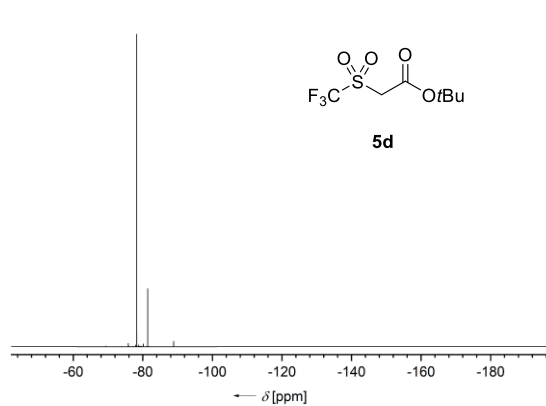
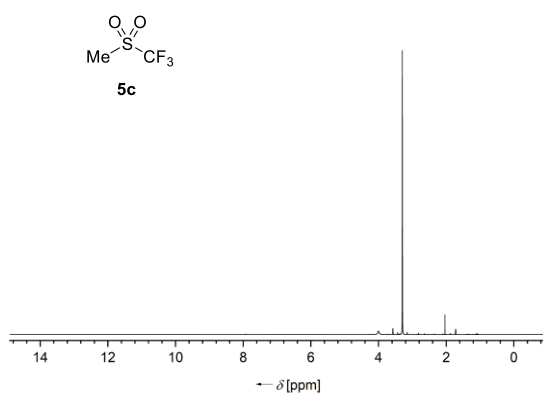
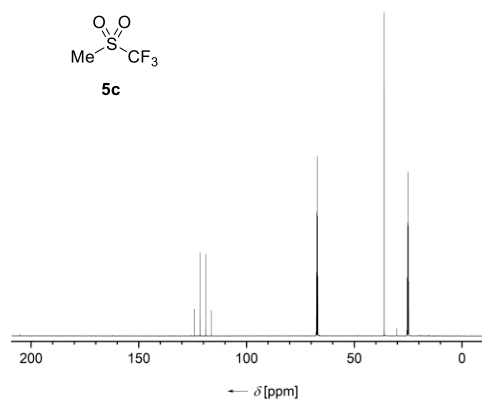
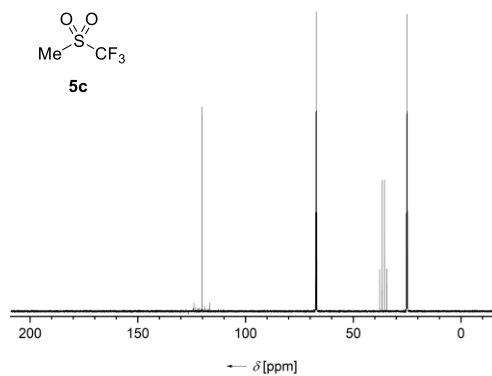
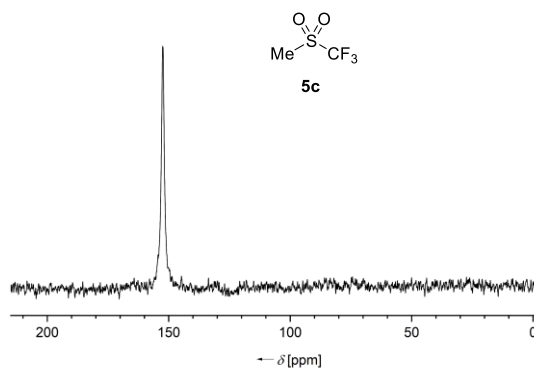
^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 

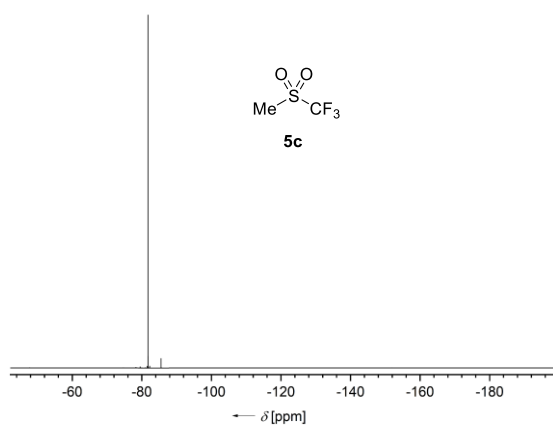
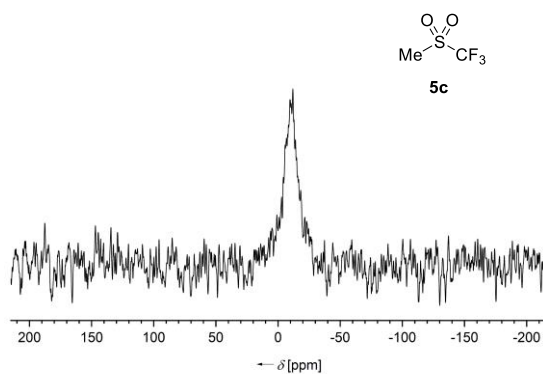
^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2  ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

^{13}C -DEPT135-NMR-Spektrum in CDCl_3  ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 

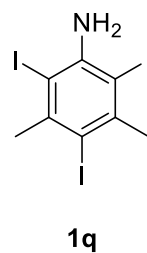
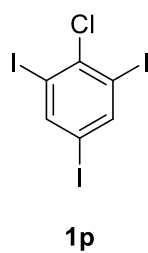
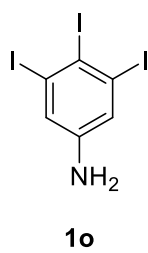
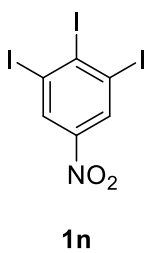
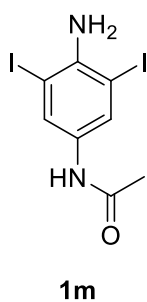
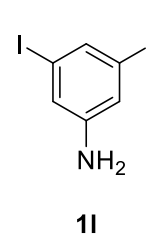
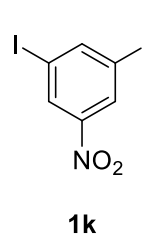
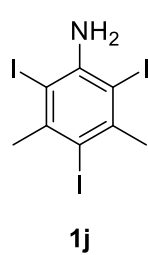
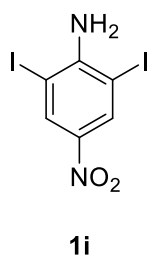
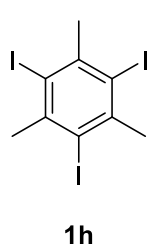
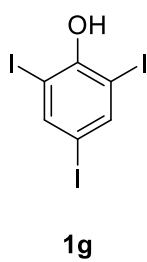
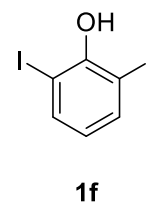
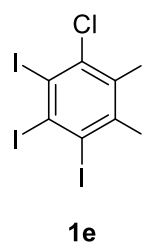
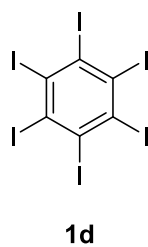
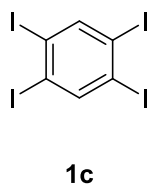
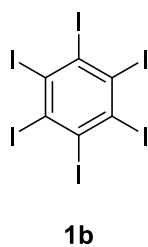
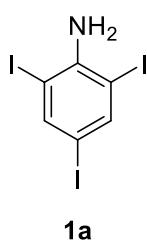
9.3 NMR-Spektren der Startmaterialien für die ECF

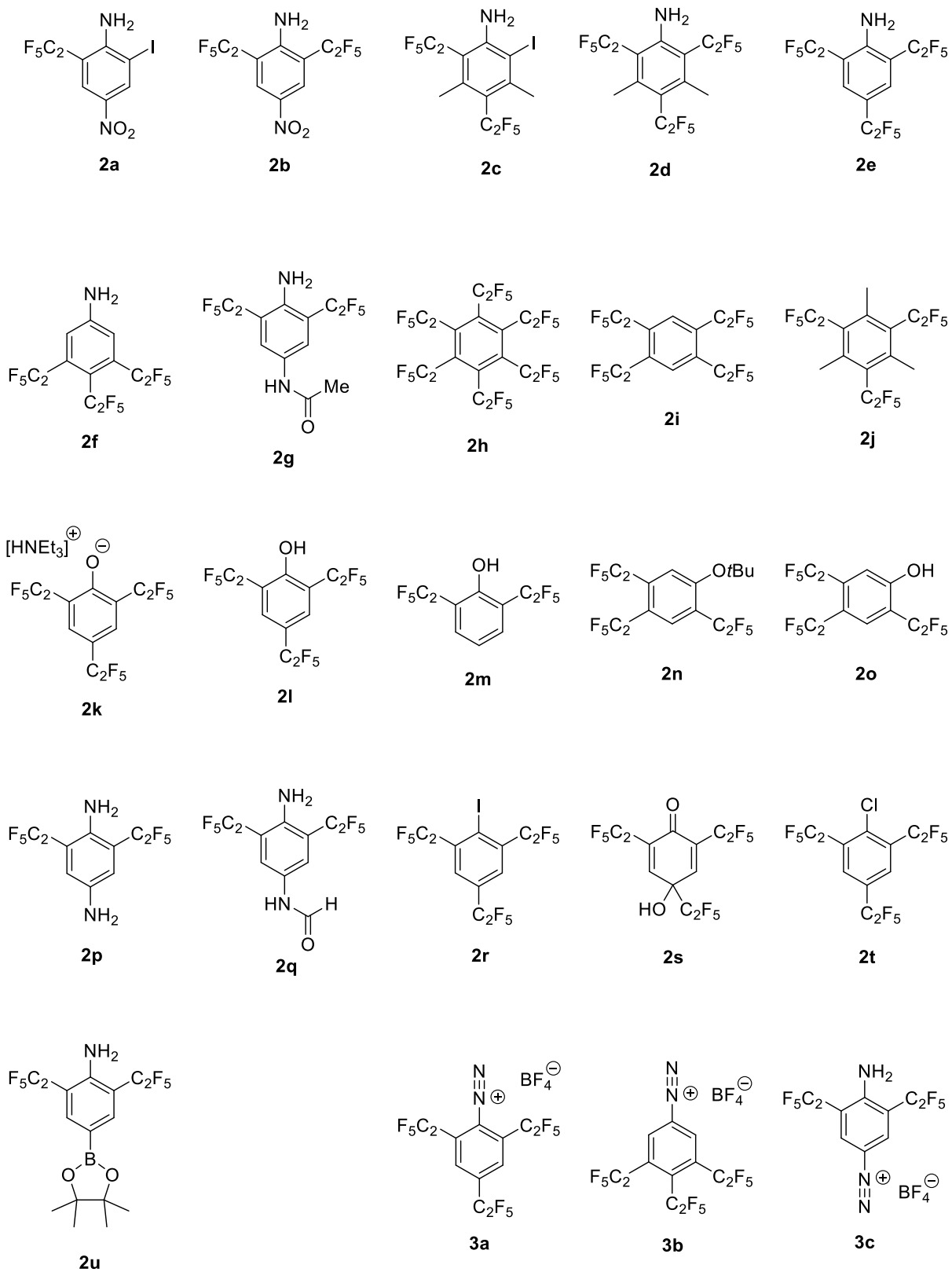
 ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN 

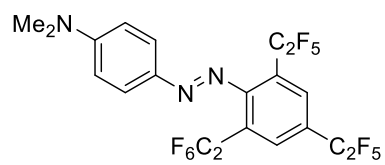
^{19}F -NMR-Spektrum in CD_3CN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN  ^1H -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  ^{17}O -NMR-Spektrum, *neat*

^{19}F -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$  ^{33}S -NMR-Spektrum, *neat*

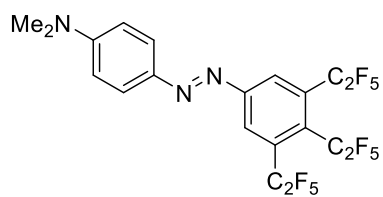
9.4 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



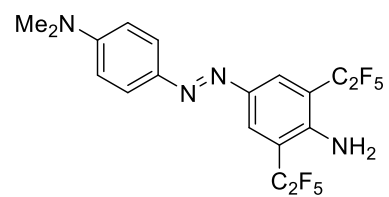




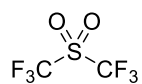
4a



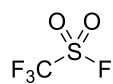
4b



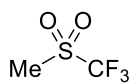
4c



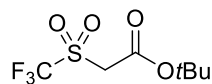
5a



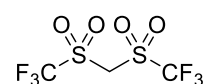
5b



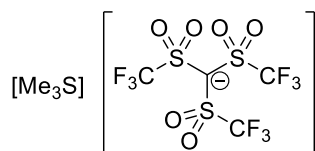
5c



5d



5e

[Me₃S][5f]

10 Publikationsliste

Publikationen in Fachjournalen

1. „*The crystal structure of trimethylsulfonium tris(trifluoromethylsulfonyl)methanide, C₇H₉F₉O₆S₄*“
R. Wirthensohn, M. Finze, *Z. Kristallogr. NCS* **2021**, 236 (2), 417–419.
doi: 10.1515/ncrs-2020-0612
2. „*Lead(II) Tetracyanidoborates with Pb₂O₂ Dimers Embedded in Network Structures*“
A. Siegesmund, T. Küppers, R. Graf, P. T. Hennig, R. Wirthensohn,
J. A. P. Sprenger, M. Finze, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 540–546.
doi: 10.1002/zaac.202000448
3. „*cAAC-Stabilized 9,10-diboraanthracenes—Acenes with Open-Shell Singlet Biradical Ground States*“
C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher,
R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels,
H. Braunschweig,
Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 19338–19343, doi: 10.1002/anie.202008206
Angew. Chem. **2020**, 132, 19502–19507, doi: 10.1002/ange.202008206
4. „*Innovative Syntheses of Cyano(fluoro)borates: Catalytic Cyanation, Electrochemical and Electrophilic Fluorination*“
M. Drisch, L. A. Bischoff, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Wirthensohn, S. Z.
Konieczka, M. Hailmann, N. V. Ignat'ev, and M. Finze
Chem. Eur. J. **2020**, 26, 11625–11633, doi: 10.1002/chem.202002324
5. „*Pentafluoroethylaluminates: A Combined Synthetic, Spectroscopic, and Structural Study*“
L. A. Bischoff, J. Riefer, R. Wirthensohn, T. Bischof, R. Bertermann, N. V. Ignat'ev, and
M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 13615–13620.
doi: 10.1002/chem.202000667

Posterbeiträge auf Fachtagungen

1. „Copper-mediated Perfluoroalkylations“
R. Wirthensohn, M. Finze, T. B. Marder
Summer School 2017 on Catalysis and Organometallic Synthesis, Juli 2017, Würzburg
2. „Copper-mediated Multiple Perfluoroalkylation“
R. Wirthensohn, M. Finze, T. B. Marder
19th European Symposium on Fluorine Chemistry, August 2019, Warschau

Vorträge auf Fachtagungen

1. „Copper-mediated Perfluoroalkylations“
R. Wirthensohn, M. Finze, T. B. Marder
18. Deutscher Fluortag, September 2018, Schmitten

11 Danksagung

Mein besonderer Dank richtet sich an meinen Doktorvater Prof. Dr. Maik Finze. Danke Maik, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast nicht nur die Masterarbeit, sondern auch die Doktorarbeit in deinem Arbeitskreis anzufertigen, sowie für dein Vertrauen und deine Geduld, die zahllosen fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen und die große Freiheit, die du mir für mein Forschungsthema gewährt hast. Ich freue mich jetzt schon auf die Einladung zur Grillparty im neuen Garten in kurzen Hosen.

Bei Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Alexandra Friedrich möchte ich mich für die Einführung ins Kristallkugellesen bedanken. Kris danke ich außerdem für die vielen Erzählstunden, bei denen ich viel gelernt und gelacht habe, sowie den unendlichen Whatsapp Spams. Man soll außerdem zu dem der über das Internet herrscht, immer freundlich sein. Der NMR-Abteilung (Dr. Rüdiger Bertermann, Mary-Lou Schäfer und Laura) danke ich für die vielen Spezialmessungen, bei denen auch mal zwei Millionen Scans für ein ^{33}S -Signal gefahren wurden und auf dessen Ergebnis zwei halbe Marmeladebrötchen verwettet wurden. Dr. Stephan Wagner aka. Dr. Swagner danke ich für die Unterstützung beim Lotsen durch die Stromschnellen der unteren Einkaufs-juristischen Verwaltungsebene (ich gelobe ich kaufe nie wieder bei Amazon ein), sowie für die Hilfe bei GC-MS-Messungen, für das Zuspieren von MS-Libraries und beim Aufbau und Einrichten unseres 1a Frankenstein-PCs für das GC-MS-Gerät. Für das Messen der Ramanspektren danke ich dem engagiertesten Ramanguru Nils, der dafür sorgt, dass auch auf der Ostseite im Erdgeschoss ab und zu mal Licht brennt. Flo (Nicht)Rauch danke ich für die photophysikalischen Messungen, sowie die Hilfestellung bei der Auswertung. Bei Christoph Mahler bedanke ich mich für die HRMS-Messungen. Bei Sabine Timmroth und vor allem bei Liselotte Michels möchte ich mich für die Elementaranalysen bedanken, auch wenn die Verbindungen mal über 66% Fluor aufwiesen. Dr. JAP Sprenger danke ich für die DSC-Messungen. Den ^{19}F -Minions Leon, Jan und Lisa möchte ich für ihren Einsatz bei der ECF danken. Dr. Nikolai Ignat'ev möchte ich für die vielen lehrreichen Gespräche danken. Von dir konnte ich nicht nur viel über den Simons-Prozess lernen, sondern auch, dass man mit Killepitsch nur Vodka verdünnt. Für fachliche Diskussionen und Hilfestellungen möchte ich die wichtigsten hervorheben. Danke Felix, Ludwig, Nils, Jarno, Phil, Flo, Matze und Lars für eure Unterstützung. Außerdem danke ich Jarno, Ludwig, Felix und Rian für das akribische

Korrekturlesen der Dissertation. Meinen Praktikanten und Bacheloranden Lisa Gerbig, Flo Martens und Roland Graf danke ich für den geleisteten Beitrag zu dieser Arbeit.

Ein für mich persönlich sehr wichtiger und schöner Aspekt während der Zeit am Anorganischen Institut war der soziale Austausch mit allen. Deshalb möchte ich mich hier bei jedem bedanken, der für einen Plausch, ein Bier, ein Kaffee oder alles zusammen zu haben war. Aus dem eigenen Arbeitskreis danke ich den Dungeonbois Dr. Phil, Jörnir der nubische Prinz und Lutsch Albert Lootwig für die vielen ouzoreichen Abende. Ich werde das Kaffeemassaker mit Fönaktion nie vergessen. Kaffee Kollege Nils aka Slin Shady möchte ich für das ständige dumme Gelaber, das Kaffeekochen am Morgen, das Shuffeln mit Unfall und tausend weitere Dinge danken. Du bist der beste Laborkollege! Unserem Neuzugang Dr. Lars aka Bombe danke ich für den permanent latenten Adrenalinpegel, wenn er durchs Labor läuft. Mit dir kam endlich mal jemand mit Musikgeschmack und Memeverständnis (JUNGEJUNGEJUNGE). Unserer Feelgood Managerin Kristina Maibom danke ich für ihr soziales Engagement, sowie der immer guten Laune. Allen weiteren AK-Mitgliedern Jannik Jeffe Kania West, Thomas, Ritter Rolle Ungestüm, Tobi (Hörbuchsprecher der unendlichen Geschichte), Leonidas, Tanja, Arke, Younes und neuerdings Melanie möchte ich für die schöne Zeit danken. Den besten ehemaligen Laborkollegen Shorty (oh man ey), Matze (Barilla-Werbemodell) und Jiang (maybe five beers is okay i guess) möchte ich für die klasse Zeit im Labor 304 danken. Die Zeit wäre nicht so edel ohne euch Stockkollegen gewesen: Taddl, du bist die Beste! Haili (sorry, bei dir fällt mir was ein) danke ich für die beste Weinwanderung aller Zeiten, das obligatorische 6er Trinken auf dem ehemaligen Landesgartenschau Gelände mit anschließenden Eiern im Glas beim Brandstatter. Bei Ländi dem Universalgenie möchte ich mich für vieles bedanken, vor allem für die vielen kulinarischen Diskussionen, bei denen auch Flo, Saale, Marcel und Jens mitgewirkt haben. Durch Drisch wurde ich erleuchtet, dass Holo eigentlich zu allem passt. Manuelsen, Steffen dem King of H, Lisa und Katharina Duda danke ich für die gute Zeit. Für ihr enormes Engagement möchte ich Sabine danken. Die geteilte Office-Lizenz sichert dir die Co-Autorenschaft honoris causa. Die Zeit mit den DWF-Mitgliedern Lauri, Lenner, Mätz und Julka bei Eike werde ich schrecklich vermissen. Spinning nach Sektempfang nüchtert dreimal schneller aus. Den restlichen Stockkollegen Katha (beste IT-Beauftragte aller Zeiten), Myrrhe (Elsa), Kuntze (von und zu), Toni (ich hab die Socke bald), Schnurres, Heidi, Uli, Rumpel, Andi, Sabrina und Flöz danke ich für unvergessliche Momente

im 3. Stock. Von den Mitgliedern des AKB möchte ich mich bei Goldschürfer-Kumpel FL (für unauzählbar vieles), Anna (feste Heimgepartnerin und Mitgründerin des Umzugsunternehmens R&W), Valerie (für die vielen Lachflashes ohne Grund), Jens (Puzzle-König), Juli (gleiche Stelle, gleiche Welle), Lenner (Pils aus Plastikflaschen ist praktisch), Brüggi (zensiert), Lukas (Sommelier des Jahrtausends), Marco (Bitcoin-Wallet kann man nicht verlieren), Schlonzi (hält 50% der Nintendo-Aktien), Saale (Chef de cuisine), Alex H. (Mensa 2.0), Alex M. (RUSH B), Domi (laut Umfrage der schönere Zwillingbruder von M. Schweighöfer), Uwe (Mensa 2.0), Carsten (was ist eigentlich mit ihm?), Max (BMX-Profi), Jaqui (Prototyp Catlady), Hanfti (Astronautin aus Leidenschaft), Regi (Spikeballmatch im Ringpark?!), Hauke (Teddy) und vielen mehr für Weinwanderungen mit BMX-Stunts, das große Treibenlassen, Skihütten, viele leere Kästen Bier, Mainwiesen abhängen und unzählige Feiern danken. Bei Justin (heimlicher Autor von „Um-die-Ecke-gedacht“ und BBQ-Liebhaber) und TK (Tattooodel) möchte ich mich für die klasse Praktikumszeit danken – bei euch habe ich viel gelernt und das beste Erdbeereis überhaupt gemacht. Meinen Sous Chefs Laura und Nils danke ich für ihren Einsatz am Herd. Bei meinen Jungs aus dem Süden möchte ich mich vor allem bei Emmi (John is the name), Loränts, Leo, Monstantin, Partyzelte-Dave, Ray, Torbi, Lasselinho und vielen mehr für die ewige Freundschaft und die nötige Ablenkung danken.

Meinen Eltern, Großeltern und Schwestern bin ich sehr für die moralische Unterstützung und Rückhalt dankbar. Ich bin froh, dass es euch gibt!

Laura, ich bin dir unendlich dankbar für deinen Rückhalt, deine aufbauenden Worte, dafür dass ich nun doch Besitzer einer Couch bin, deine Weisheit, Geduld und Liebe. Von dir habe ich gelernt nicht immer so verkopft zu sein und dass das Leben Veränderung bedeutet. Die Zeit in Bonn wird fantastisch.

Corona danke ich für nix.