

Monomer dagegen von  $-0.60$ . Demnach sollte eine höher aggregierte Spezies schwerer ionisierbar sein, was für Hydroxide des Lithiums, Natriums und Kaliums bereits PE-spektroskopisch gezeigt werden konnte<sup>[18]</sup>. Ob sich Ionisierungspotentiale jedoch generell mit einer Ladungstrennung in Alkalimetall-Heteroatom-Bindungen korrelieren lassen, müßte geprüft werden.

Eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3180]

- [1] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmaier, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3777–3786.
- [2] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3388–3396.
- [3] J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 2251–2253.
- [4] K. Huml, *Czech. J. Phys. B* 15 (1965) 699–700. Auch neuere Untersuchungen erbrachten infolge mangelhafter Kristallqualität noch keinen abschließenden Strukturbeweis, jedoch deuten die vorliegenden Daten auf hexamere Assoziate hin (E. Weiss, persönliche Mitteilung 1989).
- [5] Thermoelektrische, kryoskopische und ebullioskopische Molmassenbestimmungen: V. Halaska, L. Lochmann, D. Lim, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33 (1968) 3245–3253.
- [6] Vergleich der IR-Spektren in Lösung und in Substanz: P. Schmidt, L. Lochmann, B. Schneider, *J. Mol. Struct.* 9 (1971) 403–411.
- [7] <sup>7</sup>Li-Relaxation: G. E. Hartwell, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4415–4418.
- [8] Dissoziation zu Monomeren und freien Ionen ist bisher lediglich in DMSO beobachtet worden: J. H. Exner, E. C. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1782–1787.
- [9] G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1257–1259. Die mit der RPD (Retarding Potential Difference)-Technik aufgenommenen Massenspektren zeigen schon bei einem Auftrittspotential von 9.6 eV einen  $\text{Li}_6\text{R}_5^+$ -Peak hoher Intensität, während kleinere Fragmente wie  $\text{Li}_4\text{R}_3^+$  erst bei wesentlich höheren Potentialen erscheinen.
- [10] Gerät UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus, Köln; He-I-Linie; Eichpeaks: Xe (12.14, 13.44 eV) und Ar (15.76, 15.94 eV).
- [11] Bisher sind unseres Wissens keine PE-spektroskopischen Untersuchungen von Alkalimetallalkoholaten in der Gasphase durchgeführt worden. Über eine PE-Messung an mit Methanol bedampften Lithiumoberflächen ist vor einiger Zeit berichtet worden: J. A. Schultz, S. M. Gates, L. G. Pedersen, R. C. Jarnagin, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 156–161; *Surf. Sci.* 118 (1982) 634–648.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; *QCPE* 438, *QCPE Bull.* 2 (1982) 63. Herrn Prof. H.-D. Martin (Universität Düsseldorf) danken wir für anregende Diskussionen im Zusammenhang mit der Durchführung der Rechnungen.
- [13] A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp, R. E. Kirby, *Anal. Chem.* 43 (1971) 375–381; M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1 (1972/73) 13–28; H. Ogata, H. Onizuka, Y. Nihei, H. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3036–3040.
- [14] In diesem Zusammenhang erscheinen massen- sowie PE-spektroskopische Untersuchungen bei höheren Temperaturen sinnvoll, da unter diesen Bedingungen die Dissoziation zu Monomeren denkbar wäre (vgl. [18]). Entsprechende Untersuchungen sind in Vorbereitung.
- [15] Diese Struktur ergibt sich aus ab-initio-Berechnungen z. B. von  $(\text{LiOH})_2$ : K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5421–5426; vgl. auch E. Kaufmann, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1856–1858, zit. Lit.
- [16] Optimierte Geometrie: Li-O 2.10, O-C 1.38, C-C 1.58 Å. Zur Vereinfachung wurde bei den Rechnungen  $D_{3h}$ -Symmetrie vorausgesetzt. Analoge Strukturen sind bei Keton-Enolaten sowie lithiierten sekundären Amiden experimentell gefunden worden: P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 462–468; D. Seebach, unveröffentlicht.
- [17] Nach MNDO berechnete MO-Energien [eV] (Symmetrien der höchsten besetzten Orbitale) von **5**: 9.004 ( $E_g$ ), 9.110 ( $E_u$ ), 9.196 ( $A_{2u}$ ), 9.198 ( $A_{2u}$ ), 9.319 ( $E_u$ ), 9.509 ( $E_g$ ), 9.794 ( $A_{1g}$ ), 9.900 ( $A_{1u}$ ).
- [18] J. M. Dyke, M. Feher, A. Morris, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 41 (1986) 343–355.

## Oxidative Fluorierung von Arenen

Von Jan H. H. Meurs\*, David W. Sopher und Wolf Eilenberg

Selektiv fluorierte Arene, oftmals biologisch aktiv, werden vielfach als pharmakologische Wirkstoffe, Agrochemikalien

[\*] J. H. H. Meurs, D. W. Sopher, W. Eilenberg  
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.)  
Postbus 3003, 1003 AA Amsterdam (Niederlande)

oder als Bausteine zu deren Synthese verwendet<sup>[1]</sup>. Selektive Fluorierungen von Arenen verlaufen jedoch oft mehrstufig oder basieren auf dem Gebrauch hochenergetischer Reagenzien wie elementarem Fluor. Wir berichten nun über die selektive, oxidative Fluorierung von einigen ausgewählten Phenol- und Benzolderivaten in einem HF/Base-Gemisch, in dem Fluorwasserstoff in komplexierter Form vorliegt.

Fluorwasserstoff/Base-Komplexe sind als Reagentien zur direkten Fluorierung und als Fluorquelle bei der oxidativen Fluorierung bekannt<sup>[2]</sup>. Bei letzterer werden oxidativ Arylkationen oder Arylradikalkationen gebildet, die mit Fluoridionen in situ unter Bildung von Fluor-Kohlenstoff-Bindungen reagieren<sup>[3, 4]</sup>. Auf diese Weise konnten wir die Phenole **1a–e** in einem HF/Base-Gemisch unter Zusatz stöchiometrischer Mengen an Blei(IV)-Verbindungen oder an der Anode zu den Dienonen **2a–d** und **2'** umsetzen (Tabelle 1). Ohne Zusatz von Basen bilden sich keine Dienone, sondern nur Polymere<sup>[5]</sup>.

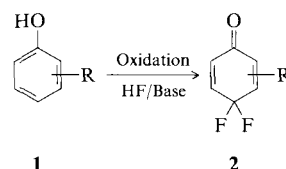
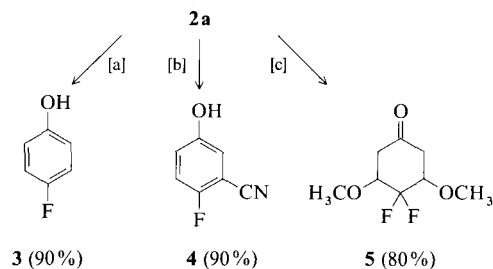


Tabelle 1. Umsetzung der Phenole **1a–1e** in einem HF/Base-Gemisch zu Dienonen.

Phenol	R	Oxidation	HF/Base	Ausbeute, Dienon [Gew.-%] [a]
<b>1a</b>	H	PbO <sub>2</sub>	HF/H <sub>2</sub> O 37/63 (w/w)	12 <b>2a</b> [b]
		PbO <sub>2</sub>	HF/Pyridin 70/30 (w/w)	30(50)
		PbF <sub>4</sub>	9 HF/KF	60(65)
		Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9 HF/KF	37(41)
		Pb(OAc) <sub>4</sub>	9 HF/KF	42(48)
		Anode	3 HF/Et <sub>3</sub> N	25
<b>1b</b>	2-Cl	PbO <sub>2</sub>	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	25 <b>2b</b>
<b>1c</b>	2-CH <sub>3</sub>	Pb(OAc) <sub>4</sub>	9 HF/KF	10 <b>2c</b>
<b>1d</b>	3-CH <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	17 <b>2d</b>
<b>1e</b>	4-CH <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	36 <b>2'</b> [c]

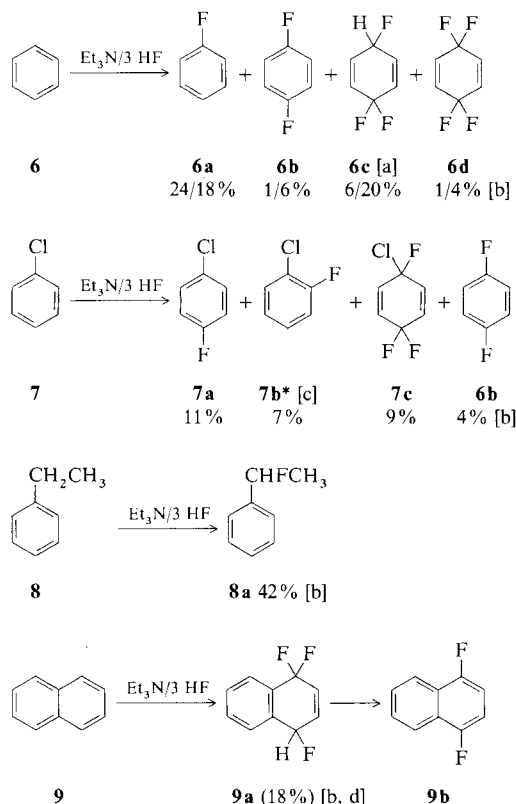
[a] Durch GC-Analyse des isolierten Produktes bestimmt. [b] Nebenprodukt: Benzochinon. [c] **2'**: 4-Fluor-4-methylcyclohexadienon.

Die Dienone **2a–d** und **2'** sind nützliche Zwischenprodukte bei der Synthese substituierter Fluorphenole. Zum Beispiel führt die Hydrierung von **2a** nahezu quantitativ zu *p*-Fluorphenol **3**. Zahlreiche Nucleophile reagieren mit **2a** in einer Michael-Addition, wobei in situ eine Rearomatisierung unter HF-Abspaltung erfolgt. Auf diese Weise ist z. B. 4-Fluor-3-hydroxybenzonitril **4** in 90% Ausbeute zugänglich. Die Addition von Methoxygruppen an **2a** führt zu **5** in 80% Ausbeute; eine HF-Abspaltung konnte jedoch nicht erreicht werden (Schema 1).



Schema 1. [a] Pt 10% auf Kohle, MeOH, 1 bar H<sub>2</sub>. [b] KCN, DMF 30 min 20°C; <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 157.2, 155.8, 123.4, 119.2, 117.6, 114.8 (CN), 100.7. [c] K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, 4 h 60°C; <sup>19</sup>F-NMR (200 MHz, CFCl<sub>3</sub>): 122.75 (2 F,  $J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz).

Benzol **6** reagiert aufgrund seines hohen Oxidationspotentials nur langsam mit  $\text{PbO}_2$  und wird in HF/Pyridin 70/30 (w/w) in 5 d zu **2a** (13%) umgesetzt. An der Anode lassen sich jedoch **6**, und andere nichtaktivierte Aromaten wie **7–9** in einem  $\text{Et}_3\text{N}/\text{HF}$ -Gemisch leicht oxidieren (Schema 2). Se-



Schema 2. Anodische Oxidation von **6–9**. [a] **6c** läßt sich basisch oder sauer katalysiert nahezu quantitativ in **6b** überführen. [b] Umsatz: **6**: 60/86%, **7**: 76%, **8**: 63%, **9**: 96%. [c] Experimente mit deuteriomarkierten Verbindungen bestätigen einen Angriff von  $\text{F}^\ominus$  in *o*-Position der Radikalkationen von **7**. [d] Produkt instabil: HF-Abspaltung führt zu **9b**.

kundäre Alkylamine (z. B. Dipropylamin) oder Tetraethylammoniumfluorid sind in einigen Fällen als Basen ebenfalls gut geeignet; primäre Amine führen zu Elektrodenpassivierung.

Das System  $\text{Et}_3\text{N}/3\text{HF}$  hat als Elektrolyt und Fluorquelle zugleich eine Reihe von Vorzügen: Es ist oxidationsstabil bis über +2 V/SCE, elektrisch gut leitfähig (kein Zusatz von Leitsalzen), und löst die hier angegebenen Substrate ausreichend (zusätzliches Lösungsmittel entfällt). Zudem ist es als

Azeotrop (Verhältnis  $\text{Et}_3\text{N}/\text{HF}$  1/3) destillierbar und kann somit prinzipiell zurückgewonnen werden<sup>[6]</sup>.

Die Anwendbarkeit von HF/Base-Komplexen in der elektrochemischen Fluorierung auf verschiedene Substanzklassen wird weiter untersucht.

### Experimentelles

Oxidation mit  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Reagentien: **2a**: 0.94 g (10 mmol) **1a** und 4.78 g (20 mmol)  $\text{PbO}_2$  wurden unter Rühren innerhalb 20 min bei 35°C zu 10 mL HF/Pyridin (7/3 w/w) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 Phasen) gegeben. Nach 30 min wurde die organische Phase dekantiert, mit je 50 mL 5proz. wäßriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 1/1 v/v) erhielt man 0.39 g (30%) **2a** als farblosen Feststoff (stark tränenreizend).  $^{13}\text{C}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 183.5, 137.0, 131.2, 109.9;  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CFCl}_3$ ): –98.94.

**1b–1e** wurden analog unter Verwendung der in Schema 1 angegebenen Reagentien oxidiert. Alle Produkte lieferten korrekte  $^1\text{H}$ -NMR/ $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, z. B.  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CFCl}_3$ ): **2d**: –103.16; **2'**: –92.03.

Elektrochemische Oxidation: Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten Zelle (3 × 17 cm, Elektrodenabstand 1.5–2 mm) an Platinanoden (Kathode: Monel) stromkontrolliert (5 mA  $\text{cm}^{-2}$ ) mit Zellspannungen von 3–5 V durchgeführt. Der Elektrolyt wurde mit Hilfe einer HF-resistenten Schlauchpumpe durch ein Entgasungsgefäß ( $\text{H}_2$ -Entwicklung) gepumpt (30–50 mL  $\text{min}^{-1}$ ).

**2a**: 0.47 g (5 mmol) **1a**, gelöst in 14 mL  $\text{Et}_3\text{N}/3 \text{ HF}$ , wurde bis zu einem Ladungsverbrauch von 4.5 F  $\text{mol}^{-1}$  (Umsatz 90%) elektrolysiert. Die Elektrodenräume wurden durch eine mikroporöse Polyethylenmembran geteilt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet; Ausbeute an **2a**: 0.13 g (20%).

**6–9** wurden analog oxidiert;  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CFCl}_3$ ): **7c**: –92.7, –103.6; **8a**: –167.4; **9a**: –77.3, –86.6, –171.5.

Bei allen anderen Verbindungen stimmen die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten mit denen in [7] überein.

Eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3181]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 108-95-2; **1b**, 95-57-8; **1c**, 95-48-7; **1d**, 108-39-4; **1e**, 106-44-5; **2a**, 42539-98-0; **2b**, 105277-17-6; **2c**, 105277-18-7; **2d**, 105277-19-8; **2'**, 77249-33-3; **3**, 371-41-5; **4**, 104798-53-0; **5**, 120788-52-5; **6**, 71-43-2; **6a**, 462-06-6; **6b**, 540-36-3; **6c**, 74298-20-7; **6d**, 22060-77-1; **7**, 108-90-7; **7a**, 352-33-0; **7b**, 348-51-6; **7c**, 114589-03-6; **8**, 100-41-4; **8a**, 7100-97-2; **9**, 91-20-3; **9a**, 120788-51-4; Benzochinon, 106-51-4.

- [1] a) R. Filler, *J. Fluorine Chem.* **33** (1986) 361; b) R. Filler, Y. Kobayashi: „Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry“, Elsevier, Amsterdam 1982; c) J. T. Welch, *Tetrahedron* **43** (1987) 3123.
- [2] a) J. R. Ballinger, F. W. Teare, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 1075; b) E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel, H. Thiebault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 955; c) G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3872.
- [3] I. N. Rozhkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1976**, 615.
- [4] I. Ya. Aliev, I. N. Rozhkov, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **6** (1973) 1430.
- [5] A. E. Feiring, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1252.
- [6] R. Franz, *J. Fluorine Chem.* **15** (1980) 423.
- [7] A. Zweig, R. G. Fischer, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3597.