

Metallorganische Umsetzungen belegen die Reaktivität von Fluorkohlenwasserstoffen

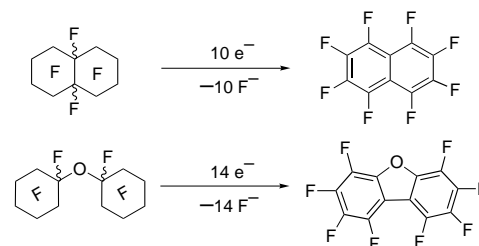
Thomas G. Richmond*

Die stärkste Kohlenstoff-Element-Bindung ist die C-F-Bindung. Diese außergewöhnlich starke Bindung sowie die geringe Größe und die hohe Elektronegativität von Fluor wirken zusammen und bedingen die ungewöhnlichen Eigenschaften von hochfluorierten organischen Molekülen.^[1] So ist die charakteristischste Eigenschaft von Fluorkohlenwasserstoffen ihre geringe Reaktivität. Die durch die C-F-Bindung bedingte Stabilität führt zu den hohen Lebensdauern von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) in der Atmosphäre. Gesättigte perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFKs) sind sogar noch stabiler; so beträgt die geschätzte Lebensdauer von CF_4 in der Stratosphäre mehr als 10000 Jahre.^[2]

Die einzigartigen Eigenschaften fluorierter Gruppen wurden von Metallorganikern lange zur Stabilisierung ungewöhnlicher Moleküle genutzt, die als Bezugspunkt für Vergleiche mit analogen Kohlenwasserstoffliganden dienen.^[3, 4] Gegenwärtig konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten auf die Herstellung hochfluorierter Liganden, die polyfluorierte Alkylketten („ponytails“) enthalten. Diese ermöglichen Löslichkeit in PFK-Solventien, was für die „fluorige“ Zwei-Phasen-Katalyse notwendig ist.^[5] Hierbei werden die ungewöhnlichen Löslichkeitseigenschaften der PFKs genutzt, um das technisch wichtige Problem der Trennung der PFK-haltigen Katalysatoren und Reagentien von den kohlenwasserstofflöslichen Produkten anzugehen. Für den Erfolg dieser Strategie ist es unbedingt erforderlich, dass die PFK-Phase unter den Reaktionsbedingungen inert ist. In diesem Beitrag werden die jüngsten Entwicklungen in der Synthesechemie von gesättigten PFKs und PFK-Liganden in metallorganischen Komplexen beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk darauf liegt, wie metallorganische Reagentien Umsetzungen unter bemerkenswert milden Bedingungen ermöglichen.^[6]

Die Fortschritte in der Synthesechemie vollständig gesättigter PFKs und FCKWs mit besonderem Hinblick auf die Defluorierungen wurden 1996 von Saunders zusammengefasst.^[7] Stark reduzierende Reagentien mineralisieren die PFKs und FCKWs, aber teilweise und selektive C-F-Aktivierungen in homogener Phase mit dem Natriumbenzophenonradikalanion oder mit Cobaltocen in Gegenwart von Lithiumtrifluormethansulfonat erzielt werden.^[8] Metallorganische Elektronendonoren wurden zur Synthese von fluororganischen Verbindungen verwendet (Schema 1).^[9]

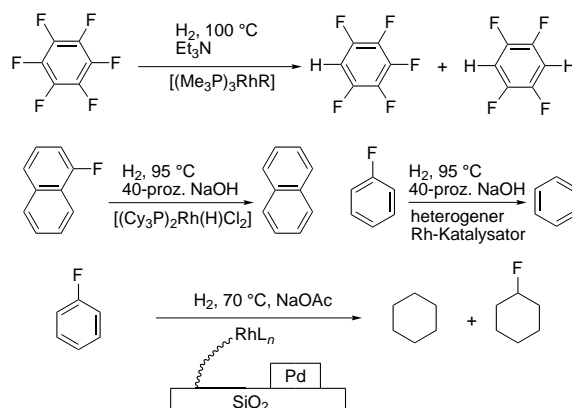
Katalytische Defluorierungen konnten unter Verwendung von Metallocenen mit frühen Übergangsmetallen ($[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$,



Schema 1. Beispiele reduktiver Defluorierungen zur Synthese von Perfluorarenen.

$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$) und mit amalgamiertem Aluminium oder Magnesium als Reduktionsmittel durchgeführt werden.^[10] Crabtree und Mitarbeiter haben ein photochemisches Defluorierungssystem auf der Basis von Decamethylferrocen entwickelt und so bahnbrechende Fortschritte auf dem Gebiet der PFK-Funktionalisierung unter Verwendung von Quecksilbervermittelter Gasphasenphotolyse in Gegenwart von Ammoniak erzielt.^[11] Bei all diesen Reaktionen (mit Ausnahme eines $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{Mg}/\text{Hg}$ -Systems,^[10] das Perfluorocyclohexan zu 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol reduziert) nutzt man zur reduktiven Defluorierung die erhöhte Reaktivität der Bindungen zwischen Fluor- und tertiären Kohlenstoffatomen, die als „Achillesferse“ der PFKs bezeichnet wurden.^[12] Gemeinsam ist diesen Defluorierungen der Elektronentransfer in Gegenwart eines Lewis-sauren Metallions. Einfaches Hydrieren eines PFKs (sei es in freier Form oder als Teil eines Liganden) war unter milden Bedingungen bis zur unten beschriebenen Arbeit von Hughes und Smith^[16] nicht bekannt. Dagegen wurden beträchtliche Fortschritte bei Spaltungen aromatischer C-F-Bindungen durch Wasserstoff sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen erzielt, und darunter finden sich auch einige katalytische Umsetzungen (Schema 2).^[13]

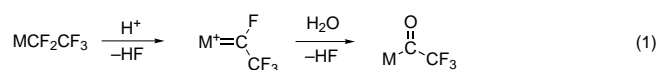
Eine bedeutende Ausnahme hinsichtlich der Inertheit von Perfluorkohlenwasserstoffliganden ist die Lewis- oder Pro-



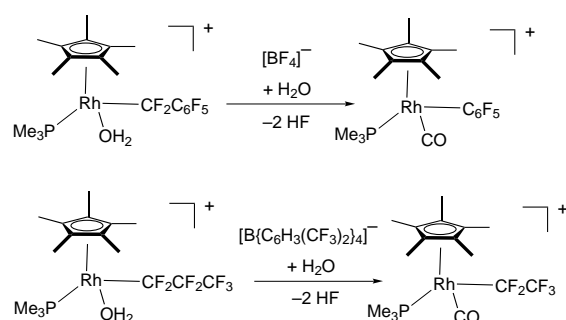
Schema 2. Spaltungen von C-F-Bindungen in Arenen durch Wasserstoff.

[*] Prof. T. G. Richmond
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Fax: (+1) 801-581-8433
E-mail: Richmond@chemistry.utah.edu

tonensäure-geförderte hydrolytische Spaltung von C-F $_{\alpha}$ -Bindungen, die thermodynamisch durch Bildung starker C-O- und H-F-Bindungen ermöglicht und kinetisch durch Stabilisierung eines Carbenintermediats durch ein Übergangsmetallzentrum zugänglich wird [Gl. (1)].^[14]



Hughes und Mitarbeiter zeigten kürzlich die feinen Nuancen dieser Reaktion an einigen kationischen Rhodium(III)-Komplexen, bei denen koordiniertes Wasser ausreichend sauer zur Hydrolyse der C-F $_{\alpha}$ -Bindungen einer Perfluorbenzylgruppe zu HF und koordiniertem CO ist (Schema 3).^[15] In Aceton, das den Wasserliganden aus dem Rhodiumkomplex



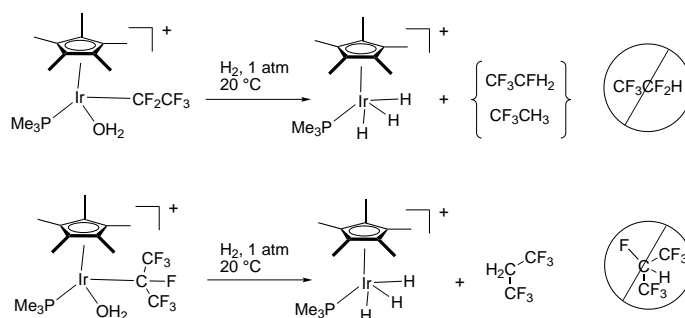
Schema 3. Hydrolyse von C-F $_{\alpha}$ -Bindungen durch Aktivierung an einem Rhodium(III)-Zentrum.

verdrängt, lassen sich die C-F-Bindungen der α -Fluoratome nicht hydrolysieren. Um dieselbe Umsetzung an dem weniger reaktiven Perfluorpropylsystem durchzuführen, wird das Ion $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)]^-$, das keine Wasserstoffbrücken bildet, benötigt, um die Aktivität des gebundenen Wassers zu erhöhen. Zusätzlich zu den ungewöhnlich milden Bedingungen bei der C-F-Hydrolyse liefert diese Arbeit Belege dafür, dass die Koordination an ein Metallzentrum die Reaktivität von Wasser erhöht, und diese Aktivität kann durch den Grad der Fähigkeit des Gegenions zur Wasserstoffbrückenbildung beeinflusst werden.

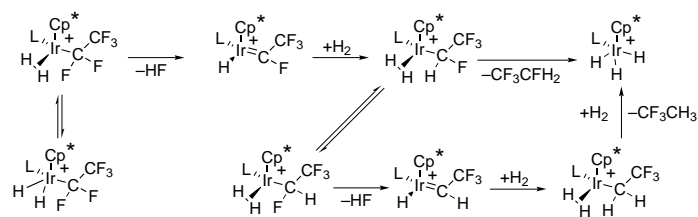
Setzt man die sonst analogen Iridium(III)-Komplexe bei Raumtemperatur mit Wasserstoff (1 atm) um, werden die C-F $_{\alpha}$ -Bindungen leicht gespalten, und es entstehen Fluorkohlenwasserstoffe (CF_3CFH_2 und CF_3CH_3 im ungefähren Verhältnis 1:1) sowie das bekannte Iridiumtrihydrid, wie in Schema 4 am Beispiel der Pentafluorethylverbindung gezeigt ist.^[16]

Interessanterweise ist die Reaktion selektiv für Wasserstoff, und trotz der Anwesenheit des Aqualiganden am Iridiumkomplex ließen sich keine Hydrolyseprodukte nachweisen. Eine Reihe von Reaktionen, die in Einklang mit der Abwesenheit von Monowasserstoffprodukten sind, sind in Schema 5 aufgeführt.

Durch die Substitution von Wasser durch Wasserstoff wird ein η^2 -Diwasserstoffkomplex generiert. Es ist bekannt, dass der η^2 -H $_2$ -Ligand saurer ist als koordiniertes Wasser, und

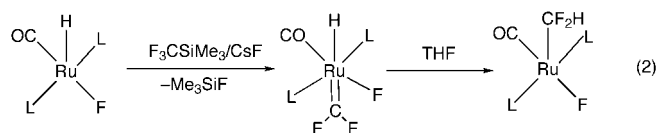


Schema 4. Iridium(III)-vermittelte Synthese von HPFKs durch Spaltung von C-F $_{\alpha}$ -Bindungen mit Wasserstoff.



Schema 5. Postulierter Mechanismus der Spaltung von C-F $_{\alpha}$ -Bindungen durch Wasserstoff am Iridium(III)-Zentrum ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).

diese Aciditätszunahme reicht aus, um die HF-Eliminierung sowie die Generierung eines Carbenintermediats zu bedingen. Eine reduktive Eliminierung, die der klassische Dihydridokomplex eingehen könnte, ist wegen der Stabilität der Iridium-Perfluoralkyl-Bindung nicht begünstigt. Diese Hypothese wurde durch die unabhängige Generierung des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3(\text{H})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ bestätigt, der bis 150 °C gegenüber reduktiven Eliminierungen stabil ist. Wichtig ist, dass beim Protonieren dieses Komplexes in Gegenwart von Wasserstoff Fluorkohlenwasserstoffe entstehen, analog zu den in Schema 4 gezeigten. Der Entstehung von CF_3CH_3 zufolge sollte die Spaltung der zweiten C-F-Bindung mit der reduktiven Eliminierung konkurrieren. Ein alternativer Mechanismus, bei dem das α -Fluoratom auf das Iridiumzentrum übertragen und dann HF vom Metallzentrum abgespalten wird, kann nicht ausgeschlossen werden. Caulton und Huang zeigten, dass es zwischen Ru-CF_3^- und $\text{Ru}(\text{F})(\text{CF}_2)$ -Bindungsmodi ein Gleichgewicht gibt und dass letztere Spezies ein Beispiel für die Spaltung einer C-F-Bindung durch Wasserstoff ist [Gl. (2)].^[17]



Man beachte, dass bei dieser Reaktion formal ein Fluor durch ein Wasserstoffatom in einer Trifluormethylgruppe ersetzt wird. Eine ähnliche α -Fluorwanderung ist bei Nickel(0)-vermittelten Umsetzungen von Perfluoralkyliodiden bedeutend.^[18]

Metallorganische Komplexe bilden einen reichhaltigen Fundus zur Entwicklung neuartiger Reaktionen mit Fluorkohlenwasserstoffen.^[6] Die Arbeit von Hughes und Mitarbei-

tern ist besonders bedeutend, da sie zeigt, wie die σ -Koordination ($M-CF_2R_F$) eines Fluorkohlenwasserstoffs an ein Metallzentrum nicht nur die C-F $_{\alpha}$ -Bindungen aktiviert, sondern auch die recht reaktionsträgen Reagentien (Wasser und Wasserstoff). Diese nehmen an der Aktivierung der C-F-Bindung teil, was zur Synthese von FCKWs führt. Beträchtliche Fortschritte wurden bei hochfluorierten Arenen gemacht, darunter die kürzlich beschriebene, durch Thermolyse von $[Cp_2Zr(C_6F_5)_2]$ ausgelöste Oligomerisierung von Hexafluorbenzol oder die Nickel(0)-vermittelte Defluorierung von 2,4,6-Trifluorpyrimidin zur Herstellung neuer Pyrimidin- und Pyrimidinonderivate.^[19] Die Verwendung elektronenreicher Metallzentren (sowie starker organischer Elektronendonoren) zur Vermittlung reduktiver Defluorierungen von PFKs wird nun durch die milde und selektive Reduktion von PFKs durch molekularen Wasserstoff ergänzt. Eine beträchtliche Herausforderung ist die wahre katalytische Funktionalisierung (in diesem Zusammenhang die partielle Hydrierung) von PFKs. Auch die Aktivierung von PFKs durch oxidative Addition der C-F-Bindung an ein Übergangsmetallzentrum, um wie oben beschrieben C-F-Bindungsspaltungen durch Wasserstoff zu erzielen, muss noch bewerkstelligt werden. Die außergewöhnlich schlechten Koordinationseigenschaften von PFKs ($M \leftarrow FCR_n$) mindern die Möglichkeiten zur C-F-Aktivierung.^[20] Beide Methoden sollten zur Synthese von fluorhaltigen Molekülen (einschließlich FCKWs) anwendbar sein, um CFKs zu ersetzen und um die Möglichkeiten und Grenzen der Katalysechemie in fluorhaltigen Lösungsmitteln auszuloten.

- [1] a) *Fluorine—The First Hundred Years (1886–1986)* (Hrsg.: R. E. Banks, D. W. A. Sharp, J. C. Tatlow), Elsevier, New York, **1986**; b) *Organofluorine Compounds: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum, New York, **1994**; c) *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, **1992**; d) neuere Übersichten über die Fluorchemie finden sich in einer Sonderausgabe von *Chemical Reviews: Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1555–1556.
- [2] A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed, R. F. Warren, *Science* **1993**, *259*, 194–199.
- [3] Siehe z. B.: R. P. Hughes, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 183–267.
- [4] Beispielsweise η^5 -Komplexe des Pentafluorocyclopentadienylliganden: a) O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895–5897; b) D. E. Richardson, M. F. Ryan, W. E. Geiger, T. T. Chin, R. P. Hughes, O. J. Curnow, *Organometallics* **1993**, *12*, 613–615; c) R. P. Hughes, X. Zheng, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1994**, *13*, 1567–1568.
- [5] a) I. T. Horváth, J. Rabái, *Science* **1994**, *266*, 72–75; b) J. A. Gladysz, *Science* **1994**, *266*, 55–56; c) I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rabái, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133–3143; d) M. A. Guillevis, C. Rocaboy, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1998**, *17*, 707–717; e) D. P. Curran, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1230–1255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1174–1196.
- [6] a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431; c) T. G. Richmond in *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: S. Murai), Springer, New York, **1999**, S. 243–269.
- [7] G. C. Saunders, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2783–2785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2615–2617.
- [8] a) J. A. Marsella, A. G. Gilicinski, A. M. Coughlin, G. P. Pez, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2856–2860; b) B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165–11166; c) J. Burdeniuc, R. H. Crabtree, *Science* **1996**, *271*, 340–341; L. H. McAlexander, C. M. Beck, J. Burdeniuc, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 67.
- [9] a) K. Sung, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 637–638; b) C. M. Beck, Y. J. Park, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1998**, 693–694.
- [10] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805–1806; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115–1116.
- [11] a) J. Burdeniuc, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10119–10120; b) J. Burdeniuc, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2525–2526; c) J. Burdeniuc, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1998**, *17*, 1582–1586; d) J. Burdeniuc, R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 503–510.
- [12] R. P. Hughes, T. L. Husebo, S. M. Maddock, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10231–10232.
- [13] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361; b) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674–8675; c) R. J. Young, Jr., V. V. Grushin, *Organometallics* **1999**, *18*, 294–296; d) H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, *18*, 2285–2287; B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 3170–3177.
- [14] a) T. G. Richmond, D. F. Shriver, *Organometallics* **1984**, *3*, 305–314; b) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293–1326; c) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198; d) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190; e) D. Ferraris, C. Cox, R. Anand, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4319–4320.
- [15] R. P. Hughes, D. C. Linder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544–11545.
- [16] R. P. Hughes, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6084–6085.
- [17] D. Huang, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3185–3186.
- [18] C. G. Krespan, D. A. Dixon, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 36–43.
- [19] a) B. L. Edelbach, B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327–10331; b) T. Braun, S. P. Foxon, R. N. Perutz, P. H. Walton, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3543–3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3326–3329.
- [20] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3363–3384.