

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^[18]. 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. Grützmacher, *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 Assoziation 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] ⁷Li-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 Auftretenspotential von 9.6 eV einen $\text{Li}_6\text{R}_3^{\oplus}$ -Peak hoher Intensität, während kleinere Fragmente wie $\text{Li}_4\text{R}_3^{\oplus}$ erst bei wesentlich höheren Potentialen erscheinen.
- [10] Gerät UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus, Köln; He-I-Linie; Eichpeaks: Xe ($12.14, 13.44\text{ eV}$) und Ar ($15.76, 15.94\text{ eV}$).
- [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_{3d} -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^[1]. 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 Reagenzien zur direkten Fluorierung und als Fluorquelle bei der oxidativen Fluorierung bekannt^[2]. Bei letzterer werden oxidativ Arylkationen oder Arylradikalkationen gebildet, die mit Fluoridionen in situ unter Bildung von Fluor-Kohlenstoff-Bindungen reagieren^[3, 4]. 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^[5].

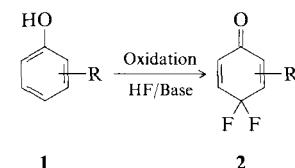
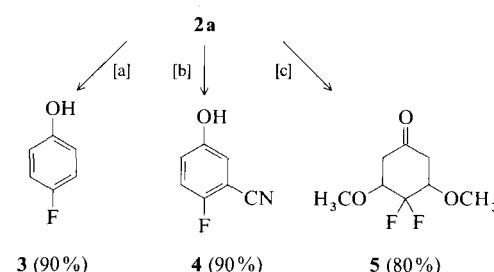


Tabelle 1. Umsetzung der Phenole **1a–1e** in einem HF/Base-Gemisch zu Dienonen.

| Phenol | R | Oxidation | HF/Base | Ausbeute, [Gew.-%] | Dienon [a] |
|-----------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------|
| 1a | H | PbO ₂ | HF/H ₂ O 37/63 (w/w) | 12 | 2a [b] |
| | | PbO ₂ | HF/Pyridin 70/30 (w/w) | 30(50) | |
| | | PbF ₄ | 9 HF/KF | 60(65) | |
| | | Pb ₃ O ₄ | 9 HF/KF | 37(41) | |
| | | Pb(OAc) ₄ | 9 HF/KF | 42(48) | |
| | | Anode | 3 HF/Et ₃ N | 25 | |
| 1b | 2-Cl | PbO ₂ | HF/Pyridin (70/30 w/w) | 25 | 2b |
| 1c | 2-CH ₃ | Pb(OAc) ₄ | 9 HF/KF | 10 | 2c |
| 1d | 3-CH ₃ | PbO ₂ | HF/Pyridin (70/30 w/w) | 17 | 2d |
| 1e | 4-CH ₃ | PbO ₂ | HF/Pyridin (70/30 w/w) | 36 | 2' [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_2 . [b] KCN, DMF 30 min 20 °C; ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl_3): 157.2, 155.8, 123.4, 119.2, 117.6, 114.8 (CN), 100.7. [c] K_2CO_3 , MeOH, 4 h 60 °C; ¹⁹F-NMR (200 MHz, CFCl_3): 122.75 (F, $J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz).

Benzol **6** reagiert aufgrund seines hohen Oxidationspotentials nur langsam mit 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-

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

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

Experimentelles

Oxidation mit Pb^{IV} -Reagentien: **2a**: 0.94 g (10 mmol) **1a** und 4.78 g (20 mmol) PbO_2 wurden unter Röhren innerhalb 20 min bei 35°C zu 10 mL HF/Pyridin (7/3 w/w) in 50 mL CH_2Cl_2 (2 Phasen) gegeben. Nach 30 min wurde die organische Phase abgetrennt, mit je 50 mL sproz. wässriger Na_2CO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 1/1 v/v) erhält man 0.39 g (30%) **2a** als farblosen Feststoff (stark trübenreizend). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl_3): 183.5, 137.0, 131.2, 109.9; ^{19}F -NMR (250 MHz, CFCl_3): -98.94.

1b–1e wurden analog unter Verwendung der in Schema 1 angegebenen Reagenzien oxidiert. Alle Produkte liefern korrekte ^1H -NMR/ ^{13}C -NMR-Daten, z. B. ^{19}F -NMR (250 MHz, CFCl_3): **2d**: -103.16; **2e**: -92.03.

Elektrochemische Oxidation: Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten Plattenzelle ($3 \times 17 \text{ cm}$, Elektronenabstand 1.5–2 mm) an Platinanoden (Kathode: Monel) stromkontrolliert (5 mA cm^{-2}) mit Zellspannungen von 3–5 V durchgeführt. Der Elektrolyt wurde mit Hilfe einer HF-resistenten Schlauchpumpe durch ein Entgasungsgefäß (H_2 -Entwicklung) gepumpt (30–50 mL 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 mol^{-1} (Umsatz 90%) elektrolysiert. Die Elektrodenräume wurden durch eine mikroporöse Polyethylenmembran getrennt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL H_2O verdünnt, mit CH_2Cl_2 extrahiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet; Ausbeute an **2a**: 0.13 g (20%).

6–9 wurden analog oxidiert; ^{19}F -NMR (250 MHz, CFCl_3): **7c**: -92.7, -103.6; **8a**: -167.4; **9a**: -77.3, -86.6, -171.5.

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

Ein 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; **2e**, 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.

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 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