

Defluorierung von Perfluoralkanen und Chlorfluorkohlenstoffen **

Graham C. Saunders *

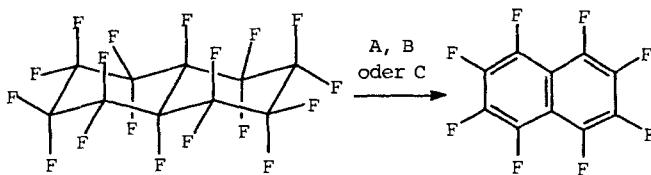
Die große Bindungstärke der C-F-Bindung bildete die Grundlage für bedeutende technologische Fortschritte. Inerte Polyfluor- und Perfluorkohlenstoffe haben wegen ihrer geringen Toxizität und ihrer Schwerentflammbarkeit sowie ihrer hohen thermischen Stabilität und ihrer guten thermodynamischen Eigenschaften sowohl in der Industrie als auch im Haushalt breite Anwendung gefunden. Chlorfluorkohlenstoffe (CFCs) sind allerdings ein schwerwiegendes Umweltproblem, da sie durch Freisetzung von Chlорradikalen unter UV-Photolyse in der Stratosphäre stark zum Abbau der Ozonschicht beitragen, und wegen ihres Potentials, die Erdatmosphäre zu erwärmen. Die effiziente Entsorgung vorhandener CFC-Vorräte ist daher sehr wünschenswert, ist aber wegen der chemischen Stabilität der C-F-Bindung ein erhebliches Problem.

Der chemischen Aktivierung von C-F-Bindungen galten schon viele Untersuchungen, und neuere Forschungen, die teils auf akademischem Interesse an den Eigenschaften dieser stabilen Bindungen, teils auf der Entwicklung neuer Organofluorverbindungen für das aufkommende Interesse an biologisch aktiven, fluorhaltigen Verbindungen basierten, führten zu aufsehen erregenden Ergebnissen. Die Spaltung der starken und scheinbar reaktionsträgen C-F-Bindungen war schon immer eine Herausforderung für den Synthetiker und kann heute mit einer immer größer werdenden Zahl an Reagentien bewerkstelligt werden. Trotz der größeren Bindungsstärken von Aryl-C-F-Bindungen im Vergleich zu denen von Alkyl-C-F-Bindungen war man bei der Aktivierung der ersten erfolgreicher. Es ist schon länger bekannt, daß Aryl-C-F-Bindungen nucleophil angegriffen werden können, besonders mit steigendem Fluorierungsgrad^[1], und daß sie durch Übergangsmetall- und durch Lanthanidkomplexe aktiviert werden können^[2]. Aizenberg und Milstein^[3] sowie Kiplinger und Richmond^[4] beschrieben kürzlich die katalytische Hydrogenolyse von Perfluorarenen mit $[\text{RhH}(\text{PMe}_3)_4]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$. Die Aktivierung der C-F-Bindungen von Perfluoralkenen gelang hingegen nur unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen. Beispielsweise werden Elementaranalysen von Organofluorverbindungen mit Alkalimetallkationen, Peroxiden oder Sauerstoff bei hohen Temperaturen in der Regel über 600°C durchgeführt^[5], und Hexafluorbenzol wurde früher industriell unter Defluorierung von Perfluorcyclohexan mit Eisen bei $450\text{--}500^\circ\text{C}$ hergestellt^[6]. Auch einige hochreaktive Organometallkomplexe können C-F-Bindungen aktivieren: So reagiert Dodecafluorcyclohexan mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_3(\text{UCMe}_3)]$ zu Undecafluorcyclohexan^[7].

Tertiäre C-F-Bindungen weisen niedrigliegende σ^* -Orbitale auf, die leicht Elektronen aufnehmen können^[8], und ein mög-

licher Prozeß zur Aktivierung von C-F-Bindungen beinhaltet einen Elektronentransfer von einem reduzierenden Reagens auf den Fluorkohlenstoff. Das ist der Fall bei Reaktionen zwischen Fluorkohlenstoffen und starken Reduktionsmitteln wie Alkalimetallen und organischen Radikalanionen^[5, 9]. Diese Reaktionen verlaufen in der Regel unselektiv und führen zu vollständiger Defluorierung des Fluorkohlenstoffs. Wie Pez et al. berichteten^[10], defluoriert das Benzophenonatrium-Radikalanion Perfluorcycloalkane zu Perfluorarenen schon bei Raumtemperatur (Schema 1). Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse wurden auch für einige Reaktionen postuliert, bei denen Übergangsmetall- und Lanthanidkomplexe beteiligt sind^[3, 11], und es gibt Hinweise aus ESR-Spektren auf diesen Mechanismus bei der Reaktion zwischen $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{H})_2\{\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]$ und Pentafluorbenzonitril^[12].

Richmond et al. berichteten, daß Cobaltocen und Perfluordecalin bei Raumtemperatur glatt zu Cobaltoceniumfluorid reagieren, das eine hervorragende Quelle für „nackte“ Fluoridionen ist^[13]. Vermutlich verläuft diese Reaktion über einen Ein-Elektronen-Transfer vom Cobaltocen zum Fluorkohlenstoff. Das aus dem Perfluordecalin entstehende Produkt wurde nicht charakterisiert; wenn man die Reaktion mit Cobaltocen und Perfluordecalin im Verhältnis 10:1 in Gegenwart von LiO_3SCF_3 durchführte, dessen Lithiumkation als fluoridabstrahierendes Reagens fungiert, wurde Perfluornaphthalin in 53% Ausbeute erhalten (Schema 1). Danach entwickelten Kiplinger



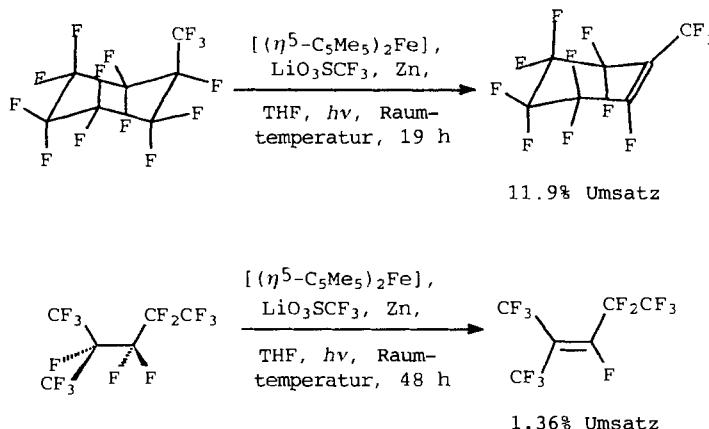
Schema 1. A) 10 $\text{Na}^+[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, THF, Raumtemperatur, 1.5 h, -10 NaF , $-10 \text{ Ph}_2\text{CO}$, 61%; B) 10 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$, 10 LiO_3SCF_3 , Et_2O , Raumtemperatur, 12 h, $-10 \text{ }[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+[\text{O}_3\text{SCF}_3]^-$, -10 LiF , 53%; C) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2]$ (kat.), Al/HgCl_2 , THF, Raumtemperatur, 130 h, 40%.

und Richmond eine katalytische Variante zur Synthese von Perfluorarenen aus Perfluorcycloalkanen. Dabei werden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2]$ oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ als Katalysator und Aluminium als Reduktionsmittel verwendet^[14]; 6.2 mmol Perfluordecalin gab in Gegenwart von Aluminium im Überschuß (87 mmol), HgCl_2 (0.19 mmol) und 0.026 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2]$ in THF nach 130 h bei Raumtemperatur 3.2 mmol Octafluornaphthalin, was einer Umsatzzahl von 12 entspricht (Schema 1). Auch andere Perfluorcycloalkane wurden unter ähnlichen Bedingungen zu Perfluorarenen defluoriert. Richmond schlägt vor, daß der Organometallkomplex als „Elektronenshuttle“ fungiert, das Elektronen vom Aluminium zum fluorierten Substrat überträgt. Richmonds Methode führt ausschließlich zu aromatischen Produkten. Mit einem ähnlichen Verfahren konnten Crabtree et al. Perfluoralkane zu Perfluoral-

* Dr. G. C. Saunders
University of Leicester
Leicester LE1 7RH (Großbritannien)
Telefax: Int. +116/252 3789
E-mail: gs14@leicester.ac.uk

** Wir danken Prof. J. H. Holloway und Dr. E. G. Hope für hilfreiche Diskussionen sowie BNFL Fluorochemicals Ltd. für finanzielle Unterstützung.

kenen defluorieren. Dabei liefert die Quecksilber-photosensibilisierte Reduktion von Perfluoralkenen mit Ammoniak über Perfluoralkenzwischenstufen Perfluorimine und Perfluornitride^[15]. Diese Reaktion wurde zu einem katalytischen Prozeß zur Defluorierung von Perfluoralkanen zu Perfluoralkenen weiterentwickelt (Schema 2)^[16]. Decamethylferrocen wurde als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel eingesetzt, das unter Bestrahlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe Alkyl-C-F-Bindungen durch photoinduzierte Ladungsübertragung aktivierte.

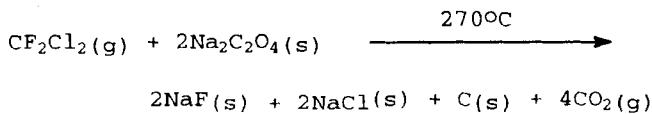


Schema 2.

THF begünstigt diesen Prozeß und wurde deshalb als Lösungsmittel bevorzugt. Das resultierende Decamethylferroceniumion wurde zum Abschluß der Reaktionssequenz mit Zink reduziert. Wie in Richmonds Cobaltocen-System wurden die Fluoridionen durch die Lithiumkationen von LiO_3SCF_3 abstrahiert. Die Umsätze waren aber selbst nach langen Reaktionszeiten niedrig. Ein Umsatz von 11.9 % wurde bei der Reaktion von Perfluormethylcyclohexan (11.43 mmol) zu Perfluormethylcyclohex-1-en nach 19 h Bestrahlung in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]$ (0.30 mmol) und LiO_3SCF_3 (8.33 mmol) erhalten, und Perfluor-2-methylpent-2-en entstand aus Perfluor-2-methylpentan mit 1.36 % Umsatz (Umsatzzahl 40) nach 40 h unter ähnlichen Bedingungen. Bei Versuchen zur Steigerung des Umsatzes entstanden Nebenprodukte. Anders als in Richmonds Katalysesystem wurden Perfluoralkane nicht zu Perfluorarenen defluoriert.

Die selektive, katalytische Defluorierung von bisher als sehr reaktionsträge betrachteten Verbindungen wurde somit erreicht. Die Selektivität und die Einfachheit dieser Methoden, die aus dem Gebrauch leicht zu handhabender Reagentien und milden Reaktionsbedingungen resultieren, sind von großem Vorteil bei Umsetzungen an der C-F-Bindung und können nach weiterer Verbesserung des Umsatzes für Synthesen von Organofluorverbindungen sehr nützlich sein.

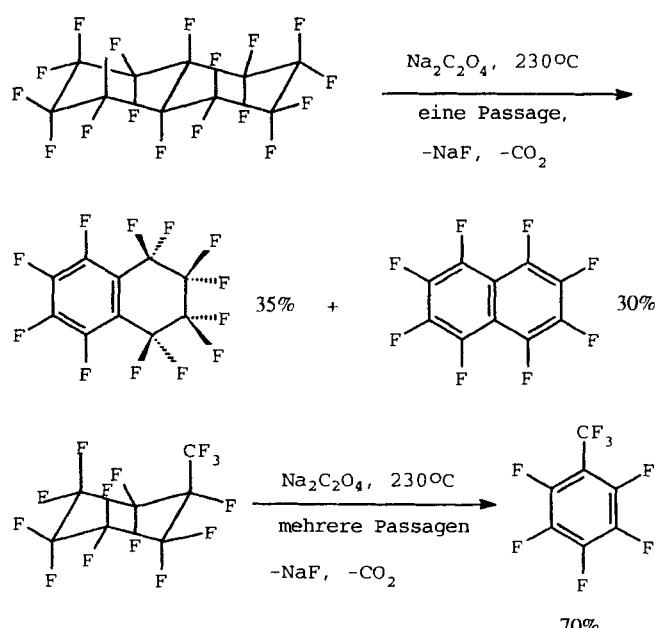
Burdenuic und Crabtree haben reduzierende Reagentien zur Aktivierung von C-F-Bindungen genutzt und darauf aufbauend ein zum Abbau von Chlorfluorkohlenstoffen geeignetes Verfahren entwickelt^[17]. Beim Durchleiten von Chlorfluorkohlenstoff-Dampf durch ein Bett von festem Natriumoxalat bei 270 °C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 mL min⁻¹ wurde das Substrat unter Bildung von NaF, NaCl, C und CO₂ völlig abgebaut wie für CF₂Cl₂ in Schema 3 gezeigt. Das Oxalat-



Schema 3.

dianion agiert als ein Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel, wodurch die Schwierigkeiten, die bei Ein-Elektron-Transferreaktionen auftreten, vermieden werden. Die Natriumionen agieren als halogenabstrahierende Agentien. Hinweise, daß Elektronentransferprozesse dabei eine Rolle spielen, folgen aus dem Befund, daß Perhalogenkohlenstoffe reagieren, während partiell hydrierte Verbindungen wie ClCH₂CH₂Cl, die schlechtere Elektronenacceptoren sind, nicht reagieren. Mit einigen Chlorfluorkohlenstoffen (z.B. ClF₂CCF₂Cl) war nur eine, mit anderen maximal drei Passagen durch das Natriumoxalat-Bett nötig, um den vollständigen Abbau zu erreichen. Keine der Reaktionen tendierte zu unkontrollierbarer Exothermie. Natriumoxalat ist ein preiswertes, nichtkorrodierendes Reagens, und die festen Reaktionsprodukte sind leicht zu handhaben. Somit ist diese Reaktion sehr gut zum Abbau von Chlorfluorkohlenstoffen geeignet.

Mit dem Oxalatdianion kann man auch Perfluorcycloalkane zu Perfluorarenen defluorieren. Überleiten des Perfluoralkan-Dampfes im Stickstoffstrom über Natriumoxalat bei 230 °C und einer Geschwindigkeit von 200 mL min⁻¹ gab das Perfluoraren in über 40 % Ausbeute bei nur einem Durchgang. Bei der Defluorierung von Perfluormethylcyclohexan wurde Perfluortoluol nach mehreren Passagen in 70 % erhalten (Schema 4). Im Falle von Perfluordecalin wurde ein Gemisch aus Perfluor-naphthalin und Perfluortetralin erhalten. Das Kation ist bei diesen Reaktionen von besonderer Bedeutung. So defluoriert Kaliumoxalat bei 200 °C Perfluormethylcyclohexan zu Perfluortoluol in 72 % Ausbeute, während Natrium- und Lithiumoxalat keine Reaktion ergaben. Bei 230 °C betragen die Ausbeuten hiermit allerdings 70 bzw. 50 %.



Schema 4.

Richmond et al. sowie Crabtree et al. haben einen leicht durchzuführenden, katalytischen Prozeß zur Spaltung von Alkyl-C-F-Bindungen unter milden Bedingungen entdeckt, und Crabtree et al. haben darüber hinaus die Grundlagen für eine ebenfalls leicht durchführbare und preiswerte Methode zum Abbau von Chlorfluorkohlenstoffen beschrieben, die auch von Bedeutung für die Umwelt sein wird. Diese Arbeit beleuchtet die besonderen Eigenschaften von C-F-Bindungen und liefert zusammen mit den anderen hier zitierten Arbeiten einen Weg zur Aktivierung dieser Bindungen. Weitere Entwicklungen in dieser Richtung sind absehbar und versprechen eine interessante Zukunft für den synthetisch arbeitenden Organofluorchemiker.

Stichworte: Chlorverbindungen · Defluorierungen · Elektronentransfer · Fluorverbindungen

- [1] B. E. Smart in *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II* (Hrsg.: M. Hudlicky, A. E. Pavlath), Washington, 1995, S. 979–1010.
- [2] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431; b) M. J. Atherton, J. Fawcett, E. G. Hope, J. H. Holloway, A. Karaçar, D. R. Russell, G. C. Saunders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 191–192; c) M. L. H. Green, J. Haggitt, C. P. Mehnert, *ibid.* **1995**, 1853–1854; d) M. Crespo, X. Solans, M. Font-Bardia, *Organometallics* **1995**, *14*, 355–364; e) R. M. Cedar, J. Granell, G. Müller, M. Font-Bardia, X. Solans, *ibid.* **1995**, *14*, 5544–5551; f) M. Ballhorn, M. G. Partridge, R. N. Perutz, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **1996**, 961–962.
- [3] M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 8674–8675.
- [4] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115–1116.
- [5] R. Perry in *Fluorine – The First Hundred Years* (Hrsg.: R. E. Banks, D. W. A. Sharp, J. C. Tatlow), Elsevier, New York, 1986, S. 293–295.
- [6] B. Getting, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, R. E. Banks, A. K. Barbour, A. E. Tipping, *Nature* **1959**, *183*, 588.
- [7] M. Weydert, R. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8837–8838.
- [8] P. Kebarle, S. Chowdhury, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 513–534.
- [9] a) J. F. Miller, H. Hunt, E. T. McBee, *Anal. Chem.* **1947**, *19*, 148–149; b) P. Johncock, W. K. R. Musgrave, A. Wiper, *Analyst* **1959**, 245–247; c) L. Kavan, F. P. Dousek, *J. Fluor. Chem.* **1988**, *41*, 383–391; d) D. D. MacNicol, C. D. Robertson, *Nature (London)* **1988**, *332*, 59.
- [10] J. A. Marsella, A. G. Gilicinski, A. M. Coughlin, G. P. Pez, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2856–2860.
- [11] a) G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 43–53; b) R. G. Finke, S. R. Keenan, D. A. Schiraldi, P. L. Watson, *Organometallics* **1986**, *5*, 598–601; c) R. G. Finke, S. R. Keenan, D. A. Schiraldi, P. L. Watson, *ibid.* **1987**, *6*, 1356–1358; d) M. J. Burk, D. L. Staley, W. Tumas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 809–810; e) O. Blum, F. Frolov, D. Milstein, *ibid.* **1991**, 258–259.
- [12] S. Hintermann, P. S. Pregosin, H. Rüegger, H. C. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 225–234.
- [13] B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165–11166.
- [14] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805–1806.
- [15] J. Burdenicu, W. Chupka, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10119–10120.
- [16] J. Burdenicu, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2525–2526.
- [17] J. Burdenicu, R. H. Crabtree, *Science* **1996**, *271*, 340–341.