

Fluorameisensäureanhydrid, FC(O)OC(O)F^{**}

Holger Pernice, Helge Willner,* Karina Bierbrauer,
Maximiliano Burgos Paci und Gustavo A. Argüello*
Professor Rüdiger Mews zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit vielen Jahren sind Moleküle, die nur aus Fluor-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen bestehen, von grundlegendem Interesse.^[1–10] Die Vermutung, dass solche Verbindungen beim atmosphärischen Abbau von HFCs und anderen CFC-Ersatzstoffen gebildet werden,^[11,12] regte seit Beginn der neunziger Jahre zu einer noch intensiveren Beschäftigung mit dieser Substanzklasse an.^[13–16]

Bei unseren Untersuchungen zu Radikalen wie CF_3O_x ,^[17] CF_3OO ,^[18] $\text{CF}_3\text{OC(O)}$,^[19] FCO_2 ,^[20] und FC(O)OO ,^[18] die beim atmosphärischen Abbau von CFC-Ersatzstoffen als wichtige Intermediate auftreten, sowie zur katalytischen Oxidation von CO durch CF_3O_x -Radikale^[21,22] beobachteten wir Radikal-Folgeprodukte wie $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$.^[17] Entsprechend ist durch Rekombination von FCO- und FCO_2 -Radikalen die Bildung von Fluorameisensäureanhydrid, FC(O)OC(O)F (**1**), denkbar. Sie ist jedoch dadurch erschwert, dass für eine befriedigende Ausbeute die beiden Radikale in ausreichender Konzentration vorhanden sein müssen.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von **1**, das auch als Halogencarbonat aufgefasst werden kann und unseres Wissens das erste Beispiel einer XC(O)OC(O)Y -Verbindungen mit X, Y=Halogen ist. Es ist zugleich das letzte fehlende Glied in der Reihe der $\text{FC(O)O}_x\text{C(O)F}$ -Verbindungen ($x=0$,^[23] 1 (diese Arbeit), 2^[1] und 3^[24]), dessen Isolierung in reiner Form noch ausstand.

Das seit langem bekannte Bis(fluorformyl)peroxid, FC(O)OOC(O)F , lässt sich leicht durch Reaktion von CO mit F_2/O_2 -Mischungen synthetisieren, wobei O_2 als Radikalfänger in hohem Überschuss vorhanden sein muss.^[1,25–27] Mit einem $\text{F}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ -Gemisch im Verhältnis 2:4:1 sollte die analoge Synthese von **1** entsprechend Reaktion (1) möglich sein.



[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Pernice

Fakultät 4, Anorganische Chemie
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Lotharstraße 1, 47057 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231

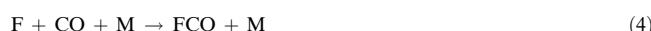
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. G. A. Argüello, Dr. K. Bierbrauer, Lic. Quim. M. Burgos Paci

Departamento de Físico Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba
5000 Córdoba (Argentinien)
Fax: (+54) 351-433-4188
E-mail: gaac@fcq.unc.edu.ar

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H.P. und K.B. danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und der Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica für die im Rahmen des Austauschprogramms PROALAR zur Verfügung gestellten Reisemittel.

Da solche Mischungen zum Explodieren neigen,^[26] wurden bei der Synthese von FC(O)OOC(O)F Experimente mit geringeren Sauerstoffkonzentrationen, die zu einer höheren Konzentration an FCO-Radikalen führen würden, nicht durchgeführt. Die hier vorgestellte Synthese von **1** basiert auf dem thermischen Zerfall von FC(O)OOC(O)F in Gegenwart von CO. Gasgemische aus FC(O)OOC(O)F und CO (1:5–1:10) werden bei 60°C temperiert und die Abnahme der Peroxidkonzentration IR-spektroskopisch verfolgt. Wir vermuten, dass sich **1** nach der in Gleichung (2)–(4) sowie (1) dargestellten Reaktionssequenz bildet.



An den anfänglichen unimolekularen Zerfall von FC(O)OOC(O)F [Gl. (2)] schließt sich ein weiterer Zerfall^[20] unter Bildung von Fluoratomen an [Gl. (3)], die mit CO zu FCO-Radikalen reagieren [Gl. (4)]. Im abschließenden Schritt re kombinieren FCO- und FCO_2 -Radikale zum Anhydrid **1**, das aus der Reaktionsmischung nach mehrfacher fraktionierender Kondensation im Vakuum isoliert wird. Das Gasphasen-IR-Spektrum von **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

DFT-Rechnungen (B3LYP)^[28] mit dem 6-311 + G(d)-Basisatz zufolge liegt das stabilste Rotamer von **1** in einer *syn-syn*-Konformation vor (Abbildung 2). Die für dieses Konformer berechneten Schwingungswellenzahlen stimmen mit den beobachteten gut überein (Tabelle 1). Anhand der beobachteten

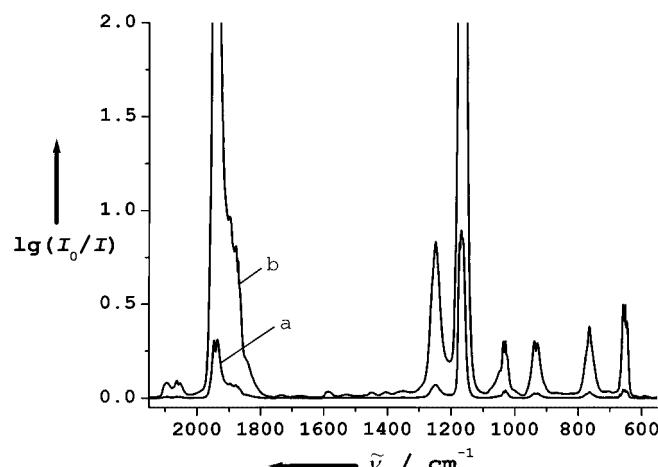


Abbildung 1. IR-Spektrum von **1** bei 0.78 (a) und 7.95 mbar (b) (28°C, optische Weglänge 19.5 cm).

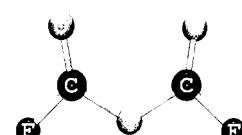


Abbildung 2. Die aus DFT-Rechnungen erhaltene Struktur des stabilsten Konformers von **1** (*syn-syn*). Diederwinkel [$^\circ$]: O=C-O-C 18.8, F-C-O 163.4; Bindungswinkel [$^\circ$]: F-C-O 105.4, F-C=O 125.3, C-O-C 119.5; Bindungsängen [pm]: C-F 132.6, C-O 136.8, C=O 117.3.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete IR-Daten von **1** in der Gasphase.

$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$	$I_{\text{rel.,exp.}} [\%]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$I_{\text{rel.,ber.}} [\%]^{[a]}$	Schwingung (Beschreibung)
1941	35	1985.5	54.4	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1870	7	1909.9	10.5	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1249	8	1230.9	6.1	$\nu_s(\text{C}-\text{F})$
1168	100	1143.0	100 ^[b]	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1030	5	1027.9	8.8	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{F})$
938	3	929.1	4.1	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
765	4	770.1	4.7	$\delta(\text{FC}(\text{O})\text{O})\text{oop}$, i.p.
–	–	769.8	0.2	$\delta(\text{FC}(\text{O})\text{O})\text{oop}$, o.p.
–	–	707.7	0.4	$\delta_s(\text{FCO})$
652	5	651.6	3.7	$\delta_{\text{as}}(\text{FCO})$

[a] B3LYP-Funktional mit 6-311 + G(d)-Basissatz. [b] Absolute Intensität: 1227 km mol⁻¹.

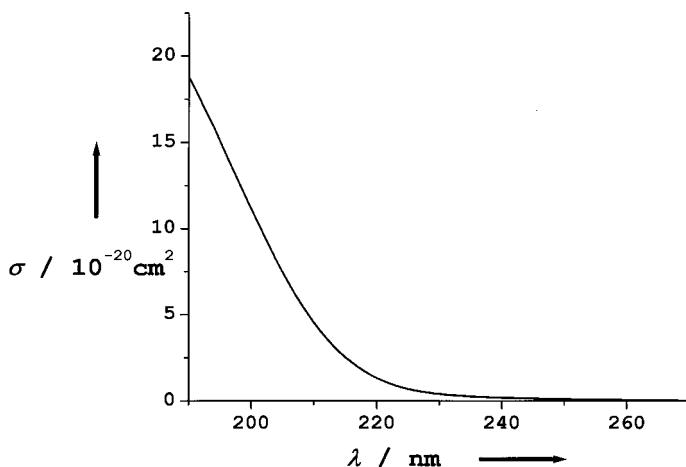
und berechneten Bandenpositionen und -intensitäten werden die stärksten Absorptionsbanden der symmetrischen C=O-Schwingung bei 1941 cm⁻¹ und der antisymmetrischen C-O-C-Schwingung bei 1168 cm⁻¹ zugeschrieben. Die entsprechende antisymmetrische C=O-Schwingung und die symmetrische C-O-C-Schwingung wird bei 1870 bzw. 938 cm⁻¹ beobachtet. Die Banden bei 1249 und 1030 cm⁻¹ werden den beiden C-F-Schwingungen zugeordnet.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei $\delta = -10.6$ ppm und acht ¹³C-Satellitensignale (Tabelle 2). Im ¹³C-NMR-Spektrum wird neben dem vom Lösungsmittel FC(O)OOC(O)F stammenden Dublett ein in vier Linien aufgespaltenes Signal für **1** beobachtet, das um $\delta = +136.0$ ppm zentriert ist und damit in einem für FC(O)-Gruppen typischen Bereich liegt. Die vier Linien im ¹³C-NMR-Spektrum und die acht ¹³C-Satellitensignale im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind mit dem für das Isotopolog F¹³C(O)¹²C(O)F erwarteten ABX-Spinsystem in Einklang. Eine zu der des ABX-Systems von F¹³C(O)¹²C(O)F^[29] analoge Auswertung ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Kopplungskonstanten. Anhand der ¹³C-NMR-Spektren von FC(O)C(O)F,^[29] FC(O)OC(O)F und FC(O)OOC(O)F^[30] fällt auf, dass mit steigender Zahl von Bindungen zwischen den NMR-aktiven Atomen die Multipletts (X-Teil des ABX-Systems) schlechter aufgelöst werden. Die ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Daten von FC(O)OCF₃, das ebenfalls eine FC(O)OC-Gruppe aufweist, ähneln denen von **1** stark.

Aus Gasdichte-Messungen ergab sich für die molare Masse von **1** ein Wert von 109.7 g mol⁻¹, der mit dem berechneten

Wert von 110.017 g mol⁻¹ gut übereinstimmt. Auch das Massenspektrum von **1** ist in Einklang mit dem bei 70-eV-Ionisation erwarteten Fragmentierungsmuster (siehe Experimentelles). Die Ergebnisse belegen zweifelsfrei, dass erstmals reines **1** synthetisiert wurde und dass die in früheren Experimenten von Bednarek et al.^[31] und Wallington et al.^[32] beobachteten IR-Banden korrekt der Verbindung **1** zugeschrieben wurden. Das UV-

Spektrum (Abbildung 3) zeigt eine bei etwa 260 nm ansetzende strukturlose Absorptionsbande, die den Banden von FC(O)OOC(O)F^[33] und FC(O)OOOC(O)F ähnelt.^[24] **1** ist demzufolge ein schwacher UV-Absorber, der in der Troposphäre photostabil sein sollte.

Abbildung 3. UV-Spektrum von **1**.

1 kondensiert als farblose Flüssigkeit bei 19.2 °C (extrapoliert) und gefriert bei -46.2 °C (Tripelpunkt) als weißer Feststoff. Die Synthesen ergeben Ausbeuten zwischen 15 und 30 % bezogen auf umgesetztes FC(O)OOC(O)F. Nebenprodukte sind COF₂, CO₂, SiF₄ und in Spuren zwei nicht-identifizierte Verbindungen mit geringeren Dampfdrücken als **1**. Die Ausbeuteschwankungen hängen vom Zustand der Reaktoroberfläche ab, da **1** oberflächenkatalysiert zerfällt und sehr schnell mit Spuren von Wasser reagiert. Nach gründlicher Reinigung des Reaktors und Konditionierung der Oberflächen mit FC(O)OOC(O)F werden Ausbeuten an **1** bis zu 30 % erreicht. In einer IR-Zelle aus Glas mit gut konditionierter Oberfläche ist **1** bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil. Bei 50 °C zerfällt es innerhalb von Stunden zu COF₂, CO₂ und SiF₄.

Tabelle 2. ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Daten für FC(O)C(O)F, **1**, FC(O)OOC(O)F und FC(O)OCF₃.

	FC(O)C(O)F	1 ^[a]	FC(O)OOC(O)F	FC(O)OCF ₃ ^[b]
$\delta(^{19}\text{F}) (\text{FCO})$	+23.8	-10.6 ^[c]	-34.1	-13.6
$^1\Delta(^{19}\text{F})^{[d]}$	-0.133	-0.120		
$^2\Delta(^{19}\text{F})^{[d]}$	-0.016	-0.001		
$\delta(^{13}\text{C}) (\text{FCO})$	+143.2	+136.0 ^[e]	+142.3	+136.9
$^1J_{\text{C},\text{F}} (\text{FCO})$	-366.3	-293.8	-301.1	295.1
$^2J_{\text{C},\text{F}}$	+102.8			
$^3J_{\text{C},\text{F}} (\text{FC(O)OC})$		+12.6		11.2
$^1J_{\text{C},\text{C}}$	+126.1			
$^3J_{\text{F},\text{F}}$	+50.6			
$ ^4J_{\text{F},\text{F}} $		34.6		9.8
$ ^5J_{\text{F},\text{F}} $		3.8		

[a] Messungen wurden in CD₂Cl₂ bei 223 K ausgeführt. Chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf externes CFCl₃ (¹⁹F) und CD₂Cl₂ bei $\delta = 53.7$ ppm (¹³C); Kopplungskonstanten in Hz. [b] Lit. [17]. [c] ¹³C-Satellitensignale: -10.17, -10.29, -10.55, -10.60, -10.67, -10.73, -11.22, -11.35 ppm. [d] Isotopenverschiebungen $\Delta = \delta(\text{F}^{13}\text{C}) - \delta(\text{F}^{12}\text{C})$ bei ¹⁹F-Resonanz in ppm.^[34] [e] ¹³C-Multiplett (X-Teil des ABX-Systems): 138.1, 137.9, 134.1, 133.9 ppm.

Experimentelles

Vorsicht: FC(O)OOC(O)F ist beim Erhitzen und beim Kontakt mit oxidierbaren Stoffen explosibel. Bei der Handhabung dieser Verbindung sind angemessene Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Die Reaktionen sollten im millimolaren Maßstab ausgeführt werden.

Synthese von **1**: Etwa 2 mmol FC(O)OOC(O)F und 20 mmol CO werden in einen sauberen, trockenen und oberflächenbehandelten (1 Stunde mit 100 mbar FC(O)OOC(O)F) 1-L-Glaskolben gefüllt. Die Mischung wird so lange bei 60°C aufbewahrt, bis FC(O)OOC(O)F nahezu vollständig verbraucht ist (ca. 4 bis 6 h; der Fortgang der Reaktion wird durch Probenahmen IR-spektroskopisch verfolgt). Nach Abkühlen auf -196°C und Abpumpen des überschüssigen CO im Vakuum wird die Reaktionsmischung durch fraktionierende Kondensation getrennt (bei -70, -120 und -196°C). **1** sammelt sich neben nichtumgesetztem Peroxid in der -120°C-Kühlfalle. Die Fraktionen mehrerer Synthesen werden vereinigt, und das Peroxid wird im Vakuum bei -95°C so lange verdampft, bis eine reine Probe von **1** in der Kühlfalle zurückbleibt.

¹⁹F-NMR: 282.40 MHz, -50°C, CFCl₃; ¹³C-NMR: 75.47 MHz, -50°C, CD₂Cl₂.

MS (70 eV): *m/z* (%): 110 (1.5) [M⁺], 85 (Spuren) [CF₃O⁺], 69 (1) [CF₃⁺], 66 (14) [F₂CO⁺], 63 (Spuren) [FCO₂⁺], 50 (1) [CF₂⁺], 47 (43) [FCO⁺], 44 (100) [CO₂⁺], 33 (0.5) [F₂CO₂⁺], 32 (2) [O₂⁺], 31 (2) [FC⁺], 28 (17) [CO⁺ oder N₂⁺].

UV (Gas): λ ($\text{in } 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$): 190 (18.79), 200 (11.14), 210 (4.54), 220 (1.32), 230 (0.40), 240 (0.19), 250 (0.11), 260 (0.05), 270 nm (0.02).

Dampfdruckkurve (flüssige Phase): p [mbar], T [K], 274 K $> T >$ 227 K: $\lg(p) = 9.767(0.015) - 1976.5(3.8)T^{-1}$.

- [25] J. M. Heras, A. J. Arvia, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.* **1961**, 28, 250.
- [26] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 327.
- [27] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, *Spectrochim. Acta Part A* **1962**, 18, 1299.
- [28] Gaussian 98 (Revision A.5), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [29] H. Pernice, H. Willner, R. Eujen, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 277.
- [30] H. Pernice, M. Berkei, H. Oberhammer, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] G. Bednarek, G. A. Argüello, R. Zellner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, 100, 445.
- [32] M. Goto, M. Kawasaki, T. J. Wallington, M. D. Hurley, A. P. Sharratt, *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, 34, 139.
- [33] M. M. Maricq, J. J. Szente, T. S. Dibble, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12294.
- [34] W. Gombler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6616.

Eingegangen am 25. April 2002 [Z19176]

- [1] A. J. Arvia, P. J. Aymonino, C. H. Waldow, H. J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 169.
- [2] R. L. Cauble, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5161.
- [3] P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1811.
- [4] E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 680.
- [5] P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4316.
- [6] D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2179.
- [7] D. A. Couch, R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 91.
- [8] D. Pilipovich, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2531.
- [9] F. A. Horst, D. D. DesMarteau, L. R. Anderson, D. E. Gould, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3866.
- [10] A. Russo, D. D. DesMarteau, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 905.
- [11] *Proceedings of the Workshop on the Atmospheric Degradation of HCFCs and HFCs* (Boulder, USA, 17–19. November 1993), AFEAS, Washington, **1993**.
- [12] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Adv. Photochem.* **1995**, 20, 79.
- [13] S. I. Ahonkhai, A. Nölle, P. Behr, H. Heydtmann, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 80, 389.
- [14] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 391.
- [15] R. Meller, G. K. Moortgat, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 579.
- [16] L. K. Christensen, T. J. Wallington, A. Guschin, M. D. Hurley, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4202.
- [17] G. A. Argüello, H. Willner, F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1195.
- [18] S. Sander, H. Pernice, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3645.
- [19] S. von Ahsen, J. Hufen, H. Willner, J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1189.
- [20] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17525.
- [21] F. E. Malanca, G. A. Argüello, E. H. Staricco, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 103, 19.
- [22] F. E. Malanca, G. A. Argüello, E. H. Staricco, R. P. Wayne, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, 117, 163.
- [23] N. Fukuhara, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 788.
- [24] H. Pernice, M. Berkei, G. Henkel, G. A. Argüello, T. R. Webb, M. L. McKee, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein selbstgenerierender, hochaktiver und wiederverwendbarer Katalysator für die Olefinmetathese**

Stephen J. Connon, Aideen M. Dunne und Siegfried Blechert*

Ein wichtiges Anliegen der organischen Synthese mit metallvermittelten, katalytischen Methoden ist die Entwicklung aktiver und wiederverwendbarer Übergangsmetallkatalysatoren, um ein kostenbewusstes und umweltgerechtes Handeln zu ermöglichen. In den letzten Jahren haben effiziente homogene Ruthenium-Alkyldien-Präkatalysatoren (**1–6^[1]**) starkes Interesse an der Olefinmetathese als wirksame Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen unter milden Bedingungen geweckt.^[2] Daher ist es nicht überraschend, dass die Entwicklung wiederverwendbarer Katalysatoren das Ziel vieler Forschungsgruppen geworden ist.^[3,4]

[*] Prof. Dr. S. Blechert, Dr. S. J. Connon, Dr. A. M. Dunne
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-3619
E-mail: blechert@chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S.J.C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken S. Gessler für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.