

Synthese fluorierter Bausteine durch Übergangsmetall-vermittelte Hydrodefluorierungsreaktionen

Moritz F. Kuehnel, Dieter Lentz* und Thomas Braun*

Stichwörter:

C-F-Aktivierung · Fluorchemie ·

Homogene Katalyse ·

Hydrodefluorierungen ·

Übergangsmetalle



Die Aktivierung und Funktionalisierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen ist eine der großen Herausforderungen für die metallorganische Chemie. Der steigende Bedarf an Wegen zur Einführung von Fluor in neue Materialien und biologisch aktive Moleküle hat die Entwicklung verschiedener Synthesestrategien inspiriert. Die Hydrodefluorierung wird als vielversprechender Ansatz angesehen, um teilfluorierte Bausteine aus leicht verfügbaren perfluorierten Basischemikalien zu gewinnen. Dieser Aufsatz fasst Aspekte zur Hydrodefluorierung mithilfe Übergangsmetall-basierter Komplexe und Katalysatoren zusammen und legt dabei besonderes Augenmerk auf die zugrundeliegenden mechanistischen Muster und deren Einfluss auf Anwendungsbreite und Selektivität des jeweiligen Systems. Darüber hinaus werden Anstöße für eine künftige Weiterentwicklung dieses Forschungsgebietes gegeben.

1. Einleitung

Die stetig wachsende Bedeutung fluorhaltiger Verbindungen für Pharmazeutika, Diagnostika, Agrochemikalien, Polymere, Optoelektronik und Hochleistungsmaterialien hat die Fluorchemie in den vergangenen 30 Jahren zu einem integralen Bestandteil der Synthesechemie heranwachsen lassen.^[1] Während die Nachfrage nach fluorierten Molekülen ungebremst zunimmt, scheint die Entwicklung neuer Methoden zur Einführung von Fluorsubstituenten in komplexe organische Moleküle kaum schrittzuhalten. Die Übergangsmetall-vermittelte Synthese fluorierter Verbindungen hat in jüngster Zeit eine Renaissance der metallorganischen Fluorchemie eingeläutet.^[2]

Das Interesse an fluorierten organischen Molekülen beruht unter anderem auf den einzigartigen Eigenschaften der Kohlenstoff-Fluor-Bindung.^[3] Fluor bildet die stärkste bekannte σ -Bindung zu Kohlenstoff. Seine hohe Elektronegativität induziert einen erheblichen ionischen Bindungsscharakter, der sich in einer hohen Polarität, einer kurzen Bindung, einer geringen Polarisierbarkeit und einem niedrig liegenden antibindenden σ^*_{C-F} -Orbital widerspiegelt. Fluorsubstituenten sind schwache Lewis-Basen, und Fluorid ist eine schlechte Abgangsgruppe. Die Summe dieser Merkmale verleiht der C-F-Bindung eine hohe thermodynamische Stabilität, die oftmals mit einer kinetischen Inertheit einhergeht. Deshalb wird die Fluorierung häufig als Instrument eingesetzt, um die Elektronendichtevertteilung in einem Molekül weitgehend unabhängig von dessen sterischen Parametern zu verändern. So werden zur Steuerung der Acidität, Lipophilie und metabolischen Stabilität funktionaler organischer Moleküle häufig C-H- oder C-OH-Bindungen durch C-F-Bindungen ersetzt.^[1]

Der weitreichende Erfolg der Fluorchemie hat zur Entwicklung zahlreicher elektrophiler, nukleophiler und radikalischer Fluorierungstechniken beigetragen, an deren Verfeinerung weiterhin intensiv geforscht wird.^[1,4] Während einfache perfluorierte Chemikalien in industriellem Maßstab leicht zugänglich sind, beruht die großtechnische Herstellung von Feinchemikalien, die ein definiertes partielles Fluorie-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3413
2. Grundlegende Aspekte	3414
3. Bildung von Fluoridokomplexen	3415
4. Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen	3419
5. Oxidative Addition	3422
6. Reduktive Hydrodefluorierung	3425
7. Intramolekulare Hydrodefluorierung	3427
8. Zusammenfassung und Ausblick	3429

rungsmuster aufweisen, oft auf der Verwendung von fluorhaltigen Bausteinen. Diese Strategie vermeidet zwar etwaige Intoleranzen gegenüber funktionellen Gruppen, wie man sie bei der Umsetzung hoch funktionalisierter Substrate mit Fluorierungsmitteln erwarten würde, sie ist jedoch auf die Verfügbarkeit geeigneter Synthesebausteine angewiesen. Ein vielversprechender Syntheseweg zu solchen Bausteinen besteht in der Derivatisierung leicht verfügbarer perfluorierter Verbindungen durch gezielte Spaltung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen.^[5]

Die einfachste Umsetzung dieser Art ist die Umwandlung einer Kohlenstoff-Fluor- in eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Diese üblicherweise als Hydrodefluorierung (HDF) bezeichnete Reaktion ist ausgiebig untersucht worden und zeigt eine einzigartige mechanistische Vielfalt. Darüber hinaus hat sie den Weg für komplexere Funktionalisierungsreaktionen von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen geebnet, z. B. für die äußerst erstrebenswerte Umsetzung zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (Kreuzkupplungen).^[5] Trotz des anhaltenden Interesses an dieser Forschung gibt es noch immer erheblichen Raum für Verbesserungen, besonders bezüglich der praktischen Anwendbarkeit. Gegenwärtig findet die HDF wegen der hohen Kosten für Reagenzien und Katalysatoren kaum präparative Anwendung.

Ziel dieses Aufsatzes ist es, den Stand der Forschung zur C-F-Aktivierung durch eine kritische Analyse der Literatur

[*] Dr. M. F. Kuehnel, Prof. Dr. T. Braun
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: thomas.braun@cms.hu-berlin.de
Prof. Dr. D. Lentz
Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie,
Anorganische Chemie
Fabeckstraße 34-36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: dieter.lentz@fu-berlin.de

zu metallvermittelter Hydrodefluorierung wiederzugeben. Beispiele heterogener^[6] und mikrobieller^[7] C-F-Aktivierung sowie Reaktionen in der Gasphase^[8] bleiben an dieser Stelle unberücksichtigt. Wir versuchen dabei, mechanistische Muster abzuleiten, um ein systematisches Verständnis bezüglich der Strukturvoraussetzungen zu vermitteln, die ein Metallkomplex für eine hohe Leistungsfähigkeit und Selektivität aufweisen muss. Da HDF-Produkte als Bausteine zum Einführen fluorierter Gruppen zur Gewinnung hochwertiger Verbindungen fungieren sollen, schließen wir alle Reaktionen aus, die zu einer vollständigen Hydrodefluorierung führen, es werden jedoch ausgewählte Beispiele intramolekularer HDF vorgestellt. Für einen breiteren Überblick über C-F-Aktivierungen verweisen wir auf vorhergehende Übersichtsartikel.^[5]

2. Grundlegende Aspekte

2.1. Thermodynamik

Damit eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung gespalten werden kann, muss eine thermodynamische Kompensation für die hohe C-F-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von etwa (500 ± 50) kJ mol⁻¹ aufgebracht werden.^[9] Die Bildung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist dazu nicht ausreichend exotherm (BDE etwa (400 ± 50) kJ mol⁻¹), es bedarf daher einer zusätzlichen Kompensation durch Knüpfen einer thermodynamisch günstigen Element-Fluor-Bindung. Für diesen Zweck eignen sich unter anderem Elemente wie H, Si, B, Sn oder Al sowie das Übergangsmetall selbst (Abbildung 1).

2.2. Die Wasserstoffquelle

Zur Bildung einer C-H-Bindung wird eine Wasserstoffquelle benötigt, die häufig zugleich die Rolle des Fluorakzessors übernimmt, wie dies bei Hydrosilanen, R₃SiH, der Fall ist. Im Hinblick auf die Atomeffizienz ist die Verwendung von Diwasserstoff zu diesem Zweck besonders reizvoll, da er kostengünstig und gut verfügbar ist und zudem regenerativ erzeugt werden kann. H₂ ist allerdings oftmals weniger reaktiv als andere Wasserstoffquellen und kann bei HDF-Reaktionen Fluorwasserstoff freisetzen, der mit Ausgangsver-

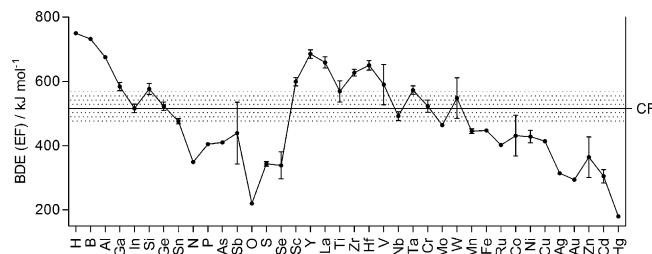


Abbildung 1. Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) ausgewählter zweiatomiger EF-Moleküle aus Lit. [9].

bindungen und Reaktionsgefäß reagieren kann. Bisher wird H₂ daher eher selten als Wasserstoffquelle verwendet.

2.3. Selektivität

Die ersten C-F-Aktivierungsreaktionen benötigten drastische Bedingungen und führten oft zu Produktgemischen oder einer vollständigen Defluorierung der Substrate.^[5] Für die praktische Anwendung ist Selektivität jedoch von fundamentaler Bedeutung. Chemoselektivität zwischen Fluor-substituenten in verschiedener chemischer Umgebung (z. B. aromatische gegenüber aliphatischer HDF) wird wegen unterschiedlicher Bindungsenergien und Aktivierungsbarrieren häufig beobachtet. Weil die C-F-Bindungsstärke jedoch mit abnehmendem Fluorierungsgrad fällt, gestaltet sich die Steuerung mehrfacher Hydrodefluorierungsschritte schwierig. Außerdem treten nicht selten Spaltungen anderer C-X-Bindungen (X = H, Halogen) in Konkurrenz zur C-F-Aktivierung auf. In jüngster Zeit hat die Regioselektivität zunehmende Beachtung gefunden, da sie schwierig zu kontrollieren ist. Als besonders erstrebenswert gilt die stereoselektive HDF, da die meisten biologisch relevanten Moleküle eines oder mehrere Stereozentren enthalten; bisher konnte diese jedoch nur in wenigen Beispielen realisiert werden.

2.4. Reaktionsprofile

Für einen Metallkomplex haben die relativen Energien von Metall-Fluor-, Metall-Kohlenstoff- und Metall-Wasser-



Moritz F. Kuehnel studierte Chemie an der Freien Universität Berlin. 2011 schloss er seine Promotion zur Metallhydrid-induzierten Hydrodefluorierung fluorierter Alkene und Allenen unter Anleitung von D. Lentz ab. Nach einem Forschungsaufenthalt bei T. Braun an der Humboldt-Universität zu Berlin ist er seit kurzem als Postdoktorand in der Gruppe von E. Reisner in Cambridge (Großbritannien) tätig. Für seine Dissertation wurde er mit dem Schering Preis 2011 ausgezeichnet. Seine Forschung beschäftigt sich mit der Aktivierung kleiner Moleküle an Übergangsmetallkomplexen.



Dieter Lentz studierte Chemie an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, wo er 1979 seine Promotion unter der Anleitung von K. Seppelt abschloss. Nach seiner Habilitation an der Freien Universität Berlin im Jahre 1986 und einer Gastprofessur an der Clemson University, SC (USA) 1991 wurde er 2005 zum apl. Professor an der Freien Universität Berlin ernannt. 2011 wurde er mit dem Publikationspreis der AG Fluorchemie in der GDCh ausgezeichnet. Seine Interessen umfassen unter anderem metallorganische Fluor- und Isocyanidchemie, Homogenkatalyse, experimentelle Ladungsdichtebestimmung sowie Materialien zur Wasserstoffspeicherung.

stoff-Bindungen sowie seine Redox-Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss darauf, ob eine C-F-Aktivierung überhaupt abläuft und welche Primärprodukte dabei nach welchem Mechanismus entstehen. Man unterscheidet vier Reaktionsprofile für die intermolekulare Übergangsmetall-vermittelte Hydrodefluorierung (Tabelle 1):^[5] Bildung von

Tabelle 1: Reaktionsprofile für intermolekulare Hydrodefluorierungen ($[M]$ = Übergangsmetallkomplexfragment, E = fluorophiler Ligand).

Reaktionsprofil	allgemeine Reaktionsgleichung
Bildung von Fluoridokomplexen	$[M]-H \xrightarrow{R-F} F-[M] + R-H$
Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen	$[M]-E \xrightarrow{R-F} R-[M] + E-F$
oxidative Addition	$[M] \xrightarrow{R-F} R-[M]-F$
reduktive Hydrodefluorierung	$\frac{2}{n} [M]^N \xrightarrow{R-F} \frac{2}{n} [M]^{N+n} + R^- + F^-$

Fluoridokomplexen, Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen, oxidative Addition und reduktive Hydrodefluorierung. Alle bekannten Umsetzungen wurden nach dieser Einteilung sortiert, auch wenn eine Zuordnung nicht immer eindeutig ist.

3. Bildung von Fluoridokomplexen

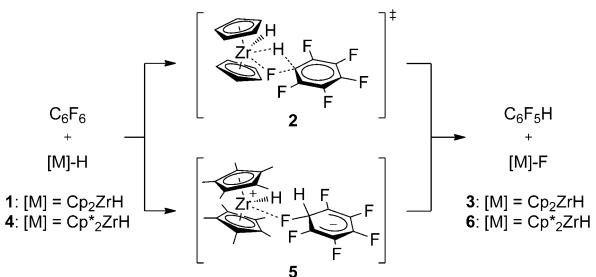
Hydrodefluorierungen können durch Wasserstoff-Fluor-Austausch zwischen Hydridokomplexen und fluorierten Substraten erfolgen, wenn die Bildung eines Fluoridokomplexes ausreichend exotherm ist, um eine C-F-Bindungsspaltung auszulösen. Angesichts der bekanntermaßen hohen Affinität früher Übergangsmetalle zu Fluoridoliganden ist es nicht verwunderlich, dass dieses Reaktionsprofil häufig bei Metallkomplexen der Gruppe 4 beobachtet wird. Aromatische,^[10] vinylische^[11] und aliphatische^[10c-g] HDF mithilfe von Zirconium- und Hafnium-Hydrido-Komplexen wurde von Jones et al. ausgiebig untersucht, und dabei wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsmechanismen beschrieben.^[5n]



Thomas Braun promovierte bei H. Werner (Würzburg). Nach Postdoktoraten bei P. H. Dixneuf (Rennes) und R. N. Perutz (York) habilitierte er an der Universität Bielefeld im Umfeld von P. Jutzi. 2007 wurde er Professor für Anorganische Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin. Er wurde 2006 mit dem Wöhler Nachwuchspreis der GDCh und 2007 mit dem RSC Fluorine Chemistry Prize ausgezeichnet. Von 2010 bis 2012 war er Vorsitzender der AG Fluorchemie in der GDCh und ist stellvertretender Sprecher des DFG-Graduiertenkollegs „Fluor als Schlüssel-Element“. Seine Hauptinteressen sind Metallorganik und Koordinationschemie mit einem Schwerpunkt auf der katalytischen Aktivierung kleiner Moleküle.

3.1. Aromatische Substrate

Eine Reihe per- und polyfluorierter Arene kann durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an Zirconium-Hydrido-Komplexen in der Hitze hydrodefluoriert werden. Es wird angenommen, dass diese Reaktionen über einem nukleophilen Angriff eines Hydridoliganden am elektrophilen Substrat ablaufen. Für die HDF von Hexafluorbenzol an $[(Cp_2Zr(H)_2)_2]$ (**1**; Cp = Cyclopentadienyl) wurde ein konzertierter σ -Bindungsmetathese-Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand **2** vorgeschlagen (Schema 1).^[10b] Für das sterisch anspruchsvollere permethylierte

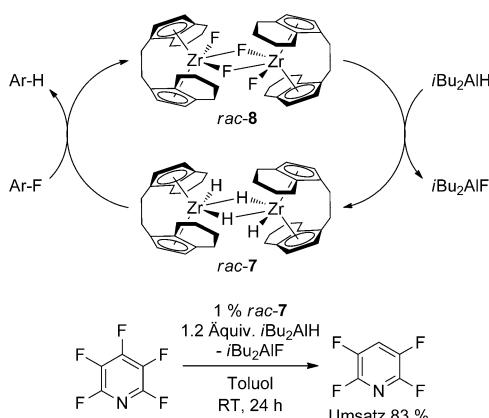


Schema 1. HDF-Mechanismen bei eng verwandten Metallkomplexen: σ -Bindungsmetathese (oben) gegenüber S_NAr (unten); man beachte, dass **1** im Festkörper als Dimer vorliegt.

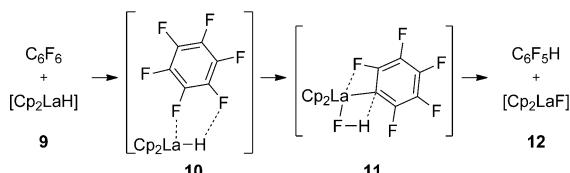
Analogon $[Cp^*_2Zr(H)_2]$ (**4**; Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) wird hingegen ein S_NAr -Mechanismus angenommen, bei dem durch Hydridaddition ein Meisenheimer-Intermediat **5** erzeugt wird, das anschließend Fluorid auf Zirconium überträgt (Schema 1).^[10c,d] Entsprechend ähnelt die beobachtete Selektivität derjenigen klassischen nukleophiler Substitutionsreaktionen, d.h., Perfluortoluol und -biphenyl reagieren in 4-Stellung, Perfluornaphthalin reagiert in 7-Stellung und Pentafluorbenzol liefert eine Mischung aus 1,2,3,4- und 1,2,4,5-C₆F₄H₂.

Starke Metall-Fluor-Bindungen sind zwar eine thermodynamische Voraussetzung für dieses Reaktionsprofil, erschweren die Entwicklung katalytischer Prozesse jedoch erheblich, weil sie der Rückumwandlung der gebildeten Fluoridokomplexe in die entsprechenden Hydridokomplexe im Wege stehen. Rosenthal et al. konnten zeigen, dass dazu Aluminiumhydride als Hydridreagentien eingesetzt werden können,^[12] wodurch die katalytische HDF von Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur möglich wird (Schema 2).^[10e] Veränderungen am Liganden haben auch hier einen starken Einfluss auf das System: Während **1** ein Zirconium-Pyridyl-Nebenprodukt bildet, wirkt das *ansa*-Metallocen **7** als effizienter HDF-Katalysator mit einer Umsatzzahl (TON, turnover number) von bis zu 67 und hoher Selektivität für die 4-Stellung (Schema 2).

Ein völlig anderer Mechanismus wurde für den H/F-Austausch zwischen $[(C_5H_2tBu_3)_2CeH]$ und Hexa- oder Pentafluorbenzol gefunden.^[13] Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen an der verwandten Modellverbindung $[Cp_2LaH]$ (**9**) deuten darauf hin, dass das Substrat durch Koordination eines freien Elektronenpaares eines Fluorosubstituenten am Me-



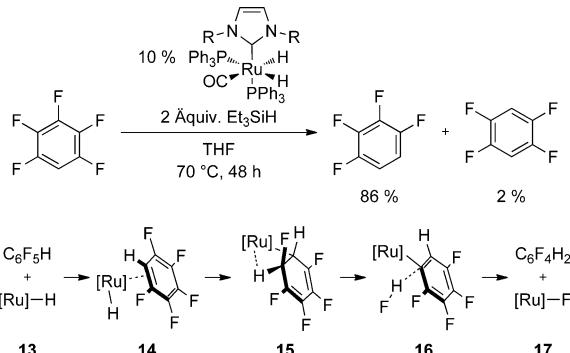
Schema 2. Katalytische HDF über Fluoridokomplex-Bildung. Oben: Schematischer Katalysezyklus; unten: Anwendung für Pentafluorpyridin.



Schema 3. HDF nach dem „Harpunen“-Mechanismus.

tallkomplex „festgehakt“ wird (**10**; Schema 3). Eine Wechselwirkung des Hydridoliganden mit einem Fluorosubstituenten in *ortho*-Stellung führt zur Bildung von Fluorwasserstoff und einer Metall-Kohlenstoff-Bindung (**11**). Diese wird anschließend durch koordiniertes HF protoniert, wodurch das HDF-Produkt freigesetzt wird und der Fluoridokomplex **12** entsteht. Dabei findet eine Umpolung des *ipso*-Kohlenstoffatoms und des Hydridoliganden von C^{δ+} zu C^{δ-} bzw. H^{δ-} zu H^{δ+} statt, die wahrscheinlich für die hohe Aktivierungsbarriere der C-F-Aktivierung verantwortlich ist. Diesen Harpunen-artigen Mechanismus könnte man sich zur *ortho*-selektiven Hydrodefluorierung funktionalisierter Fluorarene zunutze machen.

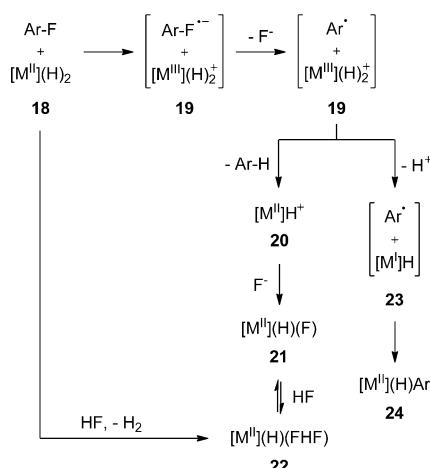
Es entspricht dem Trend abnehmender Metall-Fluor-Bindungsenergien an elektronenreicherem Metallzentren, dass mehrere Metallkomplexe der Gruppen 6^[14] und 8^[15] die Aktivierung aromatischer C-F-Bindungen mit Silanen als Hydridquelle katalysieren. Holland et al. verwendeten dazu Eisen-Diketiminato-Fluorido-Komplexe, deren Effizienz jedoch gering ist und die deshalb bei katalytischen Reaktionen in hoher Beladung eingesetzt werden müssen (TON = 4.5).^[15a] Mechanistische Untersuchungen lassen einen Meisenheimer- oder σ-Bindungsmetathese-Mechanismus vermuten. Whittlesey et al. konnten zeigen, dass Ruthenium-Hydrido-Carben-Komplexe Umsatzzahlen von mehr als 200 bei der Umsetzung von Pentafluorbenzol zu 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol erreichen und eine einzigartige *ortho*-Regioselektivität zeigen.^[15b] Auf Grundlage von DFT-Rechnungen und kinetischen Messungen wurde diese *ortho*-Regioselektivität einem mehrstufigen Mechanismus über einen η²-Komplex **14** zugeschrieben, der durch Dissoziation eines Phosphans und



Schema 4. Katalytische HDF von Pentafluorbenzol an Ruthenium-Carben-Komplexen (R = 2,6-(iPr)₂C₆H₃; [Ru] = [Ru(IMes)(PPh₃)(CO)H]. IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden).

Koordination einer nicht-perfluorierten Doppelbindung des Arens gebildet wird (Schema 4).^[15c] Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich vom Harpunen-Mechanismus, bei dem das d⁰-Metallzentrum die Bildung eines σ-Komplexes (**10**) bevorzugt. Durch eine anschließende migratorische Insertion entsteht die Alkylspezies **15**, die durch eine agostische Wechselwirkung stabilisiert wird. α-HF-Eliminierung führt anschließend zum Arylkomplex **16**. HF bleibt schwach gebunden und kann die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung protonieren, wodurch Tetrafluorbenzol und der Ruthenium-Fluorido-Komplex **17** gebildet werden. Die Rechnungen lassen einen starken Einfluss der Struktur von Liganden und Substrat auf die Aktivierungsbarriere und die Selektivität erwarten. Beim Austausch der einzähnigen PPh₃-Liganden gegen einen dppp-Chelatliganden (dppp = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂) verläuft diese Reaktion tatsächlich völlig anders.^[16] In diesem Fall konnten nur Spuren des HDF-Produkts nachgewiesen werden; stattdessen werden ein Ruthenium-Fluoraryl-Komplex und Fluorwasserstoff als Hauptprodukte gebildet. Das Abweichen vom Reaktionsprofil beruht vermutlich auf dem Chelateffekt des zweizähnigen Liganden, da die η²-Koordination beim zuvor genannten Mechanismus eine Dissoziation des Phosphans voraussetzt.

Die niedrig liegenden niedrigsten unbesetzten Molekül-orbitale (LUMOs) von Fluorarenen ermöglichen einen einfachen Elektronentransfer von elektronenreichen Metallkomplexen (siehe Abschnitt 6). Wegweisende Arbeiten von Clark et al. haben gezeigt, dass [trans-Pt(H)₂(PCy₃)₂] (**18-Pt**; Cy = Cyclohexyl) mit einer Reihe von fluorierten Benzotriphenen über radikalische Zwischenstufen reagiert (Schema 5);^[17] ein sehr ähnlicher Mechanismus wurde später von Perutz et al. für die Aktivierung von Fluorarenen bei tiefer Temperatur durch [cis-Ru(dmpe)₂(H)₂] (**18-Ru**) postuliert.^[18] Man nimmt an, dass durch Ein-Elektronen-Übertragung zunächst ein Radikal-Ionenpaar in einem Lösungsmittelkäfig entsteht. Dieses besteht aus einem kationischen Hydridokomplex **19** und einem aromatischen Radikalanion, das zur Abspaltung eines Fluoridions neigt. Abfangreaktionen bestätigen, dass ein Arylradikal gebildet wird, das vermutlich ein Wasserstoffatom von **19** abstrahiert. Schließlich verbindet sich das so gebildete Monohydridokation **20** mit dem zuvor abgespaltenen Fluorid zum Hydrido-Fluorido-Komplex **21**.



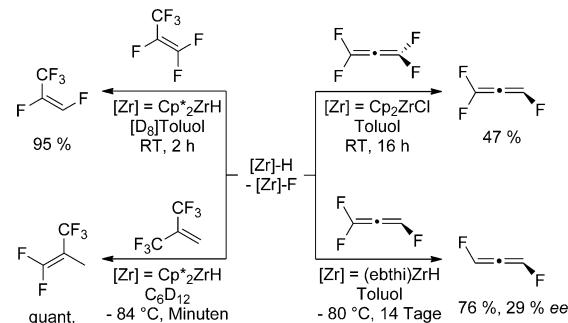
Schema 5. HDF von Fluorarenen nach konkurrierenden radikalischen Mechanismen ($[M] = \text{Pt}(\text{PCy}_3)_2, \text{Ru}(\text{dmpe})_2$; $\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$).

Der Hydrogendifluorido-Komplex **22** entsteht durch Weiterreaktion mit Fluorwasserstoff, der in einem konkurrierenden Reaktionspfad gebildet wird. Alternativ kann das Kation **19** zur Monohydridospezies **23** deprotoniert werden und anschließend mit dem Arylradikal zum Fluorarylkomplex **24** rekombinieren. Eventuell läuft ausschließlich der letztere Mechanismus ab, da **22** auch durch Reaktion von **18** mit HF entsteht, was mit unabhängigen Experimenten belegt wurde. Ein radikalischer Mechanismus wurde ebenfalls für die HDF von Hexafluorbenzol mit $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}(\text{Bu})]$ vorgeschlagen.^[19] In all diesen Mechanismen über radikalische Zwischenstufen bestimmt die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons die Selektivität; man beobachtet also z. B. die Spaltung der *para*-C-F-Bindung in Pentafluorbenzonitril. Diese Tatsache verleiht allen Versuchen, die Selektivität durch Variation des Metallkomplexes zu steuern, wenig Aussicht auf Erfolg.

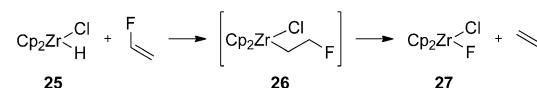
3.2. Olefinische Substrate

Durch die Bildung von Fluoridokomplexen kann auch die Hydrodefluorierung in Allyl- und Vinylposition erreicht werden. Ein breites Spektrum an Fluoralkenen kann unter milden Bedingungen stöchiometrisch mit Hydridokomplexen der Gruppe 4 umgesetzt werden (Schema 6).

Zwei konkurrierende Reaktionsmechanismen wurden in der Literatur diskutiert. Caulton et al. haben gezeigt, dass die HDF von Di- und Monofluorethen bei Raumtemperatur mit Schwartz' Reagens $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**25**) nach einem zweistufigen Insertions-Eliminierungs-Mechanismus abläuft.^[20] Ohne vorhergehende Koordination an das Metallzentrum insertiert Fluorethen in die Zirconium-Wasserstoff-Bindung zu einem Fluorethylintermediat **26** (Schema 7). Eine anschließende *syn*- β -Fluorideliminierung liefert Ethen und den Zirconium-Fluorido-Komplex **27**. Eine denkbare Stabilisierung durch β -agostische Zr-F-Kontakte ist Rechnungen zu folge vernachlässigbar. Gemeinsame mechanistische Untersuchungen der Arbeitsgruppen von Jones und Eisenstein



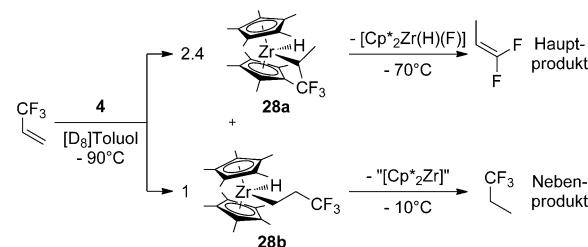
Schema 6. Beispiele stöchiometrischer HDF-Reaktionen, die durch Zirconium-Hydrido-Komplexe vermittelt werden (ebthi = 1,2-Bis(4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-inden-1-yl)ethan-1,2-diyi).



Schema 7. Der Insertions-Eliminierungs-Mechanismus der HDF von Fluoralkenen.

lassen auf eine sehr ähnliche Reaktionsroute für die HDF von Perfluorpropen durch $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{H})_2]$ (**4**) schließen, die jedoch eine η^2 -Koordination vor der Insertion einschließt.^[11a]

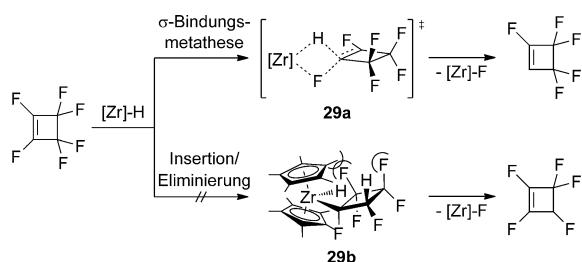
Indem der nukleophile Charakter von Hydridoliganden einen Angriff an der elektrophilsten Position im Molekül bevorzugt, prägt er die Regioselektivität der HDF, die daher typischen nukleophilen Substitutionsreaktionen ähnelt. Dies spiegelt sich auch in der Gesamtreaktivität eines Substrats wider, die mit seiner Elektrophilie korreliert. Da die Elektrophilie stark vom Fluorierungsgrad abhängt, können bei stöchiometrischen Reaktionen beachtliche Selektivitäten erreicht werden. So wurde bei der Umsetzung von Hexafluorpropen mit einem Äquivalent $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{H})_2]$ (**4**) eine selektive Bildung von *E*-1,2,3,3,3-Pentafluorpropen beobachtet, während ein Überschuss des Hydridokomplexes zu einer unerwünschten vollständigen Hydrodefluorierung oder Produktgemischen führte. Die HDF von weniger elektrophilem 3,3,3-Trifluorpropen bei niedrigen Temperaturen ermöglichte den Nachweis von Intermediaten, die die häufig beobachtete geringe Selektivität bei Allylsubstraten erklären (Schema 8):^[11c] Markownikow-Addition von **4** an die Doppelbindung erzeugt das Intermediat **28a**, das beim Erwärmen durch β -Fluorideliminierung aus der CF_3 -Gruppe 1,1-Difluorpropen bildet. Im Unterschied dazu verfügt das anti-Marko-



Schema 8. Die Bildung unterschiedlicher Intermediaten bestimmt die Produktverteilung bei der HDF von Trifluorpropen.

kownikow-Produkt **28b** über kein Fluoratom in β -Stellung zum Metallzentrum und kann deshalb keinen Fluoridokomplex bilden, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur zum Hydrierungsprodukt 1,1,1-Trifluoropropan. Das beobachtete Verhältnis der Intermediate **28a/28b** stimmt mit der Endproduktverteilung überein.

Cyclische Substrate reagieren nach einem konzertierten σ -Bindungsmetathese-Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand **29a** (Schema 9). Quantenmechan-



Schema 9. Der σ -Bindungsmetathese-Mechanismus an Zirconium-Hydrido-Komplexen ist bei cyclischen Alkenen gegenüber dem Insertions-Eliminierungs-Mechanismus bevorzugt ($[\text{Zr}] = \text{Cp}^*_2\text{ZrH}$).

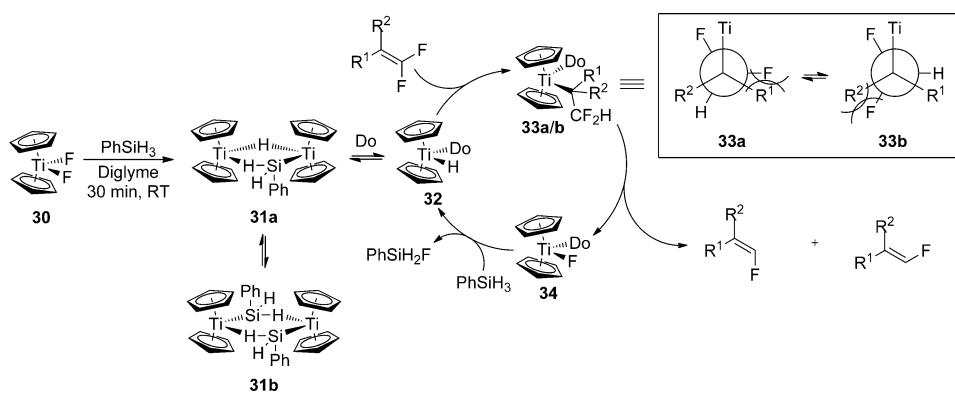
sche Rechnungen ergaben nur einen relativ kleinen Energieunterschied zwischen dem Insertions-Eliminierungs-Pfad und dem σ -Bindungsmetathesepfad. Es ist deshalb wenig überraschend, dass kleine Strukturänderungen an Reagens oder Substrat einen starken Einfluss auf den bevorzugten Mechanismus haben. Der große sterische Anspruch des Carbocycles im Insertionsprodukt **29b** benachteiligt den Insertions-Eliminierungs-Mechanismus besonders bei Umsetzung mit $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{H})_2]$.^[11b]

Untersuchungen an $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{H})(\text{F})]$ (6) ergaben, dass diese Verbindung nicht zu Insertionsreaktionen in der Lage ist, sodass ihr die σ -Bindungsmetathese als einziger möglicher Weg verbleibt.^[11c]

Zirconium-Hydrido-Komplexe eignen sich darüber hinaus zur HDF von Fluorallenen, wodurch sich ein neuer Syntheseweg zu Trifluorallen und 1,3-Difluorallen eröffnet, die anders kaum zugänglich sind.^[21] Davon ausgehend wurde erstmals eine asymmetrische C-F-Aktivierung gezeigt, indem Trifluorallen mit einem chiralen Zirconium-Hydrido-Komplex zu optisch aktivem 1,3-Difluorallen umgesetzt wurde (Schema 6).

Wird Zirconium durch Hafnium ersetzt, zeigt sich lediglich eine verminderte Reaktivität.^[10f] Bei verwandten Titankomplexen ist dagegen die Metall-Fluor-Bindung geschwächt, was eine katalytische HDF ermöglicht. Lentz et al. konnten zeigen, dass ein breites Spektrum an Fluorallenen in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (30) einen H/F-

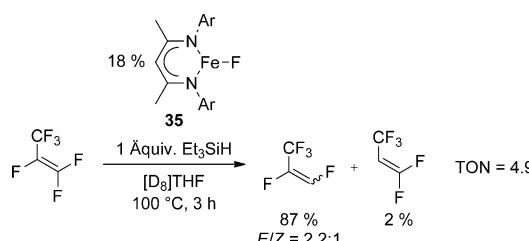
Austausch mit verschiedenen Silanen eingeht. Dabei wurden eine Umsatzzahl von 125 und eine Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) bis zu 1500 h^{-1} erreicht.^[22] Trotz starker Ähnlichkeit zu den Zirconiumkomplexen sind die Titankomplexe weniger reaktiv und selektiv: Während Fluorpropane bei Raumtemperatur reagieren, benötigen fluorierte Styrole drastischere Bedingungen, und Fluorethene reagieren fast gar nicht. Die allylische HDF ist deutlich langsamer als die vinylische und konkurriert wie bei Zirconium mit einer unerwünschten Hydrierung. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus lassen auf einen Ti^{III} -Hydrido-Komplex **32** als aktive Spezies schließen, die in situ aus dem Ti^{IV} -Fluorido-Präkatalysator und dem Silan gebildet wird (Schema 10).^[22b,c] Anders als bei den Zr-Analoga wurden wechselnde *E/Z*-Selektivitäten beobachtet, die anhand unterschiedlicher Konformationen der mutmaßlichen Intermediate **33a,b** des angenommenen Insertions-Eliminierungs-Mechanismus erklärt wurden.^[22c] Die β -Fluorideliminierung verläuft über eine *syn*-Geometrie, die einen der Substituenten R^1 (**33a**) oder R^2 (**33b**) in ekliptische Position zu einem vicinalen Fluorosubstituenten zwingt. Der Größenunterschied zwischen R^1 und R^2 bestimmt das bevorzugte Rotationsisomer und damit die



Schema 10. Katalysezyklus der Titan-katalysierten HDF von Fluorallen (Do = Donorlösungsmittel; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Aryl, Alkyl, H, F}$).

Produktkonfiguration, z.B. $E/Z = 94:6$ für $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CF}_3$; $E/Z = 40:60$ für $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$. An Perfluorocyclobutenen wurden sowohl der σ -Bindungsmetathese-Mechanismus als auch der Insertions-Eliminierungs-Mechanismus beobachtet.

Trotz der geringeren Metall-Fluor-Bindungsenergien elektronenreicher Übergangsmetalle sind etliche Hydrido-Komplexe der Gruppe 8 zur vinylischen HDF unter Bildung von Fluoridokomplexen in der Lage. Hollands niedrig koordinierter Eisen-Fluorido-Komplex **35** katalysiert die HDF von Hexa- und Trifluorpropen in Gegenwart von Triethylsilan als Hydridquelle. Eine Umsatzzahl von bis zu 5 wurde beobachtet (Schema 11).^[15a] Spektroskopische Daten lassen auf einen Fe^{II} -Hydrido-Komplex als aktive Spezies schließen, der nach dem Insertions-Eliminierungs-Mechanismus reagiert. Die dabei beobachtete Bildung von 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen ist insofern bemerkenswert, als sich **35** damit von allen anderen Reagentien unterscheidet, die in der Regel am terminalen Kohlenstoffatom reagieren. Diese geringere Selekt-



Schema 11. Eisen-katalysierte HDF von Hexafluorpropen ($\text{Ar} = 2,6\text{-}(\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$).

tivität könnte dem begrenzten Raum zwischen den voluminösen Arylgruppen des Liganden geschuldet sein, der eine elektronisch zwar ungünstige, sterisch aber einfachere Addition des Metallatoms an das terminale Kohlenstoffatom ermöglicht. Da sterische Überfrachtung in diesem System durch die Inaktivität eines noch voluminöseren *tert*-Butylanalogons belegt ist, ist es wahrscheinlich, dass sich die Selektivität durch systematische Variation des sterischen Anspruchs des Liganden steuern lässt.

Caulton et al. haben sich mit Ruthenium- und Osmium-Hydrido-Komplexen beschäftigt, die in stöchiometrischen Reaktionen H/F-Austausch mit Mono- und Difluorethen zeigen.^[23] Die Wahl von Metallzentrum und Liganden-System beeinflusst den mechanistischen Ablauf erheblich (Schema 12): Oxidative Addition einer Kohlenstoff-Fluor-

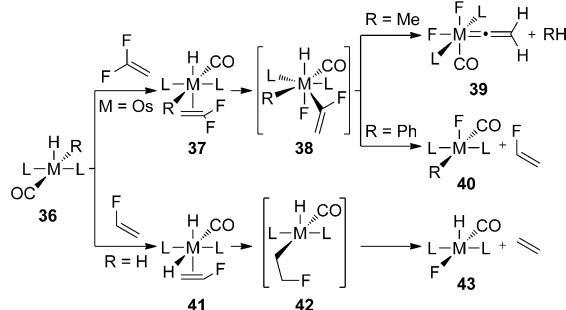
Dihydridokomplex [*cis*-Ru(dmpe)₂(H)₂] (**18b**) wurde die regioselektive HDF von Hexafluorpropen zu Pentafluorpropen ($E/Z = 1:4$) und Tetrafluorpropen sowie einem Ruthenium-Hydrogendifluorido-Komplex [*cis*-Ru(dmpe)₂F(F⁻HF)] beobachtet.^[24] Details zum Mechanismus wurden nicht berichtet.

4. Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen

Sinkt die Fluoraffinität eines Metallzentrums unter ein bestimmtes Maß, kann die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung gegenüber der einer Metall-Fluor-Bindung bevorzugt sein, besonders weil σ -Bindungen zu fluorierten Kohlenstoffatomen häufig stabiler als σ -Bindungen zu analogen Kohlenwasserstoffresten sind.^[25] Zur Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch C-F-Bindungsspaltung muss als thermodynamische Triebkraft gleichzeitig eine starke Element-Fluor-Bindung geknüpft werden. Typische Elemente mit einer hohen Fluoraffinität sind Wasserstoff, Silicium und Bor. In einem anschließenden Schritt muss eine externe Wasserstoffquelle die Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Wasserstoffübertragung spalten, um das HDF-Produkt freizusetzen. Dieser zweistufige Mechanismus über teilweise isolierbare metallorganische Zwischenstufen bietet eine Reihe von Möglichkeiten, den metallgebundenen fluorierten Rest über eine Hydrodefluorierung hinaus zu funktionalisieren.

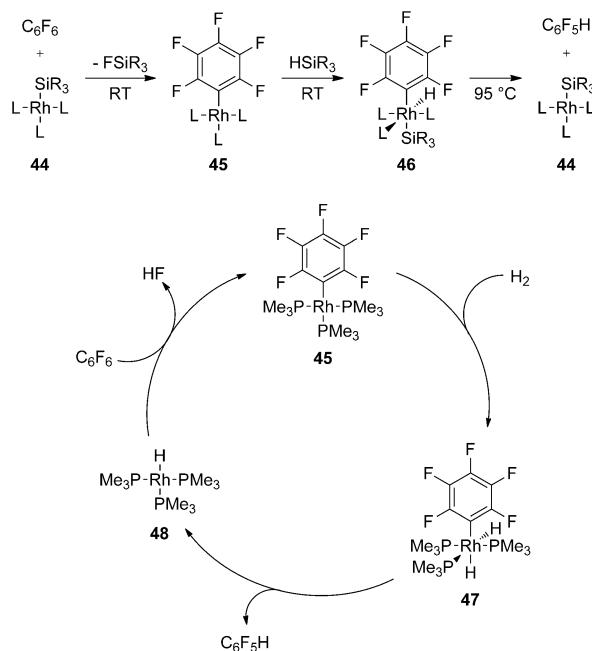
4.1. Aromatische Substrate

Über die Hydrodefluorierung von Fluorarenen mithilfe von Rhodiumkomplexen wurde erstmals von Milstein und Aizenberg berichtet.^[26] Die Bildung einer stabilen Silicium-Fluor-Bindung begünstigt die Reaktion des Rh^{I} -Silyl-Komplexes **44** mit Hexafluorbenzol zum Fluorarylkomplex **45** und dem entsprechenden Fluorsilan. Die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung in **45** kann anschließend durch Umsetzen mit einem Hydrosilan zu Pentafluorbenzol gespalten werden, wobei der Silylkomplex **44** durch oxidative Addition der Si-H-Bindung und reduktive Eliminierung der C-H-Bindung regeneriert wird (Schema 13). Diese Reaktivität konnte zur Entwicklung des ersten Katalyzyzyklus für die HDF von C_6F_6 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $1,2,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit einer Umsatzzahl bis zu 38 genutzt werden.^[26a] Wenn der dabei entstehende Fluorwasserstoff durch Zugabe einer Base abgefangen wird, kann das Silan durch kostengünstigen Diwasserstoff ersetzt (Schema 13) und zusätzlich die Effizienz gesteigert werden (TON bis zu 114).^[26b] Ein Rh^{I} -Hydrido-Komplex **48** konnte dabei als aktive Spezies identifiziert werden. Auf Grundlage der beobachteten Präferenz für C-F- gegenüber C-H-Aktivierung, der Korrelation zwischen Elektronenaffinität und Reaktivität eines Substrates sowie der deutlich geringeren katalytischen Aktivität eines elektronenärmeren Prækatalysators wurde postuliert, dass die C-F-Aktivierung über einen Elektronentransfer abläuft. Ein alternativer Mechanismus, bei dem der Metallkomplex deprotoniert wird und anschließend in einer nukleophilen Substitution am Aren angreift, wurde ebenfalls diskutiert.^[27]



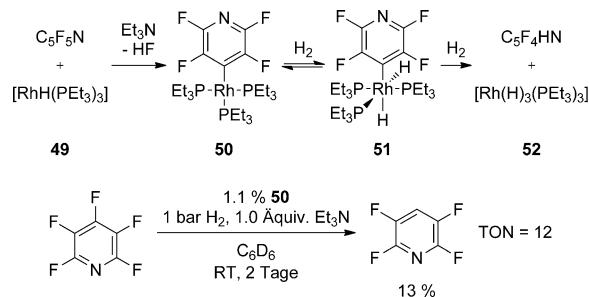
Schema 12. Konkurrierende Mechanismen an Osmium- und Ruthenium-Hydrido-Komplexen ($\text{L} = \text{PtBu}_2\text{Me}$; $\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{H, Me, Ph}$).

Bindung an Komplex **36** ergibt vermutlich das Os^{IV} -Intermediat **38**, das zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktionen hat: Für $\text{R} = \text{Methyl}$ beobachtet man eine reduktive Eliminierung von Methan, gefolgt von der oxidativen Addition einer weiteren C-F-Bindung, die zur Vinylidenspezies **39** führt. Für $\text{R} = \text{Phenyl}$ wird die reduktive Eliminierung von Fluorethen bevorzugt, sodass der Os^{II} -Fluorido-Komplex **40** entsteht. Rutheniumanaloga ($\text{R} = \text{Ph, Me}$) bevorzugen stets den letzteren Weg zu Vinylidenspezies. Diese Unterschiede wurden der leichteren Bildung von CH_4 gegenüber der von C_6H_6 und der besseren Stabilisierung hoher Oxidationsstufen an Osmium- als an Rutheniumzentren zugeschrieben. Im Unterschied dazu reagieren die Dihydridokomplexe ($\text{R} = \text{H, M} = \text{Ru, Os}$) mit Fluorethen nach einem Insertions-Eliminierungs-Mechanismus. An einem verwandten oktaedrischen



Schema 13. Stöchiometrische und katalytische HDF von Hexafluorbenzol durch Rhodium-Phosphan-Komplexe ($L = PMe_3$; $SiR_3 = SiMe_2Ph$, $SiPh_3$, $Si(OEt)_3$).

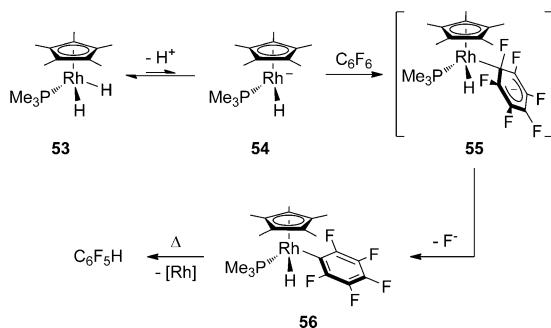
Die Verwendung von Rh^I -Hydrido-Komplexen zur C-F-Aktivierung unter Freisetzung von Fluorwasserstoff wurde von Braun et al. weitergehend untersucht.^[28] $[RhH(PEt_3)_3]$ (**49**) reagiert mit Pentafluorpyridin selektiv zum 4-Tetrafluoropyridylkomplex $[Rh(C_5F_4N)(PEt_3)_3]$ (**50**; Schema 14).^[28a]



Schema 14. Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin mit Rhodium-Hydrido-Komplexen.

Setzt man **50** einer Wasserstoffatmosphäre aus, erhält man zunächst die Dihydridoverbindung **51**, und anschließend entstehen 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und der Rh^{III} -Trihydrido-Komplex **52** (eine Mischung der *mer*- und *fac*-Isomere), der aus **49** durch oxidative Addition von Diwasserstoff gebildet wird. Somit kann **50** mit H_2 als Wasserstoffquelle die HDF von Pentafluorpyridin katalysieren. Umsatzzahlen von bis zu 12 konnten bei Raumtemperatur erreicht werden (Schema 14).^[28b]

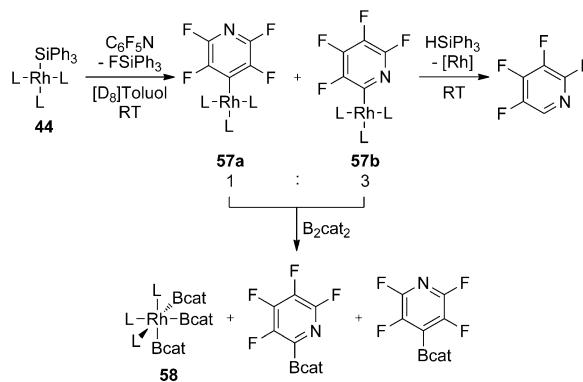
Ein gänzlich anderer Mechanismus wurde von Jones und Edelbach bei Reaktionen des Halbsandwich- Rh^{III} -Dihydrido-Komplexes $[Cp^*Rh(PMe_3)(H)_2]$ (**53**) mit Perfluorarenen wie Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol und Perfluoranthralin



Schema 15. Hydrodefluorierung von Hexafluorbenzol durch nukleophile aromatische Substitution.

beobachtet.^[27] Eine externe Base kann **53** zu einem nukleophilen Rh^I -Anion **54** deprotonieren, das vermutlich über ein Meisenheimer-Intermediat **55** Fluorid am Substrat substituiert (Schema 15). Eine anschließende Thermolyse des resultierenden Arylkomplexes **56** setzt das HDF-Produkt frei. Versuche, davon in einer H_2 -Atmosphäre eine katalytische Reaktion abzuleiten, waren wenig erfolgreich (TON = 1.4).

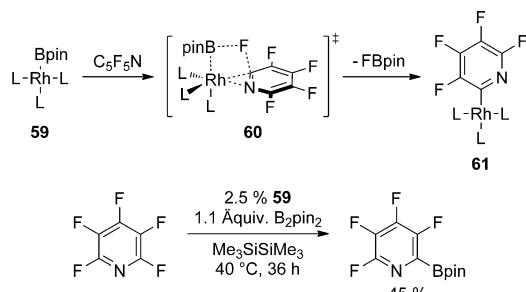
Marder, Perutz et al. konnten zeigen, dass der Silylkomplex **44** auch mit Pentafluorpyridin reagiert, und zwar zu den isomeren Tetrafluorpyridylkomplexen **57a** und **57b** im Verhältnis 1:3 und dem entsprechenden Fluorsilan. Man beachte die ungewöhnliche C-F-Aktivierung in 2-Stellung (Schema 16).^[29] Beim Versetzen mit Triphenylsilan setzt **57b**



Schema 16. C-F-Aktivierung von Pentafluorpyridin an einem Rh^I -Silyl-Komplex ($L = PMe_3$; $B_2cat_2 = 2,2'$ -Bibenzo[*d*][1,3,2]dioxaborol).

das entsprechende 2,3,4,5-Tetrafluorpyridin frei, während **57a** nicht reagiert; die anorganischen Produkte dieser Reaktion ließen sich jedoch nicht identifizieren, weshalb ein katalytischer Prozess nicht realisiert werden konnte. Wenn **57a,b** mit dem Diboran B_2cat_2 zur Reaktion gebracht wird, erhält man eine Mischung zuvor unbekannter C-F-Borylierungsprodukte sowie den Rh^{III} -Boryl-Komplex **58**, der wahrscheinlich aus einem intermediären Rh^I -Boryl-Komplex gebildet wird. Obwohl die Bor-Fluor-Bindung noch stärker als eine Silicium-Fluor-Bindung ist, gelang es nicht, **58** als Katalysator für diese Reaktion einzusetzen.

Im Unterschied dazu gelang es Braun et al., einen verwandten Rh^I -Boryl-Komplex **59** zu synthetisieren.^[30] Versetzt

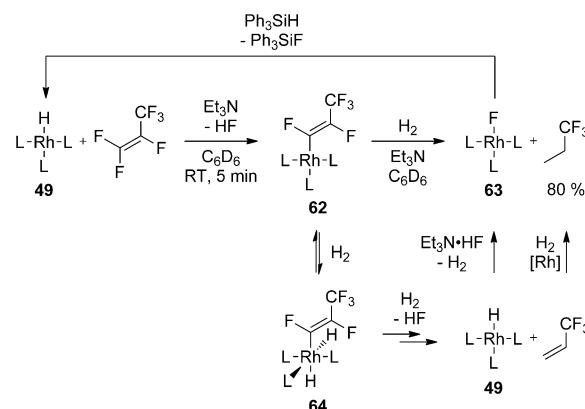


Schema 17. *ortho*-Selektive C-F-Aktivierung und katalytische Borylierung von Pentafluorpyridin mithilfe eines Rh^I-Boryl-Komplexes (L = PEt₃; B₂pin₂ = 4,4',4'',5,5',5''-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan)).

man **59** mit Pentafluorpyridin, beobachtet man ausschließlich C-F-Aktivierung in 2-Stellung, wodurch der 2-Tetrafluoropyridylkomplex **61** und das entsprechende Fluorboran entstehen (Schema 17). **59** lässt sich als Katalysator zur Borylierung von Pentafluorpyridin in 2-Stellung verwenden, wodurch vielversprechende Bausteine für anders nicht zugängliche 2-substituierte Tetrafluorpyridine erhalten werden. DFT-Rechnungen von Macgregor et al. zu dieser bemerkenswerten Selektivität offenbarten einen neuartigen C-F-Aktivierungsmechanismus mit Beteiligung des Borylliganden, der gewisse Parallelen zum bereits bekannten Phosphanligand-unterstützten Mechanismus aufweist.^[5k,31] Ein viergliedriger Übergangszustand **60** entsteht durch Angriff des elektronenreichen Rhodiumzentrums am *ipso*-Kohlenstoffatom und durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares an einem Fluoratom mit dem Borylliganden. Angesichts der hohen Lewis-Acidität dieses Liganden könnte man **60** als ein Gegenstück zum Übergangszustand **2** ansehen (siehe Abschnitt 3.1), in dem das Lewis-saure Metallzentrum durch das Fluoratom koordiniert wird, während das *ipso*-Kohlenstoffatom vom nukleophilen Liganden angegriffen wird. Eine zusätzliche stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Pyridins und dem Rhodiumzentrum ist für die *ortho*-Selektivität verantwortlich.

4.2. Olefinische Substrate

Die meisten Übergangsmetallkomplexe, die zur Metalierung von C-F-Bindungen an Fluorarenen in der Lage sind, zeigen ein ähnliches Verhalten auch gegenüber Fluoralkenen. Der Rh¹-Hydrido-Komplex **49** reagiert selektiv mit Hexafluorpropen zum Z-Pentafluorpropenylkomplex **62** und HF, das durch Triethylamin abgefangen werden muss (Schema 18).^[32] Setzt man **62** einer Wasserstoffatmosphäre aus, findet eine Tandem-Hydrodefluorierung/Hydrierung statt, die 1,1,1-Trifluorpropan sowie den Rhodium-Fluorido-Komplex **63** liefert. Es konnte gezeigt werden, dass die Rh^{III}-Dihydrido-Spezies **64** – vermutlich ein Intermediat bei der Bildung von Trifluorpropan – durch reversible oxidative Addition von H₂ an **62** entsteht. Reduktive Eliminierung von Pentafluorpropen regeneriert anschließend **49**. Wiederholte HDF-Schritte ergeben schließlich 3,3,3-Trifluorpropan, dessen Hydrierung zu Trifluorpropan von **49** katalysiert wird.

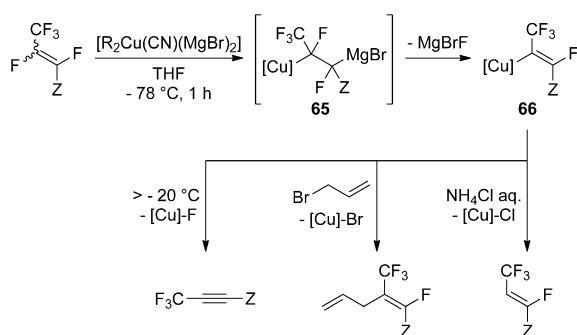


Schema 18. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Rhodium-vermittelte Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen ($L = \text{PEt}_3$).

Der Fluoridokomplex **63** könnte z. B. durch Protopolyse von **49**, **62** oder einer anderen intermediären Rhodium-Vinyl-Spezies durch Triethylamin-HF gebildet werden.^[33] Davon lässt sich ein zyklischer Prozess ableiten, indem **63** durch Versetzen mit Triphenylsilan wieder in **49** umgewandelt wird. Ersetzt man H₂ durch andere Element-Wasserstoff-Reagentien, ermöglicht dies eine C-F-Bindungsfunktionalisierung jenseits von Hydrodefluorierung. In Gegenwart von Hydrosilanen katalysiert **62** die selektive Herstellung von 3,3,3-Trifluoropropylsilanen (TON bis zu 90), möglicherweise über einen intermediären Rh^I-Silyl-Komplex.^[34] Verwendet man dagegen das Boran HBpin (HBpin = 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan), wird Hexafluorpropen katalytisch zu einer Mischung von Fluoralkyl-Dioxaborolanen umgesetzt (TON bis zu 250, TOF 12.5 h⁻¹).^[35] Die intermediäre Bildung einer Rh^I-Boryl-Verbindung kann auf Grundlage einer unabhängigen Synthese des Komplexes **59** vermutet werden, der Hexafluorpropen sowohl in 2- als auch in 3-Stellung zu aktivieren vermag.^[30]

Eine völlig andere Strategie zur HDF von Olefinen wurde von der Gruppe um Ishihara verfolgt.^[36] Eine Tieftemperaturreaktion verschiedener Organocuprate mit funktionalisierten Pentafluorpropenderivaten ergibt selektiv die Kupfer-Vinyl-Verbindung **66**. Der dazu vorgeschlagene Insertions-Eliminierungs-Mechanismus umfasst eine Addition einer Magnesium-Kupfer-Einheit an die Doppelbindung des Alkens und eine anschließende Eliminierung von Magnesiumbromfluorid (Schema 19). Die Hydrolyse von **66** liefert HDF-Produkte in guten Ausbeuten. Alternativ können auch andere Elektrophile verwendet werden, um den Vinylrest zu funktionalisieren. Ohne ein geeignetes Elektrophil zersetzt sich **66** durch β -Fluorideliminierung zu einem Trifluorpropinderivat. Dank der Verwendung von relativ milden Cupratreagentien ist diese HDF-Reaktion gut verträglich mit Esterfunktionen und Sulfinylgruppen.

Das 1,2-dimetallierte Alkan **65** zeigt eine gewisse Ähnlichkeit zu einem Olefin in einer verbrückenden Koordination zwischen zwei Metallzentren.^[37] Die kooperative Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung durch zwei benachbarte Metallzentren wurde auch von Cowie et al. untersucht.^[37] Der kationische zweikernige Iridiumkomplex $[\text{Ir}_2(\text{CO})_2(\text{dppm})_2(\text{Me})][\text{OTf}]$ (**67**; dppm = $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$) bildet die μ_2 -

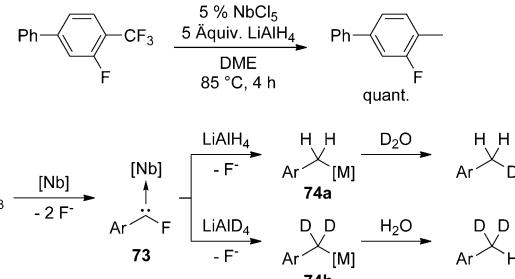


Schema 19. Hydrodefluorierung von Fluoralkenen durch Insertion in Organocuprate ($R=Ph$; $Z=CO_2Bn$, SO_2Tol , $S(O)Tol$ mit $Bn=Benzyl$ und $Tol=Tolyl$).

$\eta^1:\eta^1$ -Komplexe **68a-c** mit Tetra-, Tri- und Difluorethenen, die bei tiefen Temperaturen unter Einwirkung von Lewis-Säuren Fluorid abspalten (Schema 20). Dadurch werden die Tri-, Di- und Monofluorvinylkomplexe **69a-c** erhalten, deren Vinylgruppen sich dadurch unterscheiden, dass sie entweder eine terminale η^1 - (**69a**), eine verbrückende $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^2$ - (**69b**) oder eine verbrückende $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Koordination (**69c**) aufweisen. Bei tiefen Temperaturen reagieren **69a** und **69b** mit Wasserstoff zu den Hydridokomplexen **70a,b**, wohingegen **69c** keine vergleichbare Reaktivität zeigt. Beim Erwärmen findet eine sukzessive Hydrogenolyse zu den Hydrodefluorierungsprodukten statt, wobei durch oxidative Addition von H_2 und reduktiver Eliminierung von Methan ein dimerer Ir^{III}-Hydrido-Komplex **72** entsteht.

4.3. Benzylfluoride

Akiyama et al. zeigten, dass Niobverbindungen an aromatischen oder benzylischen Fluoriden den H/F-Austausch

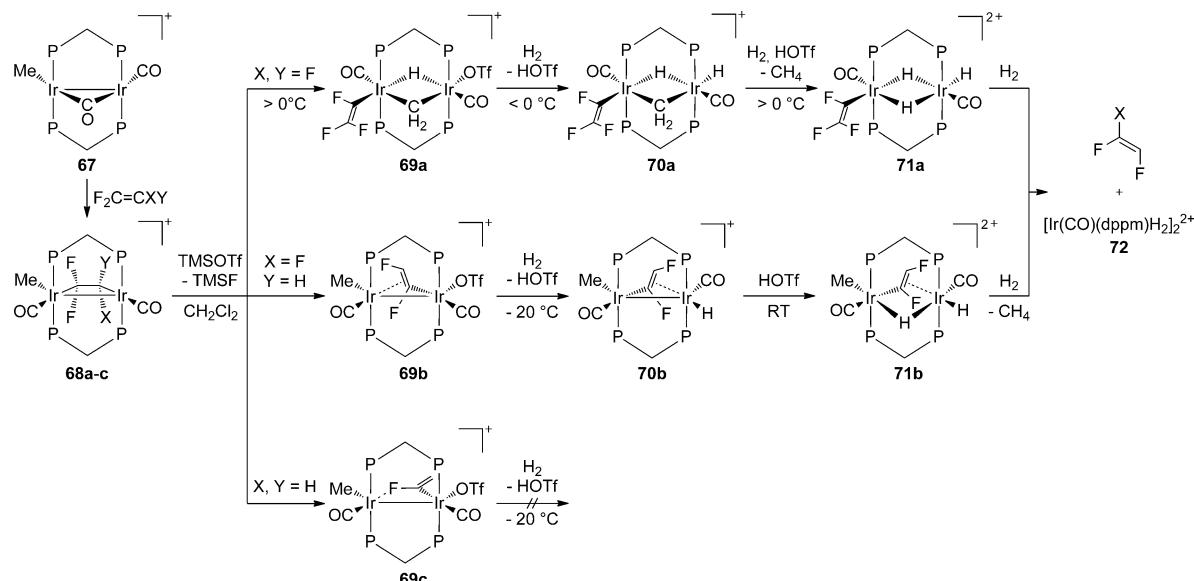


Schema 21. Niob-katalysierte benzylische HDF ($[M]=Li$, AlX_2). DME=1,2-Dimethoxyethan.

mit Lithiumaluminiumhydrid katalysieren (Schema 21). Umsatzzahlen von bis zu 94 wurden erreicht (TOF=23.3 h^{-1}).^[38] In Substraten mit Fluorsubstituenten sowohl in aromatischer als auch in benzylischer Stellung zeigt dieses Katalysatorsystem eine ungewöhnliche Präferenz für HDF in aliphatischer Stellung, die an HDF-Reaktionen an Lewis-sauren Hauptgruppenverbindungen erinnert.^[39] Isotopenmarkierungsexperimente legen die intermediäre Bildung eines Niob-Carben-Komplexes **73** nahe. Dessen Reaktion mit $LiAlH_4$ führt zu einer Lithium- oder Aluminium-Benzyl-Spezies **74a,b**, die durch Hydrolyse schließlich das HDF-Produkt freisetzt.

5. Oxidative Addition

Die oxidative Addition von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen gehört zu den meistuntersuchten Wegen zur Übergangsmetall-vermittelten C-F-Aktivierung. Sie vereinigt gewissermaßen die beiden zuvor beschriebenen Reaktionsprofile, da hierbei gleichzeitig eine Metall-Fluor- und eine Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildet werden. Eine anschließende Sub-



Schema 20. Kooperative Hydrodefluorierung von Fluorethenen an einem kationischen zweikernigen Iridiumkomplex (OTf^- -Gegenionen weggelassen; $P=PPh_3$; $TMS=SiMe_3$; $OTf=CF_3SO_3$).

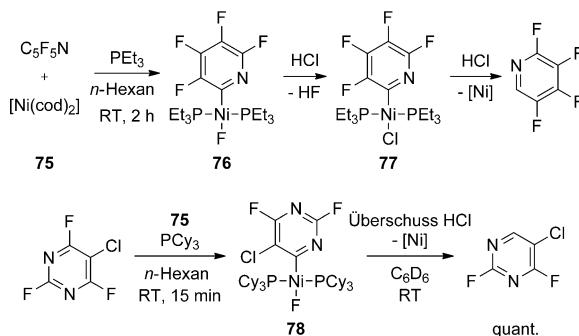
stitution des Fluoridoliganden durch eine externe Hydridquelle ermöglicht die reduktive Eliminierung des Hydrodefluorierungsproduktes. Ein Austausch des Fluoridoliganden gegen andere Nukleophile kann zur C-F-Bindungsfunktionalisierung jenseits von HDF genutzt werden.^[5,40] Da der letzte Schritt, die reduktive Eliminierung, wieder einen niedervalenten Metallkomplex erzeugt, benötigen viele Reaktionen nach diesem Profil nur katalytische Mengen an Metallreagentien. Ungünstigerweise tritt jedoch häufig eine konkurrierende Aktivierung von C-H-Bindungen auf.^[5e,41] In der Regel wird HDF durch oxidative Addition an koordinativ ungesättigten Komplexen später Übergangsmetalle in niedriger Oxidationsstufe beobachtet.

5.1. Aromatische Substrate

Obwohl die ersten Veröffentlichungen zur oxidativen Addition von Fluorarenen an Ni⁰-Komplexe bis in die späten

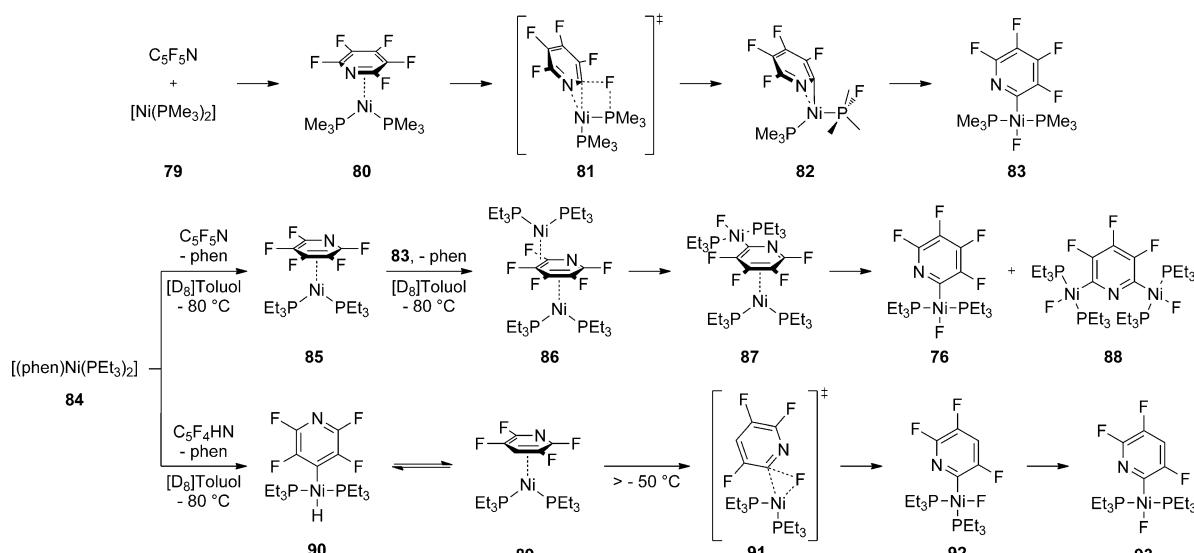
1970er Jahre zurückreichen,^[42] wurde diese Reaktivität erst nahezu 20 Jahre später von Perutz et al. eingehender untersucht.^[43] In Gegenwart von PEt₃ reagiert [Ni(cod)₂] (75) mit zahlreichen fluorierten Arenen und Heteroarenen zu Ni^{II}-Aryl-Fluorido-Komplexen, selbst wenn diese auch schwächer C-H-Bindungen aufweisen (Schema 22).^[44] Die Aktivierung fluorierter Pyridine und Pyrimidine läuft erheblich schneller ab als die von Fluorbenzol und zeigt eine Selektivität für die *ortho*-Stellung zum Stickstoffatom. Durch Variation des verwendeten Phosphans lässt sich sogar eine selektive C-F-Bindungsaktivierung an 5-Chlor-2,4,6-trifluoropyrimidin erzielen, ohne die reaktivere C-Cl-Bindung anzugreifen. Diese Selektivität wird jedoch nicht bei verwandten Chlorfluoropyridinen beobachtet.^[45] Durch anschließende Protolyse der Arylkomplexe 76 und 78 mit Chlorwasserstoff im Überschuss kann der entsprechende *ortho*-hydrodefluorierte Heterocyclus unter Bildung von HF freigesetzt werden; dabei wurde der Chloridokomplex 77 als Intermediat identifiziert. Weitere Beispiele für HDF an verwandten Nickel- und Iridiumkomplexen sind bekannt.^[46]

Der Mechanismus dieser Reaktionen ist noch immer umstritten. DFT-Rechnungen zur oxidativen Addition von Pentafluorpyridin an den Modellkomplex [Ni(PMe₃)₂] (79) schreiben die beobachtete *ortho*-Selektivität einem Phosphan-unterstützten Mechanismus zu (Schema 23, oben).^[31] Man geht davon aus, dass der zunächst gebildete η^2 -Arenkomplex 80 über einen viergliedrigen Übergangszustand 81 eine C-F-Bindung an die Nickel-Phosphor-Bindung addiert, wobei die *ortho*-C-F-Bindung bevorzugt wird, weil der Übergangszustand nur dann durch eine Koordination des Pyridin-Stickstoffatoms an das Nickelzentrum zusätzlich stabilisiert wird. Das gebildete Metallaphosphoran 82 ist nur metastabil und lagert direkt zum *trans*-Pyridyl-Fluorido-Komplex 83 um, ohne ein intermediäres *cis*-Isomer zu durchlaufen. Verwandte Beispiele für Phosphanligand-unterstützte C-F-Aktivierung sind bereits an anderer Stelle



Schema 22.

ortho-Selektive Hydrodefluorierung von Heterocyclen durch oxidative Addition einer C-F-Bindung an Nickelkomplexe (cod = 1,5-Cyclooctadien).



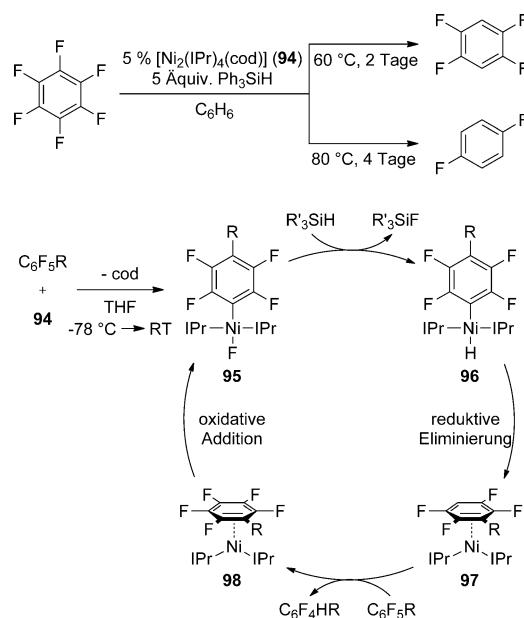
Schema 23. Oben: Ein Phosphanligand-unterstützter Reaktionsmechanismus erklärt die *ortho*-Selektivität bei der oxidativen Addition von Pentafluorpyridin (DFT-Rechnungen). Unten: alternativer Reaktionsweg für die Aktivierung von Penta- und Tetrafluorpyridin (aus experimentellen Daten; phen = Phenanthren).

nachgewiesen worden.^[5k, 51] Der Energieunterschied zwischen diesem Mechanismus und einer konzertierten oxidativen Addition ist Rechnungen zufolge nur relativ klein und vom Substrat abhängig.

Neuere experimentelle Arbeiten von Johnson und Hattan zur Reaktion der $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ -Vorstufe **84** mit Pentafluoropyridin bestätigen zwar die Bildung eines dynamischen η^2 -Arenkomplexes **85**, belegen aber, dass auch die zweikernigen Komplexe **86** und **87** beteiligt sind (Schema 23, unten).^[47] Gegenwärtig ist die Rolle dieser Spezies noch unklar, ein Einfluss auf die Selektivität wird jedoch vermutet. Daran angelehnte Untersuchungen mit Tetrafluoropyridin als Substrat zeigen, dass der η^2 -Arenkomplex **89** bei niedrigen Temperaturen mit dem Produkt einer oxidativen C-H-Addition, **90**, im Gleichgewicht steht. Beim Erwärmen wurde eine oxidative Addition der *ortho*-C-F-Bindung beobachtet, die zum unerwarteten *cis*-Pyridyl-Fluorido-Komplex **92** führt, der langsam zum *trans*-Analogen **93** isomerisiert. Weder das Intermediat *cis*-**92** noch die geringe Aktivierungsbarriere, die aus kinetischen Messungen berechnet wurde, sind mit einem durch den Phosphanliganden unterstützten Mechanismus vereinbar. Die Autoren gehen stattdessen von einem konzertierten Mechanismus über einen dreigliedrigen Übergangszustand **91** aus. Ähnliche mechanistische Studien an Hexa-,^[48] Penta-^[48] und Tetrafluorbenzol^[49] belegen ebenfalls die Bildung von ein- und zweikernigen η^2 -Arenkomplexen sowie eine reversible oxidative Addition von C-H-Bindungen. Im Unterschied dazu verringert sich die Selektivität bei Verwendung von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ als Ni^0 -Quelle deutlich. EPR-spektroskopische Messungen lassen auf einen Ein-Elektronen-Übertragungsmechanismus über Ni^{\pm} -Spezies schließen.

Durch Verwendung von Carbenliganden anstelle von Phosphanen entwickelten Radius et al. einen Nickel-katalysierten Prozess zur selektiven Hydrodefluorierung von Heptafluorbenzol zu 1,2,4,5-Tetra- und 1,4-Difluorbenzol in Gegenwart von Silanen als Hydridquelle (Schema 24).^[50] Mechanistische Untersuchungen belegen die In-situ-Freisetzung eines Ni^0 -Bis(carben)-Komplexfragments **94**, das durch oxidative Addition des Substrats den *trans*- Ni^{II} -Aryl-Fluorido-Komplex **95** bildet.^[51] Ligandenaustausch durch Versetzen mit Triethylsilan ergibt den entsprechenden Hydridokomplex **96**, der durch reduktive Eliminierung den η^2 -Komplex **97** des hydrodefluorierten Arens bildet. Austausch gegen ein neues Substratmolekül und anschließende oxidative Addition regenerieren den Aryl-Fluorido-Komplex **95**, wodurch der katalytische Zyklus geschlossen wird. Wie bei den Nickel-Phosphan-Systemen zeigen sich auch hier Ungereimtheiten im Reaktionsmechanismus: Während kinetische Daten und DFT-Rechnungen zur Aktivierung von Perfluorarenen übereinstimmend eine konzertierte direkte oxidative Addition nahelegen,^[51b] weicht die beobachtete Regioselektivität bei der Aktivierung von Heptafluortoluol von der nach DFT-Rechnungen erwarteten ab.^[50]

Weiterführende Arbeiten am NHC-^[51b, 52] (NHC = N-heterocyclics Carben) und am Phosphansystem^[44b, 53] konnten zeigen, dass der Fluoridoligand auch durch Kohlenstoff-nukleophile ersetzt werden kann, wodurch eine reduktive Eliminierung einer C-C-Bindung ermöglicht wird. Diese Reaktivität kann man sich zur Nickel-katalysierten Kreuz-

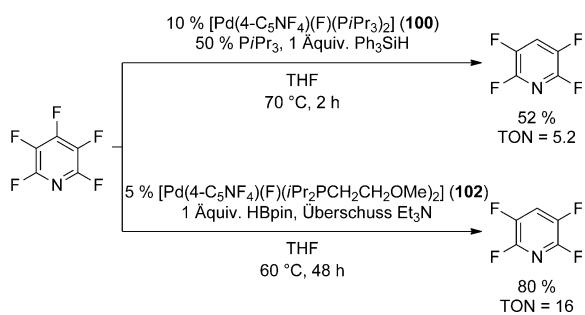


Schema 24. Katalyzyklus für die Nickel-katalysierte HDF von Fluorarenen ($\text{IPr} = 1,3\text{-Diisopropylimidazol-2-yliden}$; $\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3; \text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}$).

kupplung von Fluorarenen mit Stannanen und Boronsäure zunutze machen. Verwendet man stärkere Hydridoreagentien wie Borhydride anstelle der Silane, erhöht sich die Aktivität des Katalysators so stark, dass Mehrfach-Hydrodefluorierungen möglich werden.^[54] Diese Reaktionen weisen jedoch eine geringe Selektivität auf und führen oft zur vollständigen Hydrodefluorierung des Substrats.

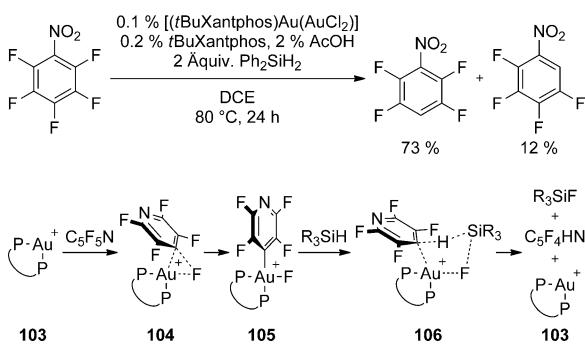
Die Hydrodefluorierung von Fluorarenen über oxidative Addition ist nicht auf Nickel begrenzt, sondern kann auch an niedervalenten Palladiumkomplexen beobachtet werden.^[31c] Pentafluorpyridin reagiert mit $[\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**99**) unter Spaltung der C-F-Bindung in 4-Stellung zu *trans*- $[\text{Pd}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{F})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**100**). Anders als bei den analogen Nickelkomplexen benötigt die Bildung des thermodynamisch bevorzugten (4-Pyridyl)-Komplexes **100** erhöhte Temperaturen und längere Reaktionszeiten. Durch Versetzen mit Silanen oder Boranen wird wie beim Nickel-Analogon der entsprechende Hydridokomplex *trans*- $[\text{Pd}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{H})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**101**) erhalten, der durch reduktive Eliminierung 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin freisetzt;^[55] ein davon abgeleiteter katalytischer Prozess zeigte jedoch nur eine geringe Effizienz (TON = 5.2; Schema 25). Das Methoxy-substituierte Derivat **102** weist dagegen eine erhöhte Aktivität auf, wodurch die katalytische HDF bei niedrigerer Temperatur effektiver abläuft (TON = 16).^[56] Andere Arten von katalytischer Funktionalisierung von Pentafluorpyridin konnten ebenfalls erzielt werden. Es ist derzeit nur wenig über den Reaktionsmechanismus und die Rolle der Methoxygruppe bekannt.^[57]

Kürzlich berichteten Zhang und Mitarbeiter über die katalytische HDF von elektronenarmen Perfluorarenen in Gegenwart eines Au^{I} -Katalysators.^[58] Dieses Katalysatorsystem verwendet Silane als Wasserstoffquelle und ist außergewöhnlich tolerant gegenüber funktionellen Gruppen wie Keto-, Carboxylat-, Nitril-, Alkynyl-, Alkenyl-, Nitro- und Amidgruppen. Durch eine systematische Optimierung



Schema 25. Palladium-katalysierte Hydrodefluorierung von Pentafluoropyridin.

konnte eine Rekord-TON von 1000 erreicht werden, indem zusätzliches Xantphos (Xantphos = 4,5-bis(Diphenylphosphanyl)-9,9-dimethylxanthen) und eine Protonenquelle zugesetzt wurden. Mechanistische Untersuchungen deuten auf den kationischen Au^{I} -Komplex **103** als aktive Spezies hin (Schema 26). DFT-Rechnungen zur HDF von Pentafluoropyridin

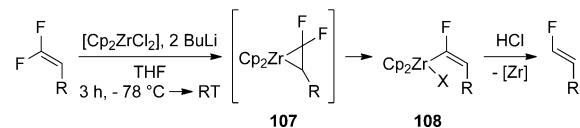


Schema 26. Gold-katalysierte HDF: Gesamtreaktion (oben, tBuXantphos = 4,5-bis(Di-*tert*-butylphosphanyl)-9,9-dimethylxanthen; DCE = 1,2-Dichloethan; R = Me) und vorgeschlagener Mechanismus (unten, PUP = Xantphos).

pyridin sprechen dafür, dass eine direkte oxidative Addition über einen dreigliedrigen Übergangszustand **104** zum *cis*- Au^{III} -Fluorido-Pyridyl-Komplex **105** führt. Vermutlich findet dann bei Reaktion mit dem Silan eine einstufige reduktive Eliminierung über einen ungewöhnlichen fünfgliedrigen Übergangszustand **106** statt. Weiterführende experimentelle Untersuchungen sind wünschenswert, um dieses vielversprechende Katalysatorsystem vollständig zu verstehen und auf weitere Substrate auszuweiten.

5.2. Olefinische Substrate

Die Hydrodefluorierung von Fluoralkenen über oxidative Addition ist unseres Wissens nach auf ein einziges Beispiel von Ichikawa, Minami et al. begrenzt.^[59] Eine Reihe von Difluorvinylethern reagiert bei tiefer Temperatur mit *in situ* erzeugtem „Zirconocen“ selektiv zum *E*-1-Fluorvinylzirconocen **108**, wobei vermutlich ein Zirconacyclopropan-Intermediat **107** durchlaufen wird (Schema 27). Die Hydrolyse von **108** setzt anschließend einen *E*-1-Fluorvinylether frei.



Schema 27. Hydrodefluorierung von Fluoralkenen über oxidative Addition an einen niedervalenten Zirconiumkomplex (R = $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, OPh , $p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; X = F, Cl, $\text{CF} = \text{CHR}$).

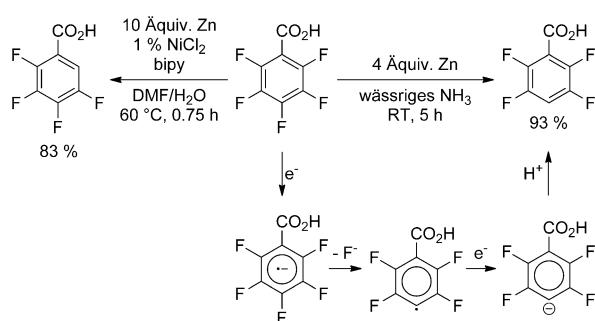
Alternativ kann **108** durch Transmetallierung mit Zinkiodid in das entsprechende (Fluorvinyl)zinkiodid überführt werden, das zur Negishi-Kupplung verwendet werden kann. Angesichts der komplexen Mischung unterschiedlicher reaktiver Spezies in Lösungen des „Zirconocen“-Reagens^[60] sind die mechanistischen Details nicht aufgeklärt. Mehrere Beispiele für die oxidative Addition von Fluorarenen an niedervalente Gruppe-4-Metallocene sind jedoch bekannt.^[5a,61]

6. Reduktive Hydrodefluorierung

Die niedrig liegenden σ^* -Orbitale von Fluorkohlenstoffen wurden schon früh als mögliche Achillesferse der Kohlenstoff-Fluor-Bindung erkannt.^[62] Ein-Elektronen-Übertragung zum LUMO des Substrats erzeugt ein Radikal anion, das sich durch Fluoridabspaltung zersetzt. Das entstehende Radikal kann durch Wasserstoffübertragung oder weitere Reduktion und Protonierung abgefangen werden. Im Unterschied zu den vorangegangenen Reaktionsprofilen muss hierbei weder eine Metall-Kohlenstoff- noch eine Metall-Fluor-Bindung gebildet werden.

6.1. Aromatische Substrate

Die Verwendung von Zink als effektivem Reduktionsmittel zur aromatischen Hydrodefluorierung wurde ausgiebig unter anderem von den Gruppen um Shteingarts,^[63] Platonov,^[64] Starichenko^[65] und Adonin^[66] untersucht. Der Großteil dieser Arbeiten ist in zwei aktuellen Übersichtsartikeln zusammengefasst,^[67] weshalb an dieser Stelle nur einige ausgewählte Beispiele hervorgehoben werden. Ein breites Spektrum substituierter und unsubstituierter Fluorarene kann mit elementarem Zink hydrodefluoriert werden; unter den Substituenten finden sich Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Carboxy-, Carboxamid- und *N*-Carboxyaminogruppen. Die bevorzugte Lokalisierung der Ladung im zunächst gebildeten Radikal anion bestimmt die Regioselektivität der anschließenden Fluoridabspaltung.^[63d,h] Übertragung eines weiteren Elektrons reduziert das so gebildete Arylradikal zum Carbanion, das schließlich von einer externen Protonenquelle protoniert wird (Schema 28). Wenn der Elektronentransfer jedoch durch einen geeigneten Metallkomplex vermittelt wird, kann die Regioselektivität durch dirigierende Gruppen beeinflusst werden. Mehrere Nickelkomplexe katalysieren die reduktive HDF von funktionalisierten Pentafluorbenzol-derivaten mit einer merklichen *ortho*-Selektivität. Mechanistische Details liegen zwar weitgehend im Dunkeln, es wurde aber ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem eine C-



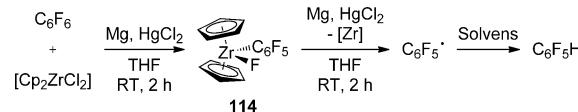
Schema 28. Reduktive Hydrodefluorierung von Perfluorbenzoësäure mit und ohne Katalyse durch ein Metallsalz (bipy = 2,2'-Bipyridin; DMF = *N,N*-Dimethylformamid).

F-Bindung oxidativ an eine in situ erzeugte Ni^0 -Spezies addiert wird. Der gebildete Ni^{II} -Komplex wird anschließend hydrolysiert und wieder zu Ni^0 reduziert.^[66d]

Deacon et al. berichteten über die Bildung von 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoësäure bei der Reaktion von Pentafluorbenzoësäure mit $[\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**109**) und anschließender saurer Aufarbeitung (Schema 29);^[68] eine ähnliche Reaktivität wurde auch mit YbI_2 und $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)]$ beobachtet.^[69] Eine genauere Untersuchung schreibt die *ortho*-Selektivität einem dirigierenden Effekt des Carboxyrestes zu (Schema 29). Protolyse einer Ytterbium-Kohlenstoff-Bindung in **109** ergibt vermutlich das Carboxylat **110**. Ein-Elektronen-Transfer zum *ortho*-Fluorosubstituenten führt anschließend zur Fluoridabspaltung und Bildung des Yb^{III} -Aryl-Radikals **111**, das nachfolgend zwei konkurrierende Weiterreaktionen zeigt: Die Reduktion durch ein weiteres Äquivalent Yb^{II} liefert den zweikernigen Arylkomplex **112a**, während eine Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel zur einkernigen Spezies **112b** führt. Beide Intermediate setzen bei Hydrolyse das Hydrodefluorierungsprodukt frei, aber nur **112a** liefert ein deuteriertes Produkt, wenn dazu D_2O verwendet wird. Entsprechend wird experimentell auch nur eine partielle Deuterierung beobachtet. Setzt man ein Coreduktionsmittel zu, kann das gebildete Yb^{III} wieder in Yb^{II} über-

führt werden. So konnte gezeigt werden, dass $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{dme})]$ (**113**) die *ortho*-selektive HDF von Perfluor- und 2,5-Difluorbenzoësäure in Gegenwart eines Überschusses an Magnesium und einer Cp-Quelle katalysiert (Schema 29).^[70]

Auch Metallocene der Gruppe 4 können die reduktive Hydrodefluorierung von Perfluorbenzol und -naphthalin mit Magnesium/HgCl₂ als Reduktionssystem vermitteln.^[71] Man vermutet, dass eine oxidative Addition des Substrats an ein in situ erzeugtes zweiwertiges Metallocen einen $[\text{Cp}_2\text{M}^{\text{IV}}(\text{aryl})(\text{F})]$ -Komplex **114** bildet (Schema 30). Ein anschlie-

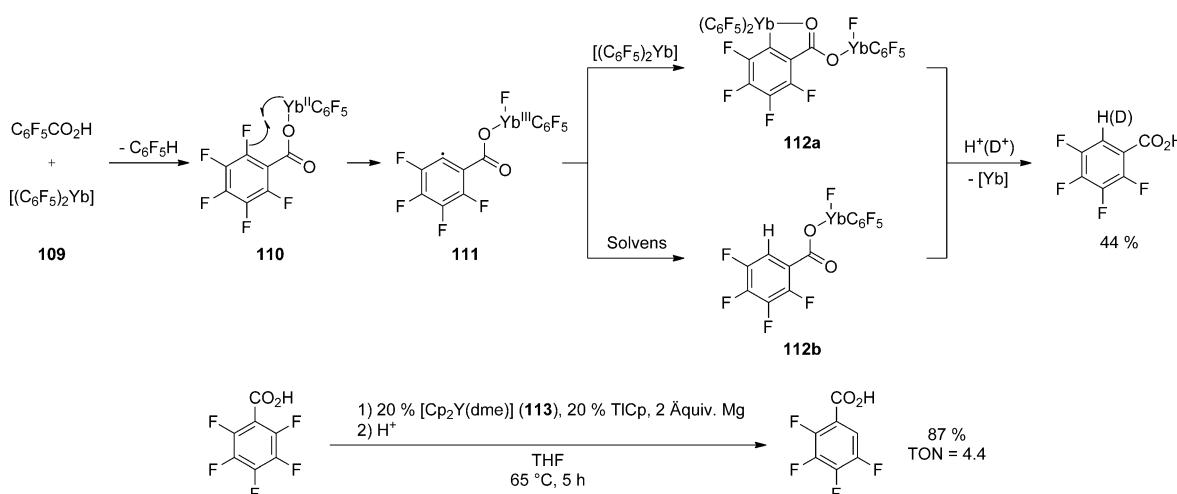


Schema 30. Reduktive aromatische HDF unter Vermittlung durch ein Metallocen der Gruppe 4.

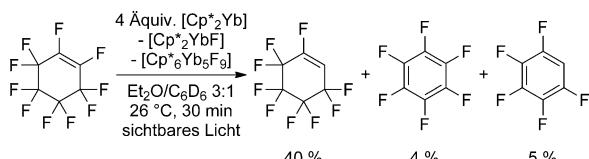
gender Elektronentransfer vom Reduktionsmittel spaltet die Metall-Kohlenstoff-Bindung und setzt ein Arylradikal frei, was durch unabhängige Herstellung von **114** gezeigt wurde. Das HDF-Produkt entsteht schließlich durch Wasserstoffübertragung vom Lösungsmittel auf das Arylradikal. Entsprechend erhält man ausschließlich deuterierte Produkte, wenn die Reaktion in einem deuterierten Lösungsmittel durchgeführt wird. Trotz des ungeklärten Schicksals des Zirconiumkomplexes kann dieses System zur katalytischen Defluorierung von Fluorkohlenstoffen verwendet werden, was darauf schließen lässt, dass eine weitere Reduktion das niedervalente Zirconocen regeneriert. Verwandte Katalysatorsysteme bestehend aus $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/\text{HgCl}_2/\text{Mg}$ oder $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{PMe}_3/\text{Mg}$ sind ähnlich anwendbar.

6.2. Olefinische Substrate

Beispiele zur reduktiven HDF von Alkenen sind sehr selten und auf die Verwendung von Seltenerdmetallocenen



Schema 29. *ortho*-Selektive reduktive HDF von Perfluorbenzoësäure an Yb^{II} -Komplexen. Oben: vorgeschlagener Mechanismus; unten: katalytische Reaktion in Gegenwart eines Reduktionsmittels (dme = 1,2-Dimethoxyethan).

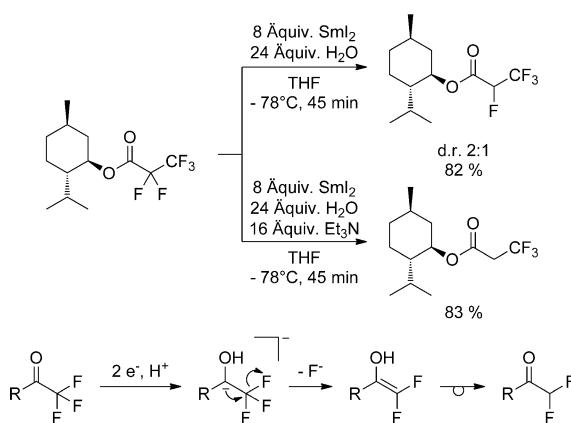


Schema 31. Ein seltener Fall von reduktiver HDF eines Olefins.

begrenzt.^[69,72] Perfluorcyclohexen reagiert mit $[\text{Cp}^*_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Yb, Eu, Sm}$) zu einer Mischung von HDF- und Defluorierungsprodukten sowie dem entsprechenden Metallocen(III)-fluorid (Schema 31).^[72] Bei genauerer Untersuchung der metallorganischen Reaktionsprodukte konnten gemischtaulente Metall-Fluorido-Cluster isoliert werden. Isotopenmarkierungsexperimente legen nahe, dass die Cp^* -Liganden als Wasserstoffquelle wirken. Interessanterweise kann die Reaktion durch Bestrahlung der Reaktionsmischung mit sichtbarem Licht erheblich beschleunigt werden. Dies wird auf einen Charge-Transfer-Übergang zurückgeführt, der einen angeregten Metallkomplex mit einem höheren Reduktionspotential erzeugt. Experimentell konnte eine Korrelation zwischen Reduktionspotential und Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden.

6.3. Aliphatische Substrate

Die Übergangsmetall-vermittelte reduktive HDF von aliphatischen Substraten ist bisher vor allem deshalb wenig untersucht, weil kostengünstigere Metalle wie Magnesium für diesen Zweck verwendet werden können.^[5i,o] Außerdem führt die Reduktion von aliphatischen Fluoriden oft zu einer unerwünschten Defluorierung unter Bildung von Alkenen.^[5] Hilmersson et al. konnten zeigen, dass C-F-Bindungen in α -Stellung zu Esterfunktionen oder Amidgruppen mit Samariumdiiodid selektiv einfach oder zweifach hydrodefluoriert werden können (Schema 32).^[73] Bemerkenswerterweise läuft die HDF an einem von Menthol abgeleiteten Ester diastereoselektiv ab, auch wenn der erreichte Diastereomerenüberschuss von 33% für Syntheseapplikationen nicht aus-



Schema 32. Selektive reduktive aliphatische HDF mit Samariumdiiodid: Beispiele und vorgeschlagener Mechanismus.

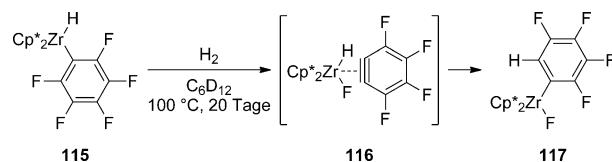
reicht. Dennoch bietet sich damit ein neuer Ansatzpunkt zur Konstruktion fluorierter Stereozentren, nämlich über die Einführung eines Auxiliars zur chiralen Induktion in einer anschließenden HDF. Die Autoren vermuten, dass die Reaktion mit einer Elektronenübertragung auf das π -System der Carbonylgruppe beginnt, an die sich eine Protonierung und ein weiterer Elektronentransfer anschließen. Das so gebildete Carbanion kann durch Fluorideliminierung in α -Stellung ein Enol bilden, das zum HDF-Produkt umlagert. Eine mögliche dirigierende Wirkung der Carbonylgruppe durch Koordination an das Metallzentrum wurde nicht untersucht.

7. Intramolekulare Hydrodefluorierung

Viele der zuvor genannten intermolekularen Reaktionen enthalten eine intramolekulare HDF als Schlüsselschritt. Als Ergänzung dazu werden in diesem Abschnitt ausgewählte Beispiele intramolekularer HDF vorgestellt, für die keine intermolekularen Beispiele bekannt sind. Diese alternativen Wege zur C-F-Aktivierung könnten als Inspiration zur Entwicklung neuer intermolekularer Reaktionen dienen. Hydridoliganden können als Wasserstoffquelle zur Hydrodefluorierung metallgebundener fluorierter Reste wirken. Da sich fluorierte Gruppen in der Regel recht einfach in die Koordinationssphäre eines Metallzentrums einführen lassen, eröffnet die intramolekulare HDF neue Ansatzpunkte zur Funktionalisierung von C-F-Bindungen, besonders von sehr inerten aliphatischen C-F-Bindungen.

7.1. Arylliganden

Jones und Mitarbeiter beobachteten einen thermisch induzierten Austausch zwischen dem Hydridoliganden und einem *ortho*-Fluorosubstituenten des Zirconium-Pentafluorophenyl-Hydrido-Komplexes **115** (Schema 33).^[74] Abfangex-

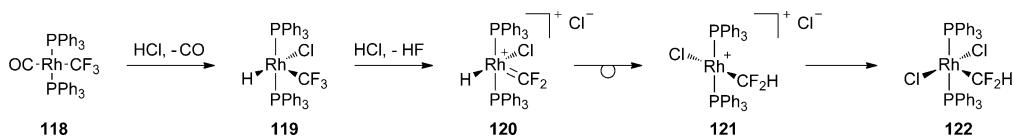


Schema 33. Intramolekulare HDF an einem Zirconium-Aryl-Komplex.

perimente belegen, dass intermediär durch β -Fluorideliminierung ein Tetrafluorobenzinkomplex **116** entsteht, was durch die exotherme Bildung einer Zr-F-Bindung begünstigt wird. Eine anschließende Insertion des Arins in die Zr-H-Bindung liefert das Produkt **117**. Ein verwandter Difluorophenylkomplex zeigt die gleiche Reaktivität.^[10c]

7.2. Alkyl- und Alkylenliganden

Wegweisende Arbeiten von Roper et al. an Komplexen der Gruppen 8 und 9 haben gezeigt, dass fluorierte Alkylli-

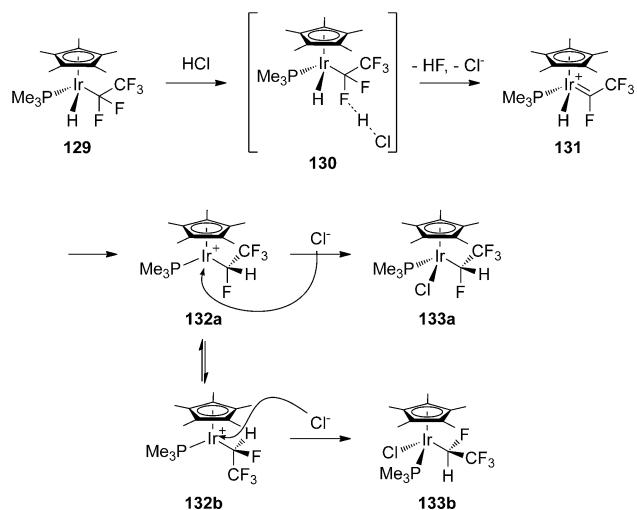


Schema 34. Intramolekulare HDF an einem Rhodium-Trifluormethyl-Komplex.

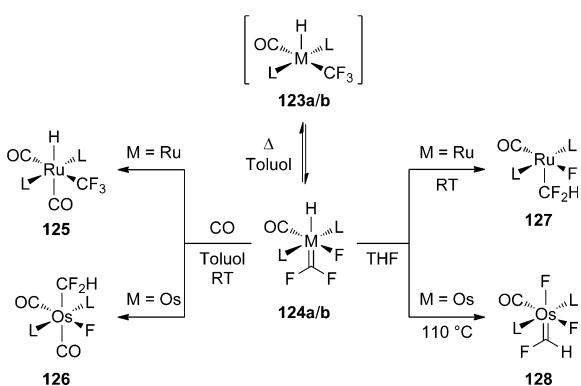
ganden in Carbenliganden überführt werden können.^[75] Der Rh^I-Trifluormethyl-Komplex **118** liefert beim Versetzen mit Chlorwasserstoff den Rh^{III}-Difluormethyl-Komplex **122** (Schema 34).^[75d] Detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus lassen auf die Bildung eines intermediären Rh^{III}-Hydrido-Komplexes **119** schließen, der im Sauren durch Fluoridabspaltung in den kationischen Difluorcarben-Hydrido-Komplex **120** übergeht. Wandert der Hydridoligand anschließend zum Carbenliganden, kann der so gebildete Difluormethylkomplex **121** durch Chlorid abgefangen werden, und es entsteht das intramolekulare HDF-Produkt **122**.

Wenn das Metallzentrum ausreichend Lewis-sauer ist, kann die Fluoridabspaltung unter aprotischen Bedingungen auch intramolekular erfolgen. Caulton et al. beobachteten eine reversible α -Fluorideliminierung im Hochtemperatur-Gleichgewicht zwischen den Trifluormethylkomplexen **123a,b** und ihren Difluorcarben-Fluorido-Isomeren **124a,b**. Das Reaktionsprofil hängt dabei stark vom Metallzentrum ab (Schema 35): Setzt man eine Lösung des Ruthenium-Carben-

Eine ähnliche Reaktivität wurde von Hughes et al. an Halbsandwich-Iridiumkomplexen ausgiebig untersucht.^[76] Der Hydrido-Pentafluorethyl-Komplex **129** reagiert mit Säuren zu den Tetrafluorethylkomplexen **133a,b** (Schema 36), wobei eine beachtliche Diastereoselektivität beobachtet wird.^[77] Detaillierte



Schema 36. Intramolekulare HDF an einem Iridium-Perfluoralkyl-Komplex (ein analoger Mechanismus existiert für das Enantiomer).

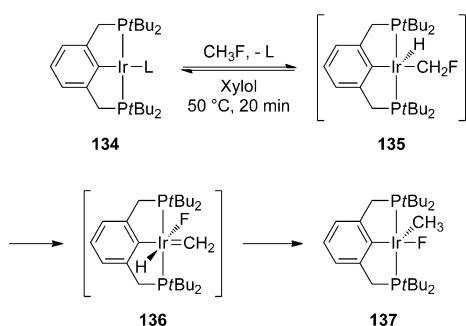


Schema 35. Intramolekulare HDF über reversible Kohlenstoff-Fluor-Bindungsspaltung an Komplexen der Gruppe 8 (L = PtBu₂Me, M = Ru, Os).

Komplexe **124a** einer CO-Atmosphäre aus, führt dies zu einer irreversiblen Fluoridwanderung unter Bildung des koordinativ gesättigten Trifluormethylkomplexes **125**. Beim homologen Osmiumkomplex **124b** findet hingegen eine Hydridwanderung statt, und man erhält den Difluormethylkomplex **126**. Wird ein schwächerer Ligand wie THF verwendet, zeigt auch **124a** eine Hydridwanderung, die zum fünffach koordinierten Difluormethylkomplex **127** führt. Der entsprechende fünffach koordinierte Osmium-Difluormethyl-Komplex ist nicht stabil, sondern erfährt eine weitere α -Fluorideliminierung zum Monofluorcarbenkomplex **128**. DFT-Rechnungen schreiben diese Reaktivitätsunterschiede der Begünstigung hoher Oxidationsstufen für das Osmiumatom und seiner höheren Lewis-Acidität zu.

Untersuchungen zum Mechanismus zeigen, dass die Protierung eines α -Fluorsubstituenten im ersten Schritt stark von der bevorzugten Konformation der Pentafluorethylgruppe beeinflusst wird.^[78] Eine anschließende Eliminierung von Fluorwasserstoff führt zum kationischen Perfluoralkylenkomplex **131**, dessen Hydridoligand stereospezifisch wandern kann, wodurch der kationische Tetrafluorethylkomplex **132a** entsteht. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Inversion am Iridiumzentrum einerseits und dem irreversiblen Auffangen durch Chloridionen andererseits bestimmt, ob das kinetische Produkt **133a** oder sein Diastereomer **133b** gebildet wird, was deshalb vom Lösungsmittel, der Chloridkonzentration und der Gegenwart von Lewis-Säuren beeinflusst wird.

Kombiniert man die intramolekulare α -Fluorideliminierung und Hydridwanderung mit einer intermolekularen oxidativen Addition einer C-H-Bindung, findet formal eine intermolekulare oxidative Addition einer C-F-Bindung statt. Goldman et al. zeigten, dass der Ir^I-Pinzettenkomplex **134** mit Fluormethan zum Ir^{III}-Fluorido-Methyl-Komplex **137** reagiert (Schema 37).^[79] Mechanistische Studien ergaben, dass zunächst der Fluoralkyl-Hydrido-Komplex **135** durch reversible oxidative C-H-Addition gebildet wird. α -Fluorideliminierung führt anschließend zum Carbenkomplex **136**, der durch Hydridwanderung in den Fluoridokomplex **137** übergeht. Zwar ist diese Reaktion auf einfach fluorierte Substrate ohne β -Wasserstoffsubstituenten begrenzt, jedoch zeigt diese



Schema 37. Die Kombination aus intramolekularer HDF und intermolekularer C-H-Aktivierung führt formal zur oxidativen Addition einer C-F-Bindung an Iridium ($L = \text{Norbornen}$).

Reaktionsabfolge eines neuartigen Ansatz zur Aktivierung von aliphatischen C-F-Bindungen.

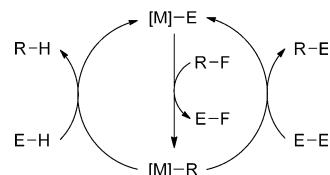
8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Hydrodefluorierungsreaktion ist auf dem Wege, sich zu einer Synthesemethode für teilfluorierte Bausteine aus gut verfügbaren Basischemikalien zu entwickeln. Während das Augenmerk der Forschung bisher vor allem darauf lag, Hydrodefluorierungen überhaupt zu ermöglichen, wird es die Aufgabe künftiger Arbeiten sein, die Selektivität besser zu steuern. Die mechanistische Bandbreite von HDF-Reaktionen ist beeindruckend und hängt von einigen Parametern ab, die wichtige Stellschrauben zur Optimierung sind.

Starke Metall-Fluor-Bindungen fördern die Bildung von Fluoridokomplexen durch H/F-Austausch zwischen einem Hydridokomplex und einem fluorierten Substrat. Für einen zyklischen Prozess muss der Fluoridokomplex durch ein externes Hydridreagens wieder in den Hydridokomplex umgewandelt werden (Schema 38). Die Stärke der M-F-Bindung kann durch Verändern der Lewis-Acidität am Metallzentrum variiert werden, um so die Bildung übermäßig stabiler Fluoridokomplexe zu verhindern, die katalytischen Anwendungen im Wege stehen. Ein bevorzugter Angriff des Hydridoligan-

den am Kohlenstoff- oder am Fluoratom der C-F-Bindung ist für die Regioselektivität der HDF entscheidend. Trotz jüngster Fortschritte bei der C-F-Aktivierung über Fluoridokomplexe bleiben weitere Entwicklungen dieses Reaktionsprofils jenseits von HDF fraglich. Ein hypothetischer Katalyzyklus für die Kreuzkupplung erfordert einen Austausch zwischen einer metallgebundenen Alkylgruppe und einem Fluorsubstituenten am Substrat (Schema 38). Der erhebliche Unterschied zwischen Metall-Wasserstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindungen erschwert diesen Ansatz.

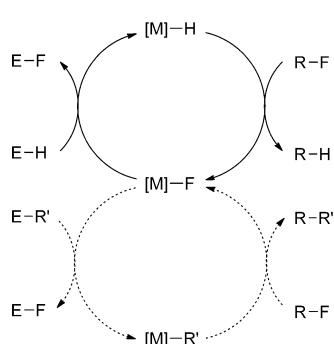
An Metallzentren mit einer geringeren Affinität zu Fluoridoliganden kann die C-F-Bindungsaktivierung zur Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung und der Übertragung des Fluorsubstituenten auf eine fluorophile Gruppe wie einen Boryl-, Silyl- oder Hydridoliganden führen. Die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch eine externe Wasserstoffquelle kann das HDF-Produkt freisetzen und den fluorophilen Liganden regenerieren, wodurch ein katalytischer Zyklus möglich wird (Schema 39). Dieser Ligand liefert



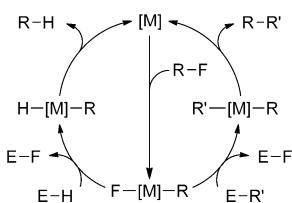
Schema 39. Allgemeine Katalyzyklen zur HDF (linker Halbkreis) und Funktionalisierung (rechter Halbkreis) über die Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen ($R-F = \text{Substrat}$, $[M]-E = \text{Metallkomplex mit fluorophilem Liganden } E$, $[M]-R = \text{intermediärer Komplex}$, $E-H = \text{Wasserstoffquelle}$, $E-E = \text{Funktionalisierungsreagens, z.B. ein Diboran}$, $E-F = \text{verbrauchte/s Wasserstoffquelle/Funktionalisierungsreagens}$).

die Triebkraft der Reaktion, indem er eine starke Bindung zu Fluor bildet. Außerdem ist er oftmals Lewis-sauer und kann deshalb die Reaktionsroute beeinflussen. Diesen Effekt kann man sich möglicherweise zur Steuerung der Regioselektivität zunutze machen. Die intermediäre Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bietet eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten, den fluorierten Rest z.B. durch Silylierung oder Borylierung zu funktionalisieren, und eine Ausweitung auf Kreuzkupplungen ist denkbar.

Niedervalente Metallzentren, die zur Zwei-Elektronen-Oxidation in der Lage sind, können durch oxidative Addition einer C-F-Bindung des Substrats gleichzeitig eine Metall-Kohlenstoff- und eine Metall-Fluor-Bindung bilden. Die anschließende Umsetzung der Metall-Fluor- zu einer Metall-Wasserstoff-Bindung mithilfe einer Wasserstoffquelle ermöglicht die reduktive Eliminierung des HDF-Produktes und damit die Regeneration des niedervalenten Metallkomplexes (Schema 40). Überführt man die Metall-Fluor- in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung, ermöglicht dies die reduktive Eliminierung eines Kreuzkupplungsprodukts. Eine systematische Ausweitung dieser Reaktionen sollte einen praktischen Syntheseweg zu fluorierten Bausteinen eröffnen. Trotz zahlreicher mechanistischer Untersuchungen wird noch immer über den genauen Reaktionsmechanismus diskutiert. Die künftige Forschung bedarf verfeinertener Modelle.

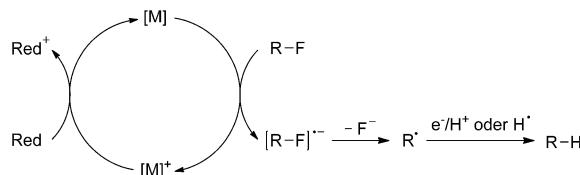


Schema 38. Allgemeine Katalyzyklen zur HDF (oben) und zur hypothetischen Kreuzkupplung (unten) über die Bildung von Fluoridokomplexen ($R-F = \text{Substrat}$, $[M]-H = \text{Hydridokomplex}$, $[M]-F = \text{Fluoridokomplex}$, $E-H = \text{Hydridreagens oder } H_2$, $E-R' = \text{Alkylierungsmittel}$, $E-F = \text{verbrauchtes Hydrid-/Alkylierungsreagens}$).



Schema 40. Allgemeine Katalysezyklen für HDF (linker Halbkreis) und Kreuzkupplung (rechter Halbkreis) über die oxidative Addition einer C-F-Bindung (R-F = Substrat, [M] = niedervalenter Metallkomplex, F-[M]-R = oxidatives Additionsprodukt, E-H = Wasserstoffquelle, E-R' = Alkylierungsmittel, E-F = verbrauchte/s Wasserstoffquelle/Alkylierungsmittel).

Weder Metall-Kohlenstoff- noch Metall-Fluor-Bindungen entstehen notwendigerweise, wenn ein niedervalentes Metallzentrum bevorzugt Ein-Elektronen-Oxidationen eingeht. Die Übertragung eines Elektrons zum niedrig liegenden LUMO des Substrats erzeugt ein Radikal anion. Das Kohlenstoffatom mit der höchsten Ladungskontrolle kann ein Fluoridion abspalten und ein Substratradikal bilden, das zum HDF-Produkt abgefangen werden kann. Da die Ladungsverteilung allein von der Substratstruktur abhängt, kann die Regioselektivität nur durch die Einführung einer dirigierenden Gruppe gesteuert werden, die den Elektronentransfer durch Verankerung des Metallkomplexes auf eine bestimmte C-F-Bindung lenkt. Eine chirale Gruppe kann eine zusätzliche Diastereoselektivität induzieren. Katalytische Reaktionen werden durch Regenerieren des niedervalenten Metallzentrums mit einem externen Reduktionsmittel möglich (Schema 41). Die geringen Kosten und die hohe Toleranz



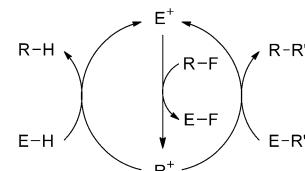
Schema 41. Allgemeine Darstellung der reduktiven HDF (R-F = Substrat, [M] = niedervalenter Metallkomplex, [M]⁺ = oxidiert Metallkomplex, Red = Reduktionsmittel, Red⁺ = verbrauchtes Reduktionsmittel).

gegenüber funktionellen Gruppen verleihen diesem Reaktionsprofil erhebliches Potenzial für die Anwendung. Reaktionen jenseits von HDF sind nicht bekannt, Umsetzungen des intermediären Substratradikals nach den Methoden klassischer organischer Radikalchemie sind jedoch denkbar.

In Komplexen, die einen Hydridoliganden und einen fluorierten organischen Liganden aufweisen, kann die Hydrodefluorierung auch intramolekular ablaufen. Hydridwanderung vom Metallzentrum zum Liganden bedarf der Generierung eines elektrophilen Kohlenstoffatoms durch externe Fluoridabstraktion oder Fluoridwanderung zum Metallzentrum. Wenn sich die Enthalpien der Kohlenstoff-Fluor- und der Metall-Fluor-Bindung bzw. der Kohlenstoff-Wasserstoff- und der Metall-Wasserstoff-Bindung nur wenig unterscheiden, können diese Wanderungen reversibel sein. Auch wenn

sie keine Anwendungen für die organische Synthese haben, bieten diese Umsetzungen doch einen neuen Ansatzpunkt zur Spaltung äußerst stabiler aliphatischer C-F-Bindungen, indem man sie zuvor z. B. durch oxidative Addition einer labileren benachbarten Bindung in die Koordinationssphäre eines Metallzentrums einbringt. Darüber hinaus ermöglicht die chirale Induktion durch das Metallzentrum eine stereospezifische Hydridwanderung. Die Reversibilität könnte man sich prinzipiell auch zur selektiven Fluorierung zunutzen machen.

Auf Grundlage der hier vorgestellten Arbeiten scheint es möglich, dass sich die HDF als ein nützliches Hilfsmittel für die organische Synthese etabliert. Die Auswahl an Substraten ist zwar noch zu begrenzt für die praktische Anwendung, für die Synthese einfacher Fluorkohlenwasserstoffe durch HDF fluorierter Basischemikalien könnte diese Einschränkung aber dennoch annehmbar sein, vorausgesetzt kostengünstiges H₂ kann als Wasserstoffquelle verwendet werden und die Effizienz der Katalysatoren wird um mehrere Größenordnungen gesteigert. Für die Synthese teilfluorierter Feinchemikalien bedarf es hingegen HDF-Katalysatorsystemen, die ein breiteres Substratspektrum bieten und regioselektiv reagieren. In diesem Zusammenhang möchten wir auf jüngere Arbeiten an Lewis-sauren Hauptgruppenverbindungen verweisen, die eine Hydrodefluorierung und Kreuzkupplung von aliphatischen Fluoriden mit beachtlicher Effizienz ermöglichen.^[5h,39] Starke Lewis-Säuren wie Silyliumionen, Alumyliumionen und fluorierte Borane können aliphatische C-F-Bindungen heterolytisch unter Bildung von Carbokationen spalten. Das Carbokation wiederum kann durch Hydridabstraktion von einem Silan das HDF-Produkt freisetzen und gleichzeitig ein aktives Silylkation regenerieren, wodurch sich der Katalysezyklus schließt (Schema 42, linker Halbkreis).



Schema 42. Allgemeine Katalysezyklen für HDF (linker Halbkreis) und Kreuzkupplung (rechter Halbkreis) an Lewis-sauren Hauptgruppenverbindungen (R-F = Substrat, E⁺ = Lewis-Säure, E-H = Wasserstoffquelle, E-R' = Alkylierungsmittel, E-F = verbrauchte/s Wasserstoffquelle/Alkylierungsmittel).

Eine Kreuzkupplung kann durch Reaktion des Carbokations mit einem Trialkylaluminiumreagens erreicht werden, das durch Übertragung eines Alkylians auf das Substrat ein Lewis-saures Alumyliumkation bildet und so einen Katalysezyklus ermöglicht.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1581/1 „Fluor als Schlüssellement“ unterstützt. M.F.K. und T.B. danken der Humboldt-Universität zu Berlin für finanzielle Unterstützung. M.F.K. und D.L. danken der Freien Universität Berlin für finanzielle Unterstützung. M.F.K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für finanzielle Unterstützung.

demischen Austauschdienst (DAAD) für ein Reisestipendium und Paul Kläring für die Aufnahme eines Fotos.

Eingegangen am 4. Juli 2012

Online veröffentlicht am 25. Januar 2013

- [1] a) L. A. Paquette, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Fluorine-Containing Reagents*, Wiley, New York, **2007**; b) K. Uneyama, *Organofluorine Chemistry*, Blackwell, Oxford, **2006**; c) V. A. Soloshonok in *ACS Symp. Ser.*, Vol. 911, Americal Chemical Society, Washington, DC, **2005**; d) P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; e) T. Hiyama, *Organofluorine Compounds*, Springer, Berlin, **2000**; f) D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1071–1081; g) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–330; h) W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359–4369; i) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881–1886; j) J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpont, *Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine*, Wiley, Hoboken, **2007**; k) P. Jeschke, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 570–589.
- [2] a) T. Braun, *Organometallics* **2012**, *31*, 1213–1215; b) M. F. Kühnel, D. Lentz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9745–9759; c) R. P. Hughes, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1059–1070.
- [3] a) D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319; b) B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 3–11; c) B. E. Smart, in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Deerfield Beach, **1986**, S. 141–148; d) B. E. Smart in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**.
- [4] a) C.-P. Zhang, Q.-Y. Chen, Y. Guo, J.-C. Xiao, Y.-C. Gu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4536–4559; b) C. B. McPake, G. Sandford, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 844–851; c) C. Hollingworth, V. Gouverneur, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2929–2942; d) U. Hennecke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4608–4610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4532–4534; e) T. Basset, C. Schneider, D. Cahard, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5134–5136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5048–5050; f) O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475–4521; g) V. Gouverneur, O. Lozano, *Science of Synthesis Stereoselective Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. G. De Vries, G. A. Molander, P. A. Evans), Georg Thieme, Stuttgart, **2011**, S. 851–930; h) T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470–477; i) S. Lectard, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2708–2732; j) T. Furuya, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *Synthesis* **2010**, 1804–1821; k) V. Gouverneur, *Science* **2009**, *325*, 1630–1631; l) J. M. Brown, V. Gouverneur, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8762–8766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8610–8614; m) J.-A. Ma, D. Cahard, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, PR1–PR43.
- [5] a) M. Klahn, U. Rosenthal, *Organometallics* **2012**, *31*, 1235–1244; b) A. Nova, R. Mas-Ballesté, A. Lledós, *Organometallics* **2012**, *31*, 1245–1256; c) S. A. Johnson, J. A. Hatnean, M. E. Doster, *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 57 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, Hoboken, **2012**, S. 255–352; d) J.-F. Paquin, *Synlett* **2011**, 289–293; e) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333–348; f) T. Braun, F. Wehmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 613–625; g) A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10362–10374; h) G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546–1548; i) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183; j) R. N. Perutz, *Science* **2008**, *321*, 1168–1169; k) S. A. Macgregor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 67–76; l) R. N. Perutz, T. Braun, *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford **2007**, S. 725–758; m) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957–1985; n) W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991–3995; o) K. Uneyama, H. Amii, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 127–131; p) T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749–2757; q) T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244; r) T. G. Richmond in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, New York, **1999**, S. 243–269; s) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; t) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [6] a) F. J. Urbano, J. M. Marinas, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 329–345; b) M. Hudlický, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 345–359.
- [7] R. Natarajan, R. Azerad, B. Badet, E. Copin, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 424–435.
- [8] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326.
- [9] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC, Boca Raton, **2007**.
- [10] a) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177–185; b) B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 3170–3177; c) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973–10979; d) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132–140; e) U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *261*, 184–189; f) R. D. Rieth, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2839–2847; g) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560; bei Fahnkorrektur eingefügt: h) S. Yow, S. J. Gates, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12727–12731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *50*, 12559–12563.
- [11] a) E. Clot, C. Mégret, B. M. Kraft, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5647–5653; b) B. M. Kraft, E. Clot, O. Eisenstein, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1122–1132; c) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8681–8689.
- [12] P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 4792–4795.
- [13] L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 279–292.
- [14] T. F. Beltrán, M. Feliz, R. Llasar, J. A. Mata, V. S. Safont, *Organometallics* **2011**, *30*, 290–297.
- [15] a) J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870; b) S. P. Reade, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847–1861; c) J. A. Panetier, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2835–2838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2783–2786.
- [16] S. P. Reade, A. L. Acton, M. F. Mahon, T. A. Martin, M. K. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1774–1785.
- [17] S. Hintermann, P. S. Pregosin, H. Rüegger, H. C. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 225–234.
- [18] a) M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, B. Greener, M. H. Moore, *Chem. Commun.* **1997**, 187–188; b) M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, *Chem. Commun.* **1996**, 787–788.
- [19] M. Weydert, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8837–8838.
- [20] L. A. Watson, D. V. Yandulov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 603–611.
- [21] M. F. Kuehnel, T. Schlöder, S. Riedel, B. Nieto-Ortega, F. J. Ramírez, J. T. López Navarrete, J. Casado, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2261–2263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2218–2220.
- [22] a) M. F. Kühnel, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2995–2998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2933–2936; b) M. F. Kühnel, Dissertation, Freie Universität Berlin (Berlin), **2011**; c) M. F. Kuehnel, P. Holstein, M. Klische, J. Krüger, S. Matthies, D. Nitsch,

- J. Schutt, M. Sparenberg, D. Lenz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10701–10714.
- [23] D. Huang, K. B. Renkema, K. G. Caulton, *Polyhedron* **2006**, *25*, 459–468.
- [24] M. S. Kirkham, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **2001**, 813–814.
- [25] a) M. E. Evans, C. L. Burke, S. Yaibuathes, E. Clot, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13464–13473; b) T. Tanabe, W. W. Brennessel, E. Clot, O. Eisenstein, W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495–10509.
- [26] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361; b) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674–8675.
- [27] B. L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734–7742.
- [28] a) D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammmer, H.-G. Stammmer, *Dalton Trans.* **2004**, 4106–4119; b) T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820–3825.
- [29] R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2007**, 3664–3666.
- [30] M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. Macgregor, T. Braun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4039–4043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947–3951.
- [31] a) O. Blum, F. Frolov, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 258–259; b) V. V. Grushin, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3068–3069; c) N. A. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, T. Braun, J. Izundu, B. Neumann, S. Rothfeld, H.-G. Stammmer, *Organometallics* **2004**, *23*, 6140–6149; d) S. A. Macgregor, D. C. Roe, W. J. Marshall, K. M. Bloch, V. I. Bakhmutov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15304–15321; e) S. A. Macgregor, T. Wondimagegn, *Organometallics* **2007**, *26*, 1143–1149; f) S. Erhardt, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15490–15498; g) A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499–15511; h) J. Goodman, S. A. Macgregor, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1295–1306; i) A. Nova, M. Reinhold, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, *Organometallics* **2010**, *29*, 1824–1831.
- [32] a) T. Braun, D. Noveski, B. Neumann, H.-G. Stammmer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2870–2873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2745–2748; b) D. Noveski, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, H.-G. Stammmer, *Dalton Trans.* **2003**, 4075–4083.
- [33] D. Noveski, T. Braun, S. Krückemeier, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 959–966.
- [34] T. Braun, F. Wehmeier, K. Altenhöner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5415–5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5321–5324.
- [35] T. Braun, M. Ahijado Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi, S. Hinze, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1850–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1818–1822.
- [36] a) S. Yamada, T. Takahashi, T. Konno, T. Ishihara, *Chem. Commun.* **2007**, 3679–3681; b) S. Yamada, K. Shimoji, T. Takahashi, T. Konno, T. Ishihara, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1846–1853.
- [37] a) D. Ristic-Petrovic, D. J. Anderson, J. R. Torkelson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2003**, *22*, 4647–4657; b) D. J. Anderson, R. McDonald, M. Cowie, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3815–3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3741–3744; c) M. E. Slaney, D. J. Anderson, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16544–16558; d) M. E. Slaney, D. J. Anderson, D. Ristic-Petrovic, R. McDonald, M. Cowie, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4723–4737.
- [38] a) K. Fuchibe, Y. Ohshima, K. Mitomi, T. Akiyama, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1158–1167; b) K. Fuchibe, T. Akiyama, *Synlett* **2004**, 1282–1284; c) K. Fuchibe, Y. Ohshima, K. Mitomi, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1497–1499.
- [39] a) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528; b) C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27–30; c) O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Science* **2011**, *332*, 574–577; d) N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4087–4096; e) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728; f) D. G. Gusev, O. V. Ozerov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 634–640; g) C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953; h) S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7681–7684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7519–7522; i) W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11203–11212; j) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190; k) M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900–8903; l) J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 855–857; m) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682; n) V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853; o) M. E. Vol'pin, N. V. Shevchenko, G. I. Bolestova, Y. V. Zeifman, Y. A. Fialkov, Z. N. Parnes, *Mendeleev Commun.* **1991**, *1*, 118–119.
- [40] a) Z. Lian, X. Xu, H. Sun, Y. Chen, T. Zheng, X. Li, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9523–9529; b) T. Zheng, H. Sun, Y. Chen, X. Li, S. Dürr, U. Radius, K. Harms, *Organometallics* **2009**, *28*, 5771–5776; c) D. Yu, Q. Shen, L. Lu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1798–1804; d) M. Ohashi, T. Kambara, T. Hatanaka, H. Saijo, R. Doi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3256–3259.
- [41] M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268–5276.
- [42] D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501–2508.
- [43] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920–4928.
- [44] a) S. Burling, P. I. P. Elliott, N. A. Jasim, R. J. Lindup, J. McKenna, R. N. Perutz, S. J. Archibald, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2005**, 3686–3695; b) A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammmer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057–4064; c) M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 297–299; d) S. J. Archibald, T. Braun, J. A. Gaunt, J. E. Hobson, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2013–2018.
- [45] M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammmer, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 313–318.
- [46] a) S. Park, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2905–2906; b) R. Barrios-Francisco, T. Benítez-Páez, M. Flores-Alamo, A. Arévalo, J. J. García, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 842–849; c) W.-H. Zhang, X.-H. Zhang, A. L. Tan, M. A. Yong, D. J. Young, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2012**, *31*, 553–559.
- [47] J. A. Hatnean, S. A. Johnson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1361–1373.
- [48] S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, *28*, 3842–3855.
- [49] a) S. A. Johnson, C. W. Huff, F. Mustafa, M. Saliba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278–17280; b) S. A. Johnson, N. M. Mroz, R. Valdizón, S. Murray, *Organometallics* **2011**, *30*, 441–457.
- [50] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374–1383.
- [51] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680–2690; b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304–9317.
- [52] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965.
- [53] a) T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254–2255; bei Fahnkorrektur eingefügt: b) D. Breyer, J. Berger, T. Braun, S. Mebs, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *143*, 263–271.
- [54] a) J. Wu, S. Cao, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1582–1586; b) W. Zhao, J. Wu, S. Cao, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 574–578.

- [55] a) T. Braun, J. Izundu, A. Steffen, B. Neumann, H.-G. Stamm, *Dalton Trans.* **2006**, 5118–5123; b) D. Breyer, T. Braun, A. Penner, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7513–7520.
- [56] D. Breyer, T. Braun, P. Kläring, *Organometallics* **2012**, 31, 1417–1424.
- [57] G. T. de Jong, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1170–1181.
- [58] J.-H. Zhan, H. Lv, Y. Yu, J.-L. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1529–1541.
- [59] M. Fujiwara, J. Ichikawa, T. Okauchi, T. Minami, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7261–7265.
- [60] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, 16, 1452–1464.
- [61] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, M. Hapke, *Activating Unreactive Substrates* (Hrsg.: C. Bolm, F. E. Hahn), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 165–182; b) I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 938–945; c) U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2842–2849; d) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739–4749.
- [62] R. P. Hughes, R. B. Laritchev, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2308–2309.
- [63] a) S. S. Laev, V. D. Shteingarts, I. I. Bilkis, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4655–4658; b) S. S. Laev, V. D. Shteingarts, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3765–3768; c) S. S. Laev, V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 91, 21–23; d) S. S. Laev, V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 96, 175–185; e) S. S. Laev, V. U. Evteneev, V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 110, 43–46; f) S. S. Laev, L. Y. Gurskaya, G. A. Selivanova, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, N. V. Vasil'eva, M. M. Shakirov, V. D. Shteingarts, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 306–316; g) A. V. Reshetov, G. A. Selivanova, L. V. Politanskaya, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, N. V. Vasil'eva, I. Y. Bagryanskaya, V. D. Shteingarts, *ARKIVOC* **2011**, 242–262; h) G. A. Selivanova, A. V. Reshetov, I. V. Beregovaya, N. V. Vasil'eva, I. Y. Bagryanskaya, V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 137, 64–72.
- [64] a) V. I. Krasnov, V. E. Platonov, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, *Tetrahedron* **1997**, 53, 1797–1812; b) B. I. Krasnov, V. E. Platonov, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 517–522.
- [65] a) N. Y. Adonin, V. F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 65–67; b) N. Y. Adonin, V. F. Starichenko, *Mendeleev Commun.* **2000**, 10, 60–61.
- [66] a) S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, D. E. Babushkin, V. N. Parmon, *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 211–212; b) N. Y. Adonin, S. A. Prikhod'ko, V. V. Bardin, V. N. Parmon, *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 260–262; c) S. Prikhod'ko, N. Adonin, V. Parmon, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 2304–2310; d) S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, V. N. Parmon, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2265–2268.
- [67] a) V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 797–805; b) V. E. Platonov, A. S. Vinogradov, V. I. Krasnov, *Fluorine Notes* **2009**, 66.
- [68] G. B. Deacon, P. I. Mackinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 43–53.
- [69] C. J. Burns, R. A. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 136–137.
- [70] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, J. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1095–1098.
- [71] 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.
- [72] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, 9, 1999–2009.
- [73] J. Wettergren, T. Ankner, G. Hilmersson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7596–7597.
- [74] B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 727–731.
- [75] a) G. R. Clark, S. V. Hoskins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C9–C12; b) G. R. Clark, S. V. Hoskins, T. C. Jones, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 719–721; c) S. V. Hoskins, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1000–1002; d) A. K. Burrell, G. R. Clark, J. G. Jeffrey, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 391–408.
- [76] R. P. Hughes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4591–4606.
- [77] R. P. Hughes, S. Willemsen, A. Williamson, D. Zhang, *Organometallics* **2002**, 21, 3085–3087.
- [78] S. A. Garratt, R. P. Hughes, I. Kovacik, A. J. Ward, S. Willemsen, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15585–15594.
- [79] J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliv, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Science* **2011**, 332, 1545–1548.