

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker

Angewandte Chemie

GDCh

International Edition

www.angewandte.org

Accepted Article

Title: A Tunable Trifluoromethyl-Iodonium Reagent

Authors: Antonio Togni, Phil Liebing, Jorna Kalim, Natalia Arefyeva, Mathias Wickleder, and Florian Oehler

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201903623
Angew. Chem. 10.1002/ange.201903623

Link to VoR: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201903623>
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201903623>

COMMUNICATION

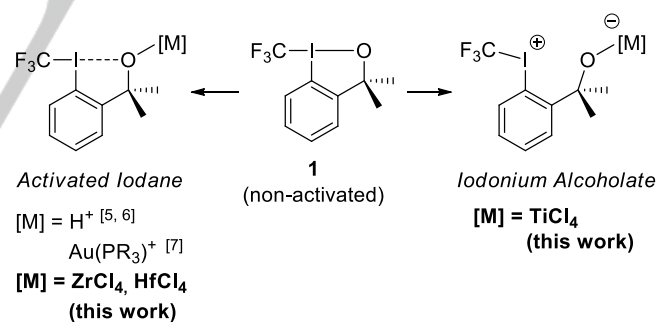
A Tunable Trifluoromethyl-Iodonium Reagent

Phil Liebing,^[a] Jorna Kalim,^[a] Natalia Arefyeva,^[b] Florian Oehler,^[c] Mathias Wickleder,^[b] and Antonio Togni^{*[a]}

Abstract: Four complexes of MCl_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) with the hypervalent trifluoromethyl iodine reagent trifluoromethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxole (**1**, $= L$) are described. With $TiCl_4$, an I-O bond cleavage occurs leading to the formation of the trifluoromethyl iodonium alcoholate complexes $[Ti_2Cl_6(L)_4]Cl_2$ (**2a**) and $Ti_2Cl_6(L)$ (**2b**). Reactions with $ZrCl_4$ or $HfCl_4$ form the complexes $ZrCl_4(L)_2$ (**3**) and $HfCl_4(L)_2$ (**4**), wherein the original I-O bond is retained and elongated compared to free **1**. Therefore, the reactivity of **1** can be easily and practically fine-tuned by addition of different metal chlorides, following the order $ZrCl_4/HfCl_4 < TiCl_4 < 2 TiCl_4$. Complexes **2a**, **3** and **4** are remarkably bench-stable forms of activated reagent **1**, while **2b** is readily accessible *in situ*. **2a** and **2b** represent the first “real” trifluoromethyl iodonium reagents derived from iodanes, *i.e.* with the I-O bond being completely cleaved. The new complexes were shown to be useful for the trifluoromethylation of *para*-toluene sulfonate under aprotic conditions.

Hypervalent iodine reagents for electrophilic trifluoromethylation are readily accessible from cheap starting materials and are bench stable. Their versatility has been widely demonstrated since the first report from our laboratory in 2006.^[1,2] The most popular reagents are 1-(trifluoromethyl)-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-one (“Togni’s reagent I” or “acid reagent”) and trifluoromethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxole (“Togni’s reagent II” or “alcohol reagent”) (**1**, $= L$). These compounds have been successfully employed for the trifluoromethylation of various C-, O-, N-, S- and P-centered nucleophiles, where the reagents show different reactivities. In many cases, the iodane reagents show radical reactions, which can be initiated by transition-metal catalysis or by one-electron reduction of the reagent.^[2,3] We recently showed that cobalt(II) complexes can be converted to corresponding trifluoromethylcobalt(III) complexes by the reagents.^[4] On the other hand, protonation or coordination of the iodane to a Lewis-acidic metal enhances the electrophilic character, thus resulting in a CF_3^+ -equivalent species (Scheme 1).

For instance, the iodanes react readily with acidic thiols and sulfonic acids to the corresponding trifluoromethylated products, and the less acidic alcohols are converted to trifluoromethyl ethers by activation of the reagent with $Zn(NTf_2)_2$ ($Tf = Triflate$).^[2] A number of acid adducts of **1** have been structurally characterized by us^[5] and by Toste and co-workers^[6]. To our knowledge the only structurally characterized metal complex of **1** is the gold(I) complex $[(L)Au(P^tBu_2Bph)]SbF_6$ ($Bph = biphenyl-2-yl$).^[7] In all known protonated iodanes and metal complexes, the I-O bond is considerably elongated, and the iodonium character of the reagent is enhanced. However, the preparation of “real” iodonium reagents derived from iodanes (*i.e.* with the I-O bond being completely cleaved) still remained elusive, since activated reagents are often unstable. Moreover, disadvantages of the known activation modes are the potential incompatibility of many substrates with protic reagents, and the high expense of gold compounds. For these reasons, we were interested in new model complexes with **1** as ligand, which could potentially display tunable reactivity regarding the Iodane/Iodonium dualism. Group-IV-metal chlorides were chosen due to their highly oxophilic character, expecting to form complexes with iodane ligands readily. Herein, we report the synthesis, full characterization, and reactivity of $TiCl_4$, $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ adducts of reagent **1**.



Scheme 1. Activation of iodane reagent **1** by protonation or coordination to a metal center.

In an initial screening, CH_2Cl_2 solutions of compound **1** with differing amounts of $TiCl_4$ were prepared and ^{19}F -NMR spectra recorded (Figure 1). Generally, the signal of the CF_3 group is increasingly downfield-shifted with increasing amounts of $TiCl_4$. This is to be expected in view of a rising iodonium cation character of the iodane through coordination to titanium.^[2] Strong broadening of the signal up to 0.25 equiv. $TiCl_4$ can be attributed to an equilibrium between free and complexed **1**, and vanishing of the signal between 0.50 and 0.75 equiv. is due to the precipitation of a metal complex. From 1.00 equiv. $TiCl_4$ on, the precipitate begins to re-dissolve, the solution is markedly yellow-

- [a] Dr. P. Liebing, J. Kalim, Prof. Dr. Antonio Togni
Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zurich
Department of Chemistry and Applied Biosciences
Vladimir-Prelog-Weg 2, 8093 Zurich, Switzerland
E-mail: atogni@ethz.ch
- [b] Dr. N. Arefyeva, Prof. Dr. Mathias Wickleder
University of Cologne
Department of Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry
Greinstr. 6, 50939 Cologne, Germany
- [c] Dr. F. Oehler
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Chemie
Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Saale), Germany

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

COMMUNICATION

colored, and a sharp ^{19}F -NMR signal around -18 ppm appears. This behavior suggests an equilibrium between two titanium complexes: poorly soluble, colorless $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6(\text{L})_4]\text{Cl}_2$ (**2a**), and soluble, yellow $\text{Ti}_2\text{Cl}_3(\text{L})$ (**2b**) (Scheme 2, a). Complex **2a** could easily be isolated in good yield due to its low solubility, while attempts to isolate **2b** always afforded mixtures containing **2a**. However, solutions of **2b** are readily prepared *in situ* by addition of an excess TiCl_4 to a CH_2Cl_2 solution of **1**.

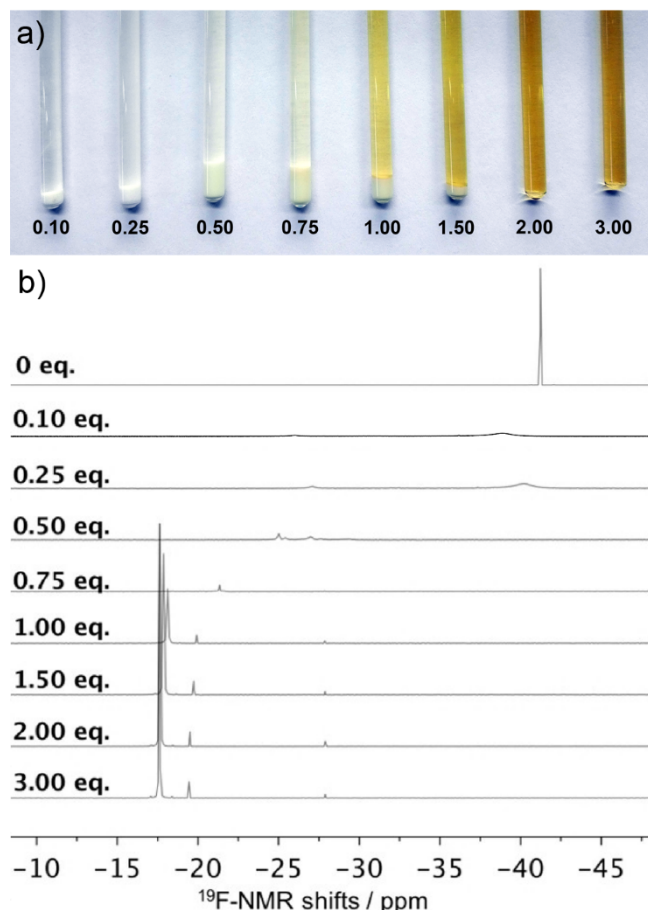
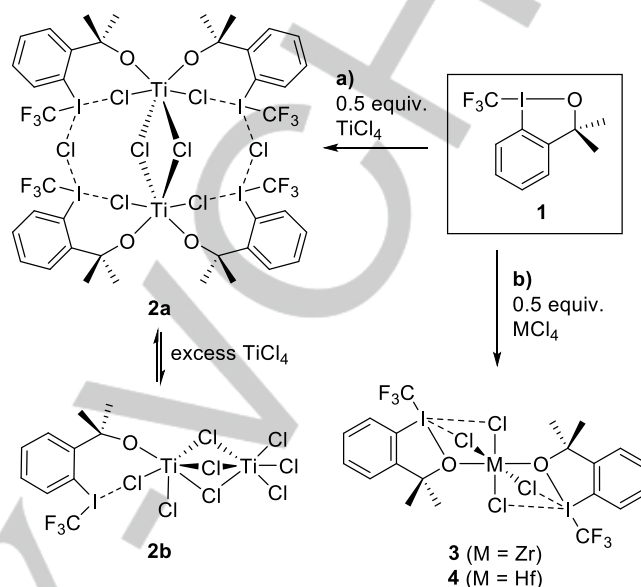


Figure 1. a) Samples of reagent **1** (0.1 mol/L) in CH_2Cl_2 with different equivalents of TiCl_4 and b) ^{19}F -NMR spectra of the same.

Even though ZrCl_4 and HfCl_4 are much less reactive than TiCl_4 , the 2:1 complexes $\text{ZrCl}_4(\text{L})_2$ (**3**) and $\text{HfCl}_4(\text{L})_2$ (**4**) were obtained in good isolated yields by treatment with a slight excess of **1** in CH_2Cl_2 (Scheme 2, b). Compounds **2a** and **2b** are sensitive towards hydrolysis, while **2a** is otherwise stable at -20 °C and **2b** decomposes gradually. Compounds **3** and **4** are less reactive than **2a** and can be handled in air, but long-term storage under an inert atmosphere at low temperature is recommended. It is worth mentioning that in each case the complex formation turned out to be irreversible. Complexes **2a**, **3** and **4** dissolve in THF under formation of the corresponding $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ complex ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), and the decomposition products CHF_3 and CF_3I have been detected instead of the liberated iodane **1** (cf. Figure S6). The thermal stability of the isolated complexes was investigated by

TG/DTA analyses (cf. Figures S11–S14). The decomposition temperature of **2a** is relatively low at 102 °C, while thermal decomposition of **3** (133 °C) and **4** (139 °C) was observed at similar temperatures as for free **1** (136 °C).



Scheme 2. Complexation of reagent **1** with a) TiCl_4 and b) ZrCl_4 and HfCl_4 .

The identity of all new compounds **2a**, **2b**, **3** and **4** was confirmed by elemental analyses, ^1H - and ^{19}F -NMR spectroscopy (in CD_2Cl_2), and single-crystal X-ray diffraction. A ^{13}C -NMR spectrum was only obtainable for **2b** due to solubility issues. The latter displays a characteristic quartet signal for the CF_3 group at 100.0 ppm, with a $|^1J_{\text{C,F}}|$ value of 374 Hz, which is considerably smaller than the value of free **1** (398 Hz) and close to the value of trifluoroacetic-acid protonated **1** (367 Hz).^[5] In accordance with the enhanced iodonium character of the coordinated iodane, the ^{19}F -NMR signals of all four complexes are downfield-shifted with respect to free **1**. The ^{19}F chemical shifts of **2a**, **3** and **4** are around -30 ppm, while the signal of **2b** was observed even more downfield-shifted at -17.2 ppm (cf. Figures S3 and S5). Interestingly, not only in the ^{19}F -NMR spectrum of **2a**, but also for **3** and **4** significant broadening and splitting of the signal indicated a complex structural chemistry in solution. The equilibrium between **2a** and **2b** is well illustrated by the presence of the signals of both species in the ^1H -NMR spectra of both compounds.

Single-crystal X-ray structure determination revealed that the I–O bond is completely cleaved in both Ti complexes **2a** and **2b**, and the iodane ligand is better described as a zwitterionic iodonium alcoholate (cf. Scheme 1, c; non-bonding I⋯O separations $309.7(3)$ and $313.6(3)$ pm for **2a**, and $308.2(2)$ pm for **2b**). This model is in agreement with the observed Ti–O distances (**2a**: $176.5(3)$ – $176.6(3)$ pm; **2b**: $172.9(2)$ pm), being comparable with values for other titanium alcoholates.^[8,9] Compound **2a** displays a centrosymmetric dinuclear structure, comprising a complex $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6(\text{L})_4]^{2+}$ cation and two chloride counterions (Figure 2, a). The central structural motif is a planar Ti_2Cl_2 ring containing two μ -bridging chlorido ligands. The titanium atoms are

COMMUNICATION

coordinated in a typical octahedral fashion by four Cl atoms and the O atoms of two *cis*-arranged iodonium alcoholate ligands. The reactive trifluoromethyl iodonium moiety is stabilized by two I $\cdots$ Cl contacts, resulting in a typical square-planar coordination of iodine.^[5] Therefore, the chloride counterions are fixed by two iodine atoms in a tilted fashion. Complex **2b** (Figure 2, b) consists of two distorted-octahedrally coordinated Ti centers linked by three μ -bridging chlorido ligands, with the alkoxy moiety of a trifluoromethyl iodonium alcoholate ligand attached to one Ti atom. The I $^{+}$ CF $_3$ moiety is again stabilized by I $\cdots$ Cl contacts, leading to square-planar coordination of iodine. Thereby, μ -bridging coordination of one chlorine atom leads to formation of a supramolecular dimer, featuring a cyclic I $_2$ Cl $_2$ core. The significance of the secondary I $\cdots$ Cl bonds is illustrated by a considerable elongation of the corresponding Ti-Cl bond to 231.6(1) pm, while all other terminal Ti-Cl bonds are in a narrow range of 221.0(1)–222.9(1) pm.

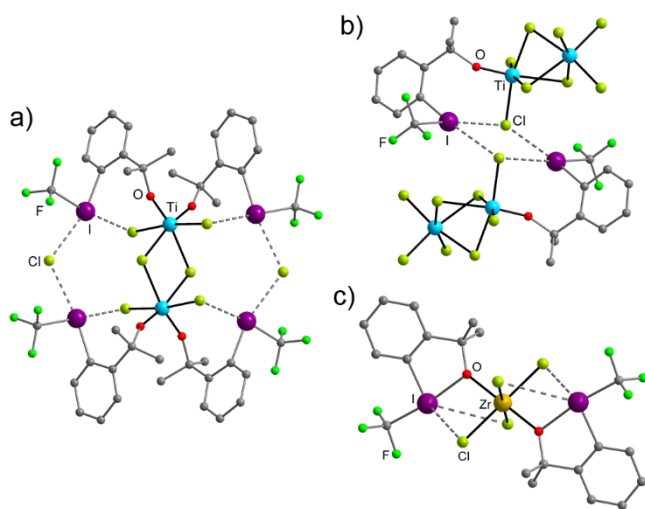
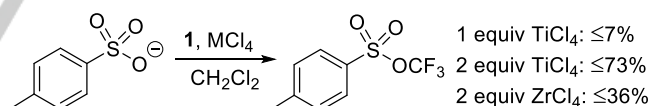


Figure 2. Molecular structures of complexes **2a** (a), **2b** (b), and **3** (c; complex **4** is isotopic). For crystallographic details, see the SI.

The heavier group IV metal complexes **3** and **4** are isotopic and exhibit virtually identical molecular structures (Figure 2, c). In the centrosymmetric molecules, a single metal center is octahedrally coordinated by four terminal chlorido ligands and two iodonate ligands in a *trans* arrangement. Interestingly, the I-O bond within the iodonate ligands is not cleaved as in the case of **2a** and **2b**, but only elongated to 243.1(2) pm (**3**) or 243.3(2) pm (**4**), respectively. These values are considerably larger than the I-O distance observed in the previously reported gold(I) complex (228.1(4) pm),^[7] and comparable with that of protonated forms of **1**, e.g. 249.5(1) pm in the HNTf $_2$ adduct.^[5] The model of neutral iodonate ligands also fits to the M-O bond lengths of 210.0(2) pm (**3**) and 209.3(2) pm (**4**). Therefore, the bonds are considerably longer than in Zr and Hf alcoholates,^[10,11] but shorter than in complexes with classical ether ligands.^[12–14] The molecular structures of **3** and **4** are again supported by secondary I $\cdots$ Cl bonding, but this time the iodine atom is penta-coordinated by two additional I $\cdots$ Cl contacts rather than displaying the more usual

square-planar coordination. It is worth mentioning that the I-CF $_3$ bond lengths are very similar in all four complexes at 220.8(4)–222.1(3) pm, which is significantly smaller than in free **1** (I-CF $_3$ 226.7(2) pm).^[15] A similar I-C bond shortening has been observed in protonated forms of **1**.^[5]

To gain deeper insights into structure-reactivity relationships of the new complexes, we conducted a combined electrochemical/computational study (see the SI for details). The cyclovoltograms of all four metal complexes revealed that they are more easily reduced as compared to non-activated iodonate **1** (E_{pc} = –2.90 V vs. FeCp $_2$ /FeCp $_2^+$ in CH $_2$ Cl $_2$). The first reduction peak was observed at –1.00 V (**2a**), –0.57 V (**2b in situ**), –0.57 V (**3**), and –0.57 V (**4**). DFT calculations of the frontier molecular orbitals of the complexes shows that the LUMO is localized at the metal center and at the hypervalent iodine fragment in each complex. However, formal reduction of the metal center is expected to be feasible only for the titanium complexes, while zirconium and hafnium are not redox-active. The literature holds several examples for reductions of titanium(IV) to titanium(III) complexes,^[16,17] while reductions of zirconium and hafnium complexes are usually ligand-centered.^[18,19] Computational results of the singly-reduced species corresponding to **2a** and **3** are in perfect agreement with these expectations. While the SOMO in the case of **2a $^-$ is centered at one of the two Ti atoms (suggesting the formation of a mixed Ti(III)/Ti(IV) species upon reduction), in **3 $^-$ one of the two iodonate ligands is reduced to a 2-(2-iodophenyl)propan-2-olate ligand, and a CF $_3$ radical is liberated. Electrochemical oxidation of **2a**, **2b**, **3**, and **4** was observed in a range of +1.2 V to +1.4 V vs. FeCp $_2$ /FeCp $_2^+$. The HOMO in all four complexes was computed to be exclusively chlorine-centered, and therefore oxidation can be expected to form chlorine radicals rather than highly oxidized iodine species. The difficulty in oxidizing iodonate reagents to iodine(V) compounds has been demonstrated previously.^[20]****



Scheme 3. Trifluoromethylation of *para*-toluenesulfonate with TiCl $_4$ - or ZrCl $_4$ -activated reagent **1** (Conditions: 0.1–0.2 mol/L substrate in CH $_2$ Cl $_2$, 1.0–1.2 equiv. **1**, r.t. to 40 °C, 16 h; see Table S1 for details).

Finally, to demonstrate the utility of the new complexes in trifluoromethylation reactions, we performed a reactivity screening of iodonate **1** with tetrabutylammonium *para*-toluenesulfonate in the presence of TiCl $_4$ or ZrCl $_4$ (see Table S1 for details). As opposed to the parent sulfonic acids, which react readily with the non-activated reagent **1** to the corresponding trifluoromethyl sulfonates, sulfonate salts do not.^[2,21] However, in the presence of TiCl $_4$, **1** reacts indeed with *para*-toluenesulfonate to the corresponding trifluoromethylated product in good yields (Scheme 3). A maximal 19 F-NMR yield of 73% of the trifluoromethyl sulfonate was achieved with 2 equiv. TiCl $_4$ in CH $_2$ Cl $_2$ solution at 40 °C. With less than 2 equiv. of TiCl $_4$, the yields were always below 10%, which can be attributed to the much lower solubility of **2a** as compared to **2b**. Good yields of the

COMMUNICATION

trifluoromethyl sulfonate were also obtained using *in-situ* prepared **2b** in chloroform or toluene, while the use of THF as solvent led to only trace amounts of product. This finding can be attributed to the formation of $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$. An increase of the temperature above 40 °C did not result in a significant improvement of the yield. When TiCl_4 was replaced by ZrCl_4 under comparable reaction conditions, the ^{19}F -NMR yield dropped to below 30%, reflecting the lower reactivity of complex **3** as compared to **2b**.

To summarize the results reported here, four novel complexes of the hypervalent iodine reagent **1** with group-IV-metal chlorides were prepared and fully characterized. These complexes display remarkable stability and persistence making activated forms of **1** more accessible. Additionally, the reactivity of **1** in electrophilic trifluoromethylations can be fine-tuned by complexation with different metal chlorides, following the order $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4 < \text{TiCl}_4 < 2 \text{ TiCl}_4$. All complexes are readily prepared, and the titanium complex **2b** turned out to be a powerful CF_3^+ transfer reagent. While in the previous literature activation of iodane **1** was often achieved by protonation, the reaction of **2b** with *para*-toluenesulfonates is a unique model for electrophilic trifluoromethylation under aprotic conditions. In view of these reactivity properties and the easy *in-situ* preparation, we believe that **2b** has a significant application potential also for a wide range of other substrates. Moreover, the zirconium complex **3** represents a mild reagent variant and may find application for the trifluoromethylation of highly functionalized substrates.

Author Information

Current Address:

Dr. P. Liebing, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Chemie, Universitätsplatz 2, 39108 Magdeburg, Germany.

ORCID:

Phil Liebing: 0000-0002-4660-1691

Antonio Togni: 0000-0003-3868-1799

Acknowledgements

We thank the Regional Computing Center of the University of Cologne (RRZK) for providing computing time on the DFG-funded High-Performance Computing (HPC) system CHEOPS as well as for the support. General financial support by ETH Zurich is gratefully acknowledged.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: hypervalent iodine • trifluoromethylation • iodonium • titanium • zirconium • hafnium

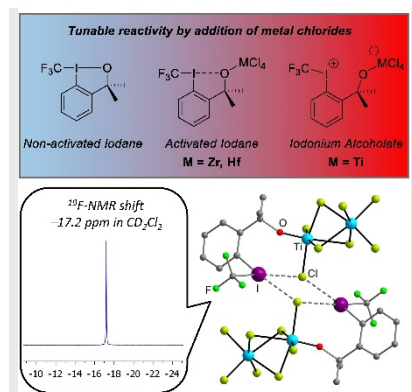
- [1] P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2579–2586.
- [2] J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650–682.
- [3] X. Wang, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1712–1724.
- [4] P. Liebing, F. Oehler, M. Wagner, P. F. Tripet, A. Togni, *Organometallics* **2018**, *37*, 570–583.
- [5] P. Liebing, E. Pietrasiak, E. Otth, J. Kalim, D. Bornemann, A. Togni, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 27–28, 3771–3781.
- [6] J. N. Brantley, A. V. Samant, F. D. Toste, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 341–350.
- [7] H. S. M. Siah, A. Fiksdahl, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *197*, 24–33.
- [8] J. Pauls, E. Iravani, P. Köhl, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 876–884.
- [9] N. A. Kolosov, V. A. Tuskaev, S. C. Gageva, I. V. Fedyanin, V. N. Khrustalev, O. V. Polyakova, B. M. Bulychev, *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 266–276.
- [10] R. Pothiraja, A. Milanov, H. Parala, M. Winter, R. A. Fischer, A. Devi, *Dalton Trans.* **2009**, 654–663.
- [11] T. J. Boyle, L. A. M. Steele, P. D. Burton, S. M. Hoppe, C. Lockhart, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12075–12092.
- [12] M. Eberle, C. Röhr, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 566–568.
- [13] V. Reimer, T. P. Spaniol, J. Okuda, H. Ebeling, A. Tuchbreiter, R. Mülhaupt, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 221–227.
- [14] S. A. Duraj, R. L. R. Towns, R. J. Baker, J. Schupp, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *C46*, 890–892.
- [15] I. Kieltch, P. Eisenberger, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 754–757.
- [16] A. Kuhn, J. Conradie, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *453*, 247–256.
- [17] A. Kuhn, J. Conradie, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 662–670.
- [18] T. Nyokong, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 107–116.
- [19] M. K. M. Rabia, G. Y. Aly, M. A. F. Al-Mohanna, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **2004**, *34*, 1651–1674.
- [20] S. Gruber, S. M. Ametamey, R. Schibli, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8999–9002.
- [21] R. Koller, Q. Huchert, P. Battaglia, J. M. Welch, A. Togni, *Chem. Commun.* **2009**, 5993–5995.

COMMUNICATION

Entry for the Table of Contents

COMMUNICATION

The reactivity of trifluoromethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxole in electrophilic trifluoromethylations can be fine-tuned by complexation with TiCl_4 , ZrCl_4 , and HfCl_4 .



P. Liebing, J. Kalim, N. Arefyeva, F. Oehler, M. Wickleder, A. Togni*

Page No. – Page No.

A Tunable Trifluoromethyl-Iodonium Reagent

COMMUNICATION

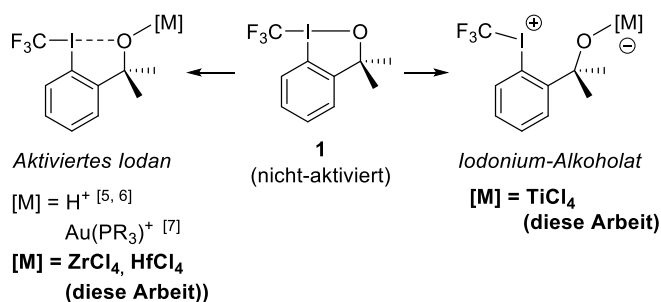
Ein abstimmbares Trifluoromethyl-Iodonium-Reagenz

Phil Liebing,^[a] Jorna Kalim,^[a] Natalia Arefyeva,^[b] Florian Oehler,^[c] Mathias Wickleder^[b] und Antonio Togni^{*[a]}

Abstract: Vier Komplexe von MCl_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) mit dem hypervalenten Trifluormethylierungs-Reagenz Trifluormethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxol (**1**, = **L**) sind beschrieben. Mit $TiCl_4$ erfolgt eine I-O-Bindungsspaltung, die zur Bildung der Trifluormethyl-iodonium-Alkohol-Komplexe $[Ti_2Cl_6(L)_4]Cl_2$ (**2a**) und $Ti_2Cl_6(L)$ (**2b**) führt. Umsetzungen von **1** mit $ZrCl_4$ und $HfCl_4$ liefern die Komplexe $ZrCl_4(L)_2$ (**3**) und $HfCl_4(L)_2$ (**4**), in denen die ursprüngliche I-O-Bindung bestehen bleibt, aber verglichen mit freiem **1** verlängert ist. Somit kann die Reaktivität von **1** einfach und praktikabel durch Zugabe verschiedener Metallchloride variiert werden, wobei die Reihenfolge $ZrCl_4/HfCl_4 < TiCl_4 < 2 TiCl_4$ gilt. Die Komplexe **2a**, **3** und **4** sind bemerkenswert lagerstabile Formen des aktivierten Reagenzes **1**, während **2b** leicht *in situ* zugänglich ist. **2a** und **2b** repräsentieren die ersten „echten“ Iodan-basierten Trifluormethyl-iodonium-Reagenzien, also mit einer vollständig gespaltenen I-O-Bindung. Es wurde gezeigt, dass sich die neuen Komplexe zur Trifluormethylierung von *para*-Toluolsulfonat unter aprotischen Bedingungen eignen.

Hypervalente Iodreagenzien zur elektrophilen Trifluormethylierung sind aus preisgünstigen Ausgangsstoffen leicht zugänglich und lagerstabil. Seit der ersten Veröffentlichung aus unserem Labor 2006 ist ihre Vielseitigkeit umfassend demonstriert worden.^[1,2] Die bekanntesten Reagenzien sind 1-(Trifluormethyl)-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-on („Tognis Reagenz I“ oder „Säurereagenz“) und Trifluormethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxol („Tognis Reagenz II“ oder „Alkoholreagenz“) (**1**, = **L**). Diese Verbindungen sind erfolgreich zur Trifluormethylierung von diversen C-, O-, N-, S- und P-zentrierten Nukleophilen eingesetzt worden, wobei die Reagenzien verschiedene Reaktivitätsmuster zeigen. So zeigen die Iodane in vielen Fällen Radikalreaktionen, welche durch Übergangsmetall-katalysatoren oder durch Einelektronenreduktion des Reagenzes initiiert werden können.^[2,3] Wir haben kürzlich gezeigt, dass Cobalt(II)-Komplexe mit den Reagenzien in entsprechende

Trifluormethylcobalt(III)-Komplexe überführt werden können.^[4] Andererseits verstärkt die Protonierung oder Koordination eines Iodans an ein Lewis-acides Metall dessen elektrophilen Charakter, sodass CF_3^+ -äquivalente Spezies entstehen (Schema 1). Beispielsweise reagieren die Iodane bereitwillig mit Thiolen und Sulfonsäuren zu den entsprechenden trifluormethylierten Produkten und die weniger aciden Alkohole werden durch Aktivierung des Reagenzes mit $Zn(NTf)_2$ ($Tf = Triflat$) in entsprechende Trifluormethylether überführt.^[2] Eine Reihe von Säure-Addukten von **1** sind von uns^[5] sowie von Toste und Mitarbeitern^[6] strukturell charakterisiert worden. Nach unserem Wissen der einzige strukturell charakterisierte Metallkomplex von **1** ist der Gold(I)-Komplex $[(L)Au(P^iBu_2Bph)]SbF_6$ ($Bph = biphenyl-2-yl$).^[7] In allen bekannten protonierten Iodanen und Metallkomplexen ist die I-O-Bindung deutlich verlängert, was eine Verstärkung des Iodonium-Charakters mit sich bringt. Allerdings steht die Darstellung „echter“ Iodan-basierter Iodonium-Reagenzien (also mit einer vollständig gespaltenen I-O-Bindung) noch aus, denn die aktivierten Reagenzien sind oft instabil. Nachteile der bekannten Aktivierungsmethoden sind außerdem eine potentielle Intoleranz vieler Substrate gegenüber protischen Reagenzien sowie der hohe Preis von Goldverbindungen. Aus den genannten Gründen waren wir an neuen Modellkomplexen mit **1** als Ligand interessiert, die eine regelbare Reaktivität hinsichtlich des Iodan-/Iodonium-Dualismus zeigen. Gruppe-IV-Metallchloride wurden aufgrund ihres stark oxophilen Charakters gewählt, da hier die bereitwillige Bildung von Komplexen mit Iodan-Liganden zu erwarten war. Wir berichten hier über die Synthese, vollständige Charakterisierung und Reaktivität von $TiCl_4$ -, $ZrCl_4$ - und $HfCl_4$ -Addukten des Reagenzes **1**.



Schema 1. Aktivierung des Iodan-Reagenzes **1** durch Protonierung oder Koordination an ein Metallzentrum.

In einem ersten Screening wurden CH_2Cl_2 -Lösungen von **1** mit verschiedenen Mengen $TiCl_4$ hergestellt und deren ^{19}F -NMR-Spektren gemessen (Abbildung 1). Grundsätzlich verschiebt sich mit steigender $TiCl_4$ -Menge das Signal der CF_3 -Gruppe zunehmend zu tieferem Feld, was angesichts des verstärkten

- [a] Dr. P. Liebing, J. Kalim, Prof. Dr. Antonio Togni
Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften
Vladimir-Prelog-Weg 2, 8093 Zürich, Schweiz
E-mail: antonio.togni@inorg.chem.ethz.ch
- [b] Dr. N. Arefyeva, Prof. Dr. Mathias Wickleder
University zu Köln
Department für Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Greinstr. 6, 50939 Köln, Deutschland
- [c] Dr. F. Oehler
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Chemie
Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Saale), Deutschland

Zusätzliche Informationen zu diesem Artikel sind über einen Link am Ende dieses Dokuments zu finden.

COMMUNICATION

Iodonium-Charakters des Iodans durch Koordination an Titan der Erwartung entspricht.^[2] Eine starke Signalverbreiterung bis zu 0,25 Äquiv. TiCl_4 ist mit einem Gleichgewicht zwischen freiem und komplex-gebundenem **1** erklärbar und das Verschwinden des Signals zwischen 0,25 und 0,50 Äquiv. resultiert durch Ausfällen eines Metallkomplexes aus der Lösung. Ab 1,00 Äquiv. TiCl_4 beginnt sich der Niederschlag wieder zu lösen, wobei die Lösung deutlich gelb gefärbt ist und ein neues ^{19}F -NMR-Signal um -18 ppm erscheint. Dieses Verhalten deutet auf ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Titankomplexen hin: schwerlösliches farbloses $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6(\text{L})_4]\text{Cl}_2$ (**2a**) und lösliches gelbes $\text{Ti}_2\text{Cl}_6(\text{L})$ (**2b**) (Schema 2, a). Komplex **2a** konnte aufgrund seiner Schwerlöslichkeit leicht in guter Ausbeute isoliert werden, wohingegen Versuche zur Isolierung von **2b** stets Mischungen mit **2a** lieferten. Allerdings können Lösungen von **2b** bequem durch Zugabe eines Überschusses TiCl_4 zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von **1** *in situ* präpariert werden.

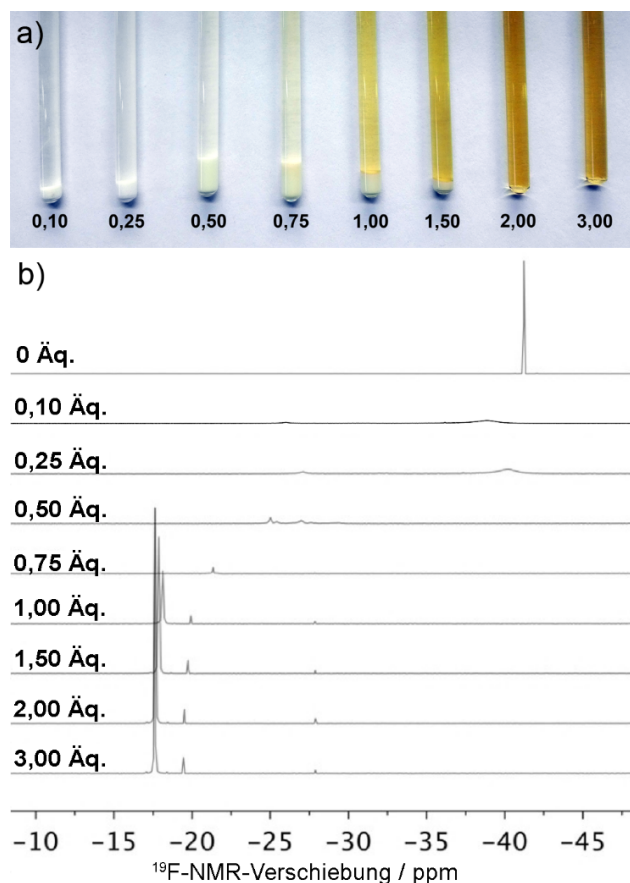
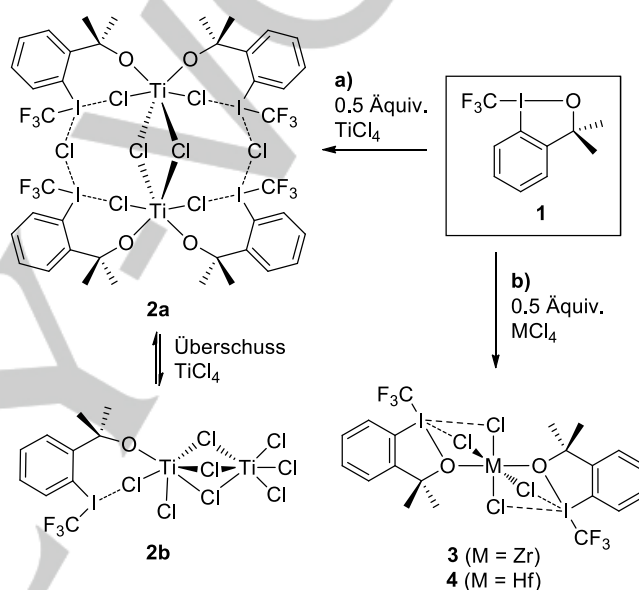


Abbildung 1. a) Proben von Reagenz **1** (0,1 mol/L) in CH_2Cl_2 mit verschiedenen äquivalenten Mengen TiCl_4 und b) ^{19}F -NMR-Spektren derselben.

Obwohl ZrCl_4 und HfCl_4 weitaus weniger reaktiv als TiCl_4 sind, konnten die Komplexe $\text{ZrCl}_4(\text{L})_2$ (**3**) und $\text{HfCl}_4(\text{L})_2$ (**4**) in guten isolierten Ausbeuten durch Zugabe eines leichten Überschusses von **1** in CH_2Cl_2 -Lösung erhalten werden (Schema 2, b). Verbindungen **2a** und **2b** sind hydrolyseempfindlich, wobei **2a** anderweitig stabil bei -20 °C ist und **2b** sich allmählich zersetzt.

Verbindungen **3** und **4** sind weniger reaktiv als **2a** und können an der Luft gehandhabt werden, aber eine Langzeitlagerung unter Inertgasatmosphäre bei niedriger Temperatur ist empfehlenswert. Erwähnenswert ist auch, dass die Komplexbildung in allen Fällen irreversibel ist. So lösen sich die Komplexe **2a**, **3** und **4** in THF unter Bildung des entsprechenden $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ -Komplexes ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) und den Zersetzungsprodukten CHF_3 und CF_3I anstelle des freigesetzten Iodans **1**. (vgl. Abbildung S6). Die thermische Stabilität der isolierten Komplexe wurde mittels TG/DTA untersucht (vgl. Abbildungen S11–S14). Die Zersetzungstemperatur von **2a** liegt mit 102 °C vergleichsweise niedrig, während die thermische Zersetzung von **3** (133 °C) und **4** (139 °C) bei ähnlichen Temperaturen wie bei freiem **1** (136 °C) einsetzt.



Schema 2. Komplexbildung von Reagenz **1** mit a) TiCl_4 und b) ZrCl_4 und HfCl_4 .

Die Identität der neuen Verbindungen **2a**, **2b**, **3** und **4** wurde durch Elementaranalysen, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie (in CD_2Cl_2) und Einkristall-Röntgendiffraktometrie aufgeklärt. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum war aus Löslichkeitsgründen nur für **2b** zugänglich. Letzteres zeigt ein charakteristisches Quartettssignal der CF_3 -Gruppe bei $100,0$ ppm mit einem $[^1J_{\text{C,F}}]$ -Wert von 374 Hz, welcher deutlich kleiner als der Wert für freies **1** (398 Hz) ist und dem Wert für Trifluoressigsäure-protoniertes **1** (367 Hz) ähnelt.^[5] Die ^{19}F -NMR-Signale aller vier Komplexe sind bezogen auf freies **1** tieffeldverschoben, was einen erhöhten Iodonium-Charakter des koordinierten Iodans bestätigt. Die Signale von **2a**, **3** und **4** liegen um -30 ppm, während das Signal von **2b** mit $-17,2$ ppm noch weiter im Tieffeld gefunden wurde (vgl. Abbildungen S3 und S5). Interessanterweise deuten nicht nur im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2a**, sondern auch im Fall von **3** und **4** signifikante Signalverbreiterungen und -aufspaltungen auf eine komplexe Strukturchemie in Lösung hin. Das Gleichgewicht zwischen **2a** und **2b** wird gut durch die Präsenz der Signale beider Spezies in den ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen veranschaulicht.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen haben gezeigt, dass die I-O-Bindung in **2a** und **2b** komplett gespalten ist, weshalb der

COMMUNICATION

Iodan-Ligand besser als zwitterionisches Iodonium-Alkoholat zu beschreiben ist (vgl. Schema 1, c; I...O-Nichtbindungsabstände 309,7(3) und 313,6(3) pm für **2a**, und 308,2(2) pm für **2b**). Dieses Modell passt zu den ermittelten Ti-O-Abständen (**2a**: 176,5(3)–176,6(3) pm; **2b**: 172,9(2) pm), denn diese sind vergleichbar mit denen in anderen Titan-Alkoholaten.^[8,9] Verbindung **2a** besitzt eine zentrosymmetrische zweikernige Struktur mit einem komplexen $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6(\text{L})_4]^{2+}$ -Kation und zwei Chlorid-Gegenionen (Abbildung 2, a). Das zentrale Strukturmotiv ist ein planarer Ti_2Cl_2 -Ring mit zwei μ -verbrückenden Chlorido-Liganden. Die Titanatome besitzen eine typische oktaedrische Koordination durch vier Cl-Atome und die O-Atome zweier *cis*-angeordneter Iodonium-Alkoholat-Liganden. Die reaktive Trifluormethyl-iodonium-Einheit ist durch zwei I...Cl-Kontakte stabilisiert, woraus eine typische quadratisch-planare Koordination des Iods resultiert.^[5] Die Chlorid-Gegenionen sind entsprechend durch zwei I-Atome in einer gewinkelten Anordnung fixiert. Komplex **2b** (Abbildung 2, b) besteht aus zwei verzerrt-oktaedrisch koordinierten Ti-Zentren, die durch drei μ -verbrückende Chlorido-Liganden verknüpft sind. Die Alkoxy-Einheit eines Trifluormethyl-iodonium-Alkoholat-Liganden ist an eines der beiden Ti-Atome gebunden. Die I^+CF_3 -Gruppe ist erneut durch I...Cl-Kontakte stabilisiert, woraus sich eine quadratisch-planare Koordination des I-Atoms ergibt. Dabei führt die μ -verbrückende Koordination eines Chlor-Atoms zur Bildung eines supramolekularen Dimers mit einem cyclischen I_2Cl_2 -Kern. Die Signifikanz der sekundären I...Cl-Bindungen zeigt sich an einer deutlich verlängerten Ti-Cl-Bindung von 231,6(1) pm, während alle anderen terminalen Ti-Cl-Bindungen in einem schmalen Intervall von 221,0(1)–222,9(1) pm liegen.

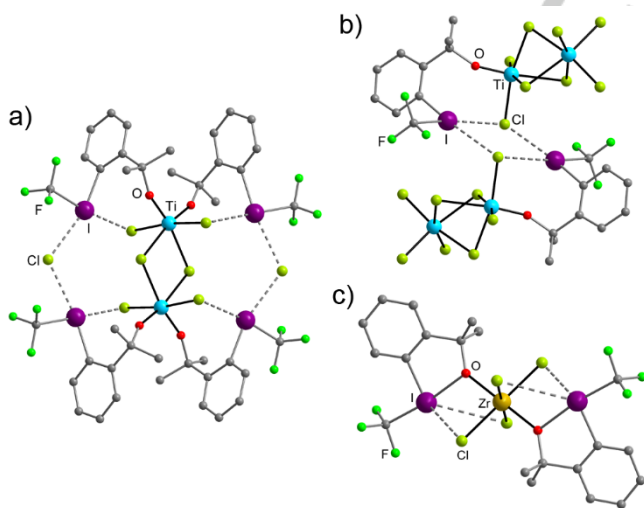
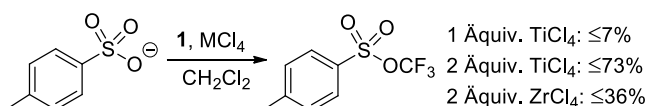


Abbildung 2. Molekülstrukturen der Komplexe **2a** (a), **2b** (b) und **3** (c; Komplex **4** ist isotyp). Für kristallographische Details, siehe SI.

Die Komplexe der schwereren Gruppe-IV-Metalle, **3** und **4**, sind isotyp und besitzen praktisch identische Molekülstrukturen (Abbildung 2, c). In den zentrosymmetrischen Molekülen ist ein einzelnes Metallzentrum durch vier Chlorido-Liganden und zwei *trans*-angeordnete Iodan-Liganden oktaedrisch koordiniert.

Interessanterweise ist die I-O-Bindung innerhalb der Iodan-Liganden nicht gespalten wie in **2a** und **2b**, sondern lediglich auf 243,1(2) pm (**3**) bzw. 243,3(2) pm (**4**) verlängert. Diese Werte sind deutlich größer als die I-O-Abstände im zuvor beschriebenen Gold(I)-Komplex (228,1(4) pm)^[7] und vergleichbar mit denen in protonierten Formen von **1**, z.B. 249,5(1) pm im HNTf_2 -Addukt.^[5] Die Modellvorstellung neutraler Iodan-Liganden ist auch mit den M-O-Bindungslängen von 210,0(2) pm (**3**) und 209,3(2) pm (**4**) vereinbar. So sind die Bindungen deutlich länger als in Zr- und Hf-Alkoholaten,^[10,11] aber kürzer als in Komplexen mit klassischen Ether-Liganden.^[12–14] Auch die Molekülstrukturen von **3** und **4** werden wohl durch sekundäre I...Cl-Bindungen stabilisiert, aber hier ist das Iod-Atom durch zwei I...Cl-Kontakte fünffach koordiniert, anstelle eine typischere quadratisch-planare Koordination zu realisieren. Erwähnenswert ist, dass die I- CF_3 -Bindungslängen in allen vier Komplexen mit 220,8(4)–222,1(3) pm sehr ähnlich sind, aber signifikant kleiner als in freiem **1** (226,7(2) pm).^[15] Eine vergleichbare I-C-Bindungsverkürzung ist in protonierten Formen von **1** beobachtet worden.^[5]

Um tiefere Einblicke in Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen der neuen Komplexe zu erhalten, haben wir eine kombinierte Studie aus elektrochemischen Messungen und quantenchemischen Rechnungen durchgeführt (siehe SI für Details). Die Cyclovoltogramme aller vier Komplexe haben gezeigt, dass sie sich leichter reduzieren lassen als das nicht-aktivierte Iodan **1** ($E_{\text{pc}} = -2.90$ V gegen $\text{FcP}_2/\text{FcP}_2^+$ in CH_2Cl_2). Der erste Reduktionspeak wurde bei -1.00 V (**2a**), -0.57 V (**2b in situ**), -0.57 V (**3**) und -0.57 V (**4**) gemessen. DFT-Berechnungen der Grenzorbitalorbitale zeigen, dass das LUMO in jedem Komplex am Metallzentrum und am hypervalenten Iodfragment lokalisiert ist. Dabei ist eine formale Reduktion des Metallzentrums aber nur bei den Titankomplexen zu erwarten, wohingegen Zirkonium und Hafnium nicht redoxaktiv sind. Die Literatur beinhaltet diverse Beispiele für Reduktionen von Titan(IV)- zu Titan(III)-Komplexen,^[16,17] während die Reduktion von Zirkonium- und Hafnium-Komplexen normalerweise ligandzentriert ist.^[18,19] DFT-Rechnungen zu den von **2a** und **3** abgeleiteten einfach reduzierten Spezies sind in perfektem Einklang mit diesen Erwartungen. Während das SOMO im Fall von **2a** an einem der beiden Ti-Atome zentriert ist (was auf die Bildung einer gemischten Ti(III)/Ti(IV)-Spezies bei der Reduktion hindeutet), wurde in **3** einer der beiden Iodan-Liganden unter Abspaltung eines CF_3 -Radikals zu einem 2-(2-iodphenyl)propan-2-olat-Liganden reduziert. Die elektrochemische Oxidation von **2a**, **2b**, **3** und **4** wurde im Bereich von +1.2 V bis +1.4 V gegen $\text{FcP}_2/\text{FcP}_2^+$ beobachtet. Das berechnete HOMO ist in allen vier Komplexen ausschließlich Chlor-zentriert, womit bei der Oxidation die Freisetzung von Chlorradikalen wahrscheinlicher erscheint als die Bildung hoch oxidierten Iod-Spezies. Die



Schema 3. Trifluormethylierung von *para*-Toluolsulfonat mit TiCl_4 - oder ZrCl_4 -aktiviertem Reagenz **1** (Bedingungen: 0,1–0,2 mol/L Substrat in CH_2Cl_2 , 1,0–2,0 Äquiv. **1**, RT bis 40 °C, 16 Std.; siehe Tabelle S1 für Details).

COMMUNICATION

Schwierigkeit, Iodan-Reagenzien zu Iod(V)-Verbindungen zu oxidieren, ist bereits demonstriert worden.^[20]

Um zuletzt noch die Anwendbarkeit der neuen Komplexe für Trifluormethylierungsreaktionen zu demonstrieren, haben wir ein Reaktivitätsscreening des Iodans **1** mit Tetrabutylammonium-*para*-toluolsulfonat in Anwesenheit von TiCl₄ oder ZrCl₄ durchgeführt (siehe Tabelle S1 für Details). Im Gegensatz zu den zugrundeliegenden Sulfonsäuren reagieren Sulfonat-Salze nicht direkt mit **1** zu Trifluormethylsulfonaten.^[2,21] In Anwesenheit von TiCl₄ reagiert **1** nun tatsächlich mit *para*-Toluolsulfonat in guter Ausbeute zum entsprechenden trifluormethylierten Produkt (Schema 3). Eine maximale ¹⁹F-NMR-Ausbeute des Trifluormethylsulfonats von 73% wurde mit 2 Äquiv. TiCl₄ in CH₂Cl₂-Lösung bei 40 °C erzielt. Mit weniger als 2 Äquiv. TiCl₄ lag die Ausbeute stets unterhalb 10%, was wohl auf die wesentlich geringere Löslichkeit von **2a** verglichen mit **2b** zurückzuführen ist. Gute Ausbeuten des Trifluormethylsulfonats wurden auch mit *in-situ*-erzeugtem **2b** in Chloroform oder Toluol erzielt, wohingegen sich bei Verwendung von THF als Lösungsmittel nur Spuren des Zielprodukts bildeten. Dieser Befund ist mit der Bildung von TiCl₄(THF)₂ zu erklären. Wurde TiCl₄ unter vergleichbaren Bedingungen durch ZrCl₄ ersetzt, so sank die ¹⁹F-NMR-Ausbeute unter 30%, was die geringere Reaktivität von **3** verglichen mit **2b** widerspiegelt.

Die hier berichteten Ergebnisse können so zusammengefasst werden, dass wir vier neue Komplexe des hypervalenten Iodreagenzes **1** mit Gruppe-IV-Metallchloriden synthetisiert und umfassend charakterisiert haben. Diese Komplexe besitzen eine bemerkenswerte Stabilität und machen somit aktivierte Formen von **1** besser zugänglich. Darüber hinaus kann die Reaktivität von **1** in Trifluormethylierungen durch Komplexbildung mit verschiedenen Metallchloriden präzise abgestimmt werden, wobei die Reihenfolge ZrCl₄/HfCl₄ < TiCl₄ < 2 TiCl₄ gilt. Alle Komplexe sind präparativ leicht zugänglich und insbesondere der Titankomplex **2b** hat sich als wirkungsvolles CF₃⁺-Transferreagenz erwiesen. Während in der vorangegangenen Literatur die Aktivierung des Iodans **1** oft durch Protonierung erreicht wurde, ist die Reaktion von **2b** mit *para*-Toluolsulfonat ein einzigartiges Modell für elektrophile Trifluormethylierungen unter aprotischen Bedingungen. Angesichts dieser Reaktivitätseigenschaften und der einfachen *in-situ*-Herstellung glauben wir, dass **2b** auch für eine große Spannbreite anderer Substrate ein signifikantes Anwendungspotential aufweist. Zudem handelt es sich beim Zirkoniumkomplex **3** um eine mildere Variante des Reagenzes, die Anwendung zur Trifluormethylierung hoch funktionalisierter Substrate finden könnte.

Autoreninformationen

Aktuelle Adresse:

Dr. P. Liebing, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Chemie, Universitätsplatz 2, 39108 Magdeburg, Deutschland.

ORCID:

Phil Liebing: 0000-0002-4660-1691

Antonio Togni: 0000-0003-3868-1799

Danksagung

Wir danken dem Regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln (RRZK) für die gewährten Rechnerkapazitäten im Rahmen des DFG-geförderten High-Performance Computing (HPC) Systems CHEOPS sowie für die Unterstützung. Der ETH Zürich gebührt Dank für die allgemeine finanzielle Unterstützung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Hypervalentes Iod • Trifluormethylierung • Iodonium • Titan • Zirkonium • Hafnium

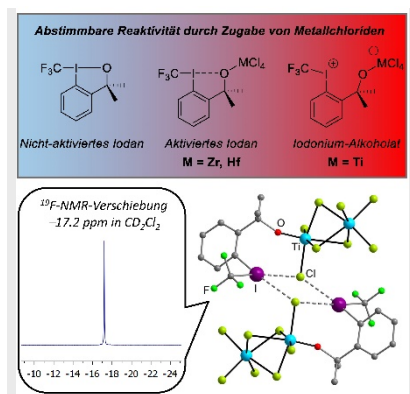
- [1] P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2579–2586.
- [2] J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650–682.
- [3] X. Wang, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1712–1724.
- [4] P. Liebing, F. Oehler, M. Wagner, P. F. Tripet, A. Togni, *Organometallics* **2018**, *37*, 570–583.
- [5] P. Liebing, E. Pietrasiak, E. Otth, J. Kalim, D. Bornemann, A. Togni, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 27–28, 3771–3781.
- [6] J. N. Brantley, A. V. Samant, F. D. Toste, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 341–350.
- [7] H. S. M. Siah, A. Fiksdahl, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *197*, 24–33.
- [8] J. Pauls, E. Iravani, P. Köhl, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 876–884.
- [9] N. A. Kolosov, V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, I. V. Fedyanin, V. N. Khrustalev, O. V. Polyakova, B. M. Bulychiev, *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 266–276.
- [10] R. Pothiraja, A. Milanov, H. Parala, M. Winter, R. A. Fischer, A. Devi, *Dalton Trans.* **2009**, 654–663.
- [11] T. J. Boyle, L. A. M. Steele, P. D. Burton, S. M. Hoppe, C. Lockhart, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12075–12092.
- [12] M. Eberle, C. Röhr, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 566–568.
- [13] V. Reimer, T. P. Spaniol, J. Okuda, H. Ebeling, A. Tuchbreiter, R. Mülhaupt, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 221–227.
- [14] S. A. Duraj, R. L. R. Towns, R. J. Baker, J. Schupp, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *C46*, 890–892.
- [15] I. Kieltch, P. Eisenberger, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 754–757.
- [16] A. Kuhn, J. Conradie, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *453*, 247–256.
- [17] A. Kuhn, J. Conradie, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 662–670.
- [18] T. Nyokong, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 107–116.
- [19] M. K. M. Rabia, G. Y. Aly, M. A. F. Al-Mohanna, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **2004**, *34*, 1651–1674.
- [20] S. Gruber, S. M. Ametamey, R. Schibli, *Chem. Commun.* **2018**, 8999–9002.
- [21] R. Koller, Q. Huchert, P. Battaglia, J. M. Welch, A. Togni, *Chem. Commun.* **2009**, 5993–5995.

COMMUNICATION

Entry for the Table of Contents

COMMUNICATION

Die Reaktivität von Trifluormethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxol in elektrophilen Trifluormethylierungen kann durch Komplexierung mit TiCl_4 , ZrCl_4 und HfCl_4 präzise abgestimmt werden.



P. Liebing, J. Kalim, N. Arefyeva, F. Oehler, M. Wickleder, A. Togni*

Page No. – Page No.

Ein abstimmbares Trifluormethyl-
Iodonium-Reagenz