

Organo- und seltenerdmetallkatalysierte
C-F-Bindungsaktivierung mit Hilfe von
Aluminium- und Galliumhydriden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Alma Dorothea Jaeger
aus Berlin

2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. D. Lentz am Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin von Mai 2014 bis Juli 2018 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Disputation am 23.11.2018

Publikationen, Patent und Konferenzbeiträge

Publikationen, Patent

Alma D. Jaeger, Christian Ehm, Dieter Lentz „Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes”, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6769-6777. DOI: 10.1002/chem.201706061

Alma D. Jaeger, Dieter Lentz „Rare Earth Metal Catalyzed C-F Bond Activation”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**. DOI: 10.1002/zaac.201800044

Alma D. Jaeger, Ruben Walter, Christian Ehm, Dieter Lentz „Gallium Hydrides and O/N-Donors as Tunable Systems in C-F Bond Activation”, *Chem Asian J.* **2018**. DOI: 10.1002/asia.201801030

Heidi Schneider, Andreas Hock, Alma D. Jaeger, Dieter Lentz, Udo Radius „NHC-Alane Adducts as Hydride Sources in the Hydrodefluorination of Fluoroaromatics and Fluoroolefines”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**. DOI: 10.1002/ejic.201800589

Alma D. Jaeger, Dieter Lentz „Process for Producing a Fluorinated Alkene”, US-Patentanmeldung 15/974,658.

Vorträge

„C-F Bond Activation Catalyzed by Hydrido Complexes of the Rare Earth Metals”, Graduiertenkolleg GRK1582/2, 46. Kollegseminar, **2015**, Berlin.

„C-F-Bindungsaktivierung mit Alanen und Gallanen“, 17. Deutscher Fluortag, **2016**, Schmitten/Dorfweil.

„C-F Bond Activation with Alanes and Gallanes”, Graduiertenkolleg GRK1582/2 & Fluorine 21, 56. Kollegseminar, **2016**, Berlin.

Posterbeiträge

„C-F Bond Activation Catalyzed by Hydrido Complexes of the Rare Earth Metals”, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, **2015**, Como (Italien).

„Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes”, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis, **2016**, Kyoto (Japan).

„Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes”, 27th International Conference on Organometallic Chemistry, **2016**, Melbourne (Australien).

„Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes”, 18. Wöhler-Tagung, **2016**, Berlin.

„Organokatalytische C-F Aktivierung mit Alanen“, GDCh Wissenschaftsforum, **2017**, Berlin.

Danksagung

Allen, die meine Untersuchung zur katalytischen C-F-Bindungsaktivierung unterstützten, sei hier ganz herzlich gedankt. Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Dieter Lentz. Die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die stete fachliche und menschliche Unterstützung gehören zu den bleibenden Erfahrungen dieser Zeit. Ebenso das Vertrauen, das er mir entgegenbrachte, und die daraus resultierende Freiheit, mich selbst und meine Ideen auszuprobieren. Es hat Freude gemacht, in solch einem Umfeld Wissenschaft zu erlernen und zu betreiben.

Prof. Dr. Christian Müller danke ich, dass er die Mühen des Zweitgutachtens übernommen hat.

Ein besonderer Dank gebührt auch Dr. Christian Ehm für die umfangreichen DFT-Rechnungen und die immer angenehme Zusammenarbeit.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere meiner ehemaligen Laborkollegin Dr. Juliane Krüger, die auch nach ihrer Promotion ein offenes Ohr für meine Fragen behielt, ebenso wie Dr. Stefanie Fritz, Dr. Darina Heinrich, Dr. Annika Meyer, Dr. Axel Haupt und Mohammad Zeyat danke ich für die produktive Arbeitsatmosphäre und die hilfreichen Diskussionen, aber auch für die schönen Zeiten physischer und kreativer Regeneration. Dank euch wird mir die Arbeit trotz aller Schwierigkeiten in guter Erinnerung bleiben.

Ein herzliches Dankeschön auch an die Studenten Ruben Walter und Franziska Fratzke für ihren Einsatz und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Für die materialen und organisatorischen Voraussetzungen dieser Arbeit danke ich den Serviceeinrichtungen und Werkstätten des Instituts, insbesondere Jürgen-Peter Böttcher, Dirk Busold, Daniela Doppelstein, Dirk Hauenstein, André Heller, Dr. Carsten Müller, Peter Scharmberg, Lamis Sires, Dr. Simon Steinhauer und Dr. Jelena Wiecko.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Solvay GmbH für die Möglichkeit während meiner Promotion ein Praktikum im Bereich Forschung & Entwicklung zu absolvieren und für die unentgeltliche Zurverfügungstellung von Hexafluorpropen.

Auch meine Kommilitonen und Freunde aus anderen Fachbereichen hatten Anteil am Gelingen dieser Arbeit: Scheghajegh Kord, Dr. Mathias Dimde, Dr. Hartwig Golf, Dr. Philipp Holstein, Martyna Lesniewska, Rodrigo Ferraz-Maina und Mohamed Jamal Eddine. Durch euch wurde mir das Studium zu einer guten und immer wieder anregenden Zeit.

Meinen Eltern, Ingrid und Klaus Jaeger, meiner Schwester Stella Theresa und Ruben gilt mein größter Dank. Sie begleiteten den langen Prozess dieser Arbeit mit viel Verständnis und wussten Rückschläge immer wieder remotivierend zu begegnen. Dank euch verlor ich nie den Mut und fand schnell zu meinem Lachen zurück.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 C-F-Bindungsaktivierung	3
1.2 HDF mit Seltenerdmetallkomplexen	12
1.3 HDF mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren	17
2. Unveröffentlichte Ergebnisse	23
2.1 HDF mit Seltenerdmetallkomplexen	25
3. Publierte Ergebnisse	31
3.1 „Rare Earth Metal Catalyzed C-F Bond Activation“	33
3.2 „Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes“	35
3.3 „Gallium Hydrides and O/N-Donors as Tunable Systems in C-F Bond Activation“	37
3.4 „NHC-Alane Adducts as Hydride Sources in the Hydrodefluorination of Fluoroaromatics and Fluoroolefines“	39
4. Angemeldetes Patent	41
4.1 Vereinfachte Darstellung von HFO-1234yf (2,3,3,3-Tetrafluorpropen)	43
4.2 „Process for Producing a Fluorinated Alkene“	47
5. Zusammenfassung	49
6. Experimenteller Teil	55
6.1 Allgemeines	57
6.1.1 Arbeitsmethoden	57
6.1.2 Chemikalien	57
6.1.3 Messtechnik, Strukturbestimmung	58
6.2 Katalytische Hydrodefluorierung mit Seltenerdmetallkomplexen	58
6.2.1 Allgemeine Vorschrift	58
6.2.2 Katalytische Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen (6)	60
6.2.3 Katalytische Hydrodefluorierung von 1,1,2,3,3-Pentafluorpropen (7f)	61

6.2.4	Katalytische Hydrodefluorierung von Trifluorethen (11)	61
6.2.5	Katalytische Hydrodefluorierung von Chlortrifluorethen (13)	62
6.2.6	Katalytische Hydrodefluorierung von Bromtrifluorethen (15)	62
6.2.7	Katalytische Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin (17)	62
6.2.8	Katalytische Hydrodefluorierung von Octafluortoluol (19)	63
7.	Abkürzungen	65
8.	Literatur	67

1. Einleitung

1.1 C-F-Bindungsaktivierung

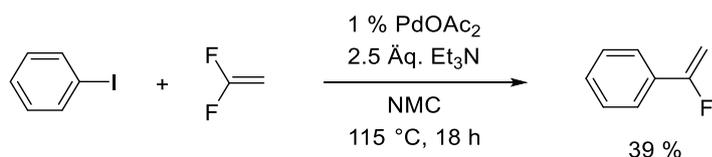
Die Nachfrage nach fluorhaltigen Verbindungen in der Pharma-, Polymer-, Agrar- und Kühlmittelindustrie wächst stetig. Der Grund dafür liegt in den einzigartigen Eigenschaften der C-F-Bindung¹, die mit einer homolytischen Dissoziationsenergie von $500 \pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die stärkste σ -Bindung von Kohlenstoff darstellt.² Die hohe Elektronegativität von Fluor führt zu einer hohen Polarität, geringen Bindungslänge und geringen Polarisierbarkeit und damit zu einer hohen kinetischen und thermodynamischen Stabilität der Bindung. Zudem ist Fluorid im Gegensatz zu den anderen Halogeniden eine schlechte Abgangsgruppe. Da durch die Einführung von Fluor auch die Acidität, Lipophilie und metabolische Stabilität von Molekülen gesteuert werden kann, ist die Fluorierung organischer Moleküle ein intensiv untersuchtes Forschungs- und Anwendungsgebiet.³

Die hohe Stabilität der C-F-Bindung birgt aber auch Nachteile. So haben sich hochfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKWs) in der oberen Atmosphäre akkumuliert und tragen dort zum globalen Treibhauseffekt bei.⁴ Es ist daher von großem Interesse, Methoden für die Knüpfung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen, aber auch für ihre Spaltung zu entwickeln.⁵

Während die Perfluorierung mit den heutigen bekannten Fluorierungsmethoden (elektrophil, nukleophil und radikalisch) vergleichsweise leicht zugänglich ist, stellt die selektive Fluorierung von komplexen organischen Molekülen weiterhin eine Herausforderung dar, auch wenn auf dem Gebiet in den letzten Jahren ein beachtlicher Fortschritt verzeichnet werden konnte.⁵⁻⁶ Um Konflikte mit funktionellen Gruppen zu verhindern, wird die Fluorierung meist schon früh in einer mehrstufigen Synthese durchgeführt, begrenzt im Folgenden aber die synthetischen Möglichkeiten. Eine Alternative, um komplexe organische Verbindungen mit einem bestimmten Fluorierungsmuster zu synthetisieren, ist der Einsatz von teilfluorierten Synthesebausteinen, die zu einem späteren Zeitpunkt der Synthese eingeführt werden können. Somit wird der Einsatz von Fluorierungsreagenzien auf hochfunktionalisierte Moleküle verhindert, und es besteht weiterhin die Möglichkeit, aus einem breiten Spektrum an Synthesemethoden zu schöpfen. Dies erfordert jedoch die Verfügbarkeit von geeigneten Synthesebausteinen. Ein vielversprechender Ansatz ist die Derivatisierung von leicht zugänglichen

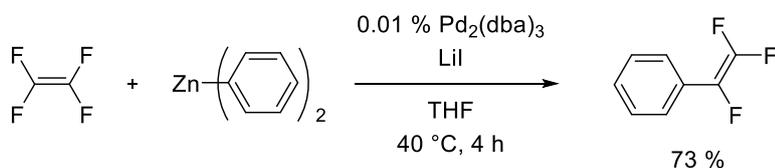
perfluorierten Molekülen durch gezielte Spaltung der C-F-Bindung in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen.⁷ Stöchiometrische Reaktionen zur C-F-Bindungsderivatisierung sind seit langem bekannt, wohingegen die Forschung zu katalytischen Systemen erst in den letzten drei Jahrzehnten in den Mittelpunkt rückte.^{7b,7e,8}

Die erste katalytische C-F-Bindungsaktivierung wurde 1991 von Heitz und Knebelkamp beschrieben. Ihnen gelang mit Hilfe von Palladium(II)acetat die Kreuzkupplung von Iodbenzol mit 1,1-Difluorethen zu α -Fluorstyrol (Schema 1.1).⁹



Schema 1.1: Palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Iodbenzol mit 1,1-Difluorethen (NMC = *N*-methylcaprolactam).

Die Gruppe um Saeki berichtete erstmals über die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Difluoralkenen mit Arylzinkverbindungen.¹⁰ Aus diesem Ansatz entwickelten Ohashi *et al.* eine effiziente Methode zur Darstellung von Trifluorstyrolderivaten. Dabei addiert im ersten Schritt die Doppelbindung des Fluoralkens oxidativ an das Pd(0)-Zentrum und reagiert anschließend mit einer Arylzinkverbindung (Schema 1.2).¹¹

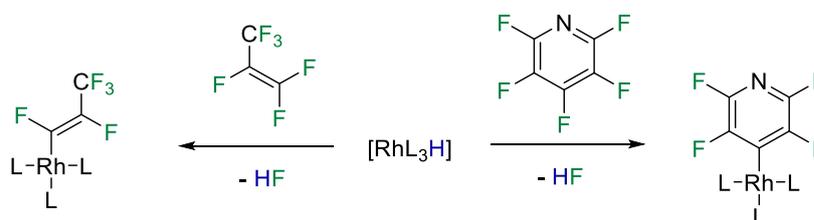


Schema 1.2: Palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Tetrafluorethen mit Diphenylzink (dba = Dibenzylidenacetone).

Die Substitution der C-F-Bindung durch eine C-H-Bindung stellt eine formal einfache Art der C-F-Bindungsaktivierung dar. Diese als Hydrodefluorierung (HDF) bezeichnete Reaktion wurde vielfach untersucht und kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen.^{7e,8b,12} Um die C-F-Bindung zu spalten, muss zunächst die hohe Bindungsdissoziationsenergie (BDE) etwa durch Knüpfen einer thermodynamisch günstigeren Element-Fluor-Bindung kompensiert werden. Dafür eignen

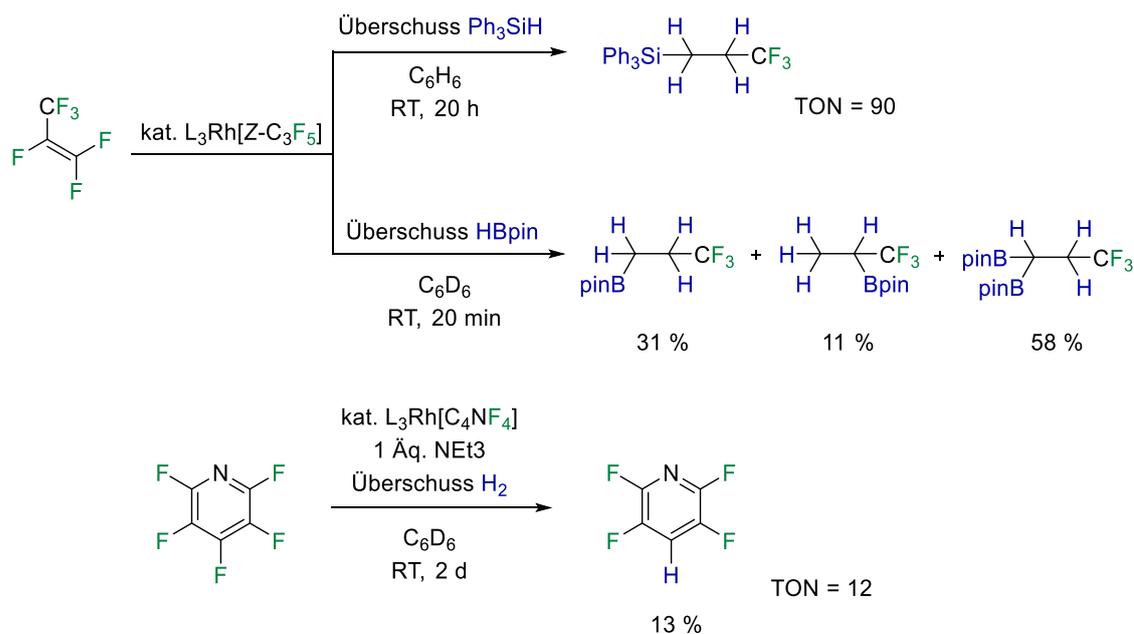
sich die Übergangsmetalle, aber auch Hauptgruppenelemente wie Aluminium, Silicium oder Zinn.

Die Gruppe um Braun erforschte eingehend die katalytische C-F-Bindungsaktivierung von Fluorolefinen und -aromaten mit Hilfe von Rhodium(I)hydridokomplexen. Sie zeigten, dass Tris(triethylphosphan)rhodiumhydrid mit dem jeweiligen fluorierten Substrat unter HF-Abspaltung zu $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}[\text{Z-CF}=\text{CF-CF}_3]$ bzw. $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}[\text{C}_4\text{NF}_4]$ reagiert (Schema 1.3).



Schema 1.3: Darstellung von Rhodiumkomplexen mit fluorierten Propen- und Pyridinliganden ($\text{L} = \text{PEt}_3$).

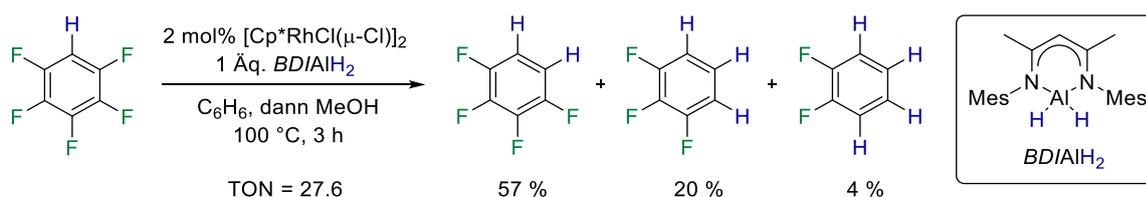
Durch Zugabe von überschüssigem Silan oder Boran wird die Hydrosilylierung bzw. Hydroborierung von Hexafluorpropen zu den jeweiligen 1,1,1-Trifluorpropananaloga katalysiert (Schema 1.4).¹³ Pentafluorpyridin konnte mit $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}[\text{C}_4\text{NF}_4]$, Triethylamin



Schema 1.4: Hydrosilylierung und Hydroborierung von Hexafluorpropen (oben) und HDF von Pentafluorpyridin (unten) mit Hilfe von Rhodium(I)komplexen (HBpin = Pinacolboran; TON = turnover number).

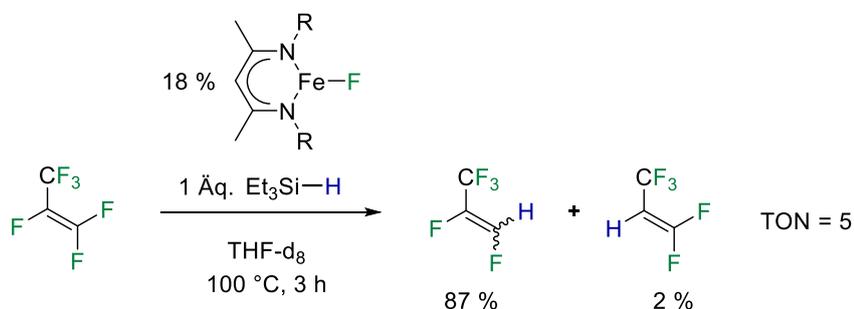
und Diwasserstoff selektiv katalytisch zu 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin hydrodefluoriert werden.¹⁴

Crimmin zeigte, dass sich auch Alane als Hydridquelle für die rhodiumkatalysierte HDF von Polyfluorarenen eignen.¹⁵ Mit dem Präkatalysator $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ und einem β -Diketiminat-stabilisierten Aluminiumdihydrid ($\text{BDIAI}H_2$) konnte ein System zur selektiven Hydrodefluorierung von C-F-Bindungen, die benachbart zu C-H-Bindungen stehen, entwickelt werden. So wurde z. B. bei der HDF von Pentafluorbenzol als Hauptprodukt 1,2-Tetrafluorbenzol erhalten (Schema 1.5).



Schema 1.5: Rhodiumkatalysierte HDF von Pentafluorbenzol mit $\text{BDIAI}H_2$ (Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

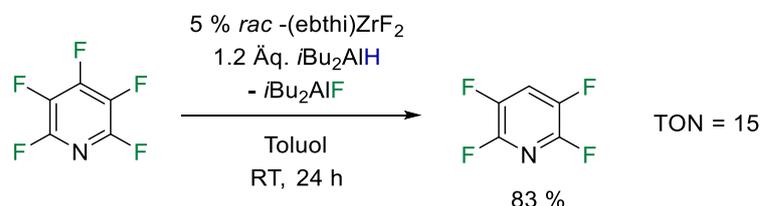
Mit der Verwendung des β -Diketiminatoeisen(II)fluorido-Komplexes stellte die Gruppe von Holland erstmals ein weitaus kostengünstigeres System zur HDF von Hexafluorpropen vor (Schema 1.6).¹⁶ Der Eisenfluorid-Präkatalysator reagiert mit Triethylsilan zu dem katalytisch aktiven Eisenhydridokomplex. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der Silicium-Fluor-Bindung, die mit $565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu den stärksten kovalenten Einfachbindungen gehört.



Schema 1.6: Eisenkatalysierte HDF von Hexafluorpropen, R = 2,6- $(i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$.

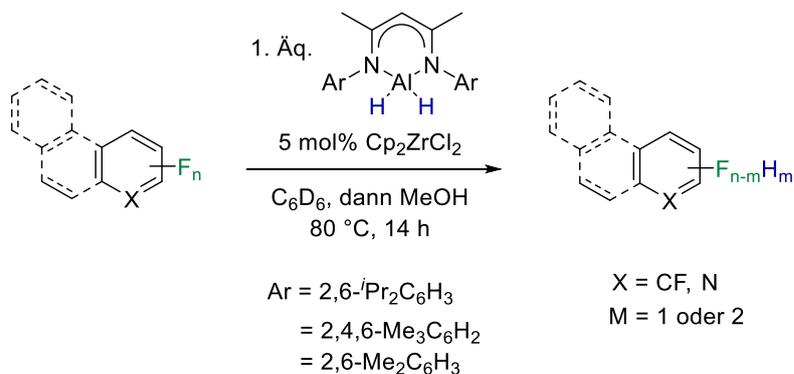
Ein Nachteil der späten Übergangsmetallkomplexe in katalytischen Systemen ist neben den hohen Kosten auch, dass oft konkurrierend zur C-F- die C-H-Bindungen aktiviert

werden.^{7b} Über die Verwendung früher Übergangsmetalle ist bisher jedoch vergleichsweise wenig berichtet worden. Rosenthal zeigte z. B., dass Pentafluorpyridin mit Hilfe eines Zirconium-Fluorido-Komplexes als Präkatalysator und Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) als Hydridquelle in Toluol bei Raumtemperatur hydrodefluoriert werden kann (Schema 1.7).^{12b}



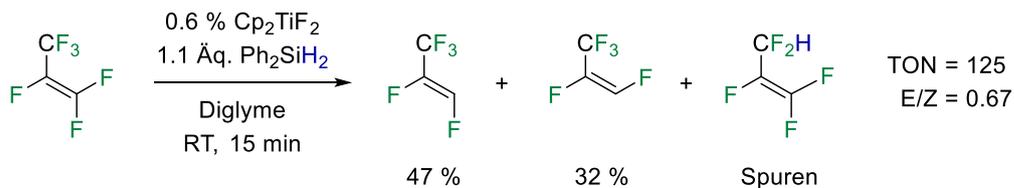
Schema 1.7: HDF von Pentafluorpyridin mit Hilfe eines Zirconium-Präkatalysators und DIBAL in Toluol.

Crimmin gelang die HDF von Perfluorarenen mit Cp_2ZrCl_2 als Präkatalysator und verschiedenen β -Diketiminat-stabilisierten Aluminiumdihydriden (Schema 1.8).¹⁷ Es konnten Ausbeuten von bis zu 92 % erreicht werden.



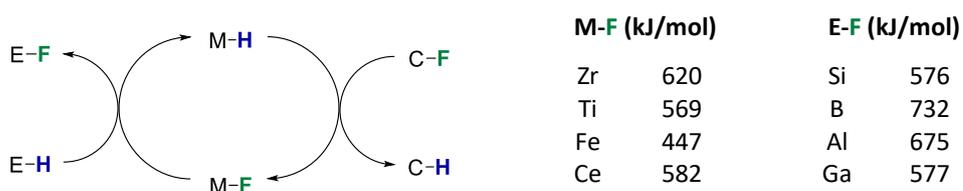
Schema 1.8: Zirconiumkatalysierte HDF von Perfluorarenen mit β -Diketiminat-stabilisierten Aluminiumdihydriden.

2010 stellten zudem Kühnel und Lentz die erste titankatalysierte HDF von Fluoralkenen bei Raumtemperatur vor.¹⁸ Verschiedene per- und teilfluorierte Alkene sowie Perfluorarene können mit Hilfe von katalytischen Mengen Titanocendifluorid und stöchiometrischer Mengen Diphenylsilan hydrodefluoriert werden (Schema 1.9). Es konnten TONs von bis zu 125 beobachtet werden. Die Verwendung etherischer Lösungsmittel ist dabei unabdingbar. In Toluol wurde nur in Spuren ein Umsatz zu den HDF-Produkten nachgewiesen.



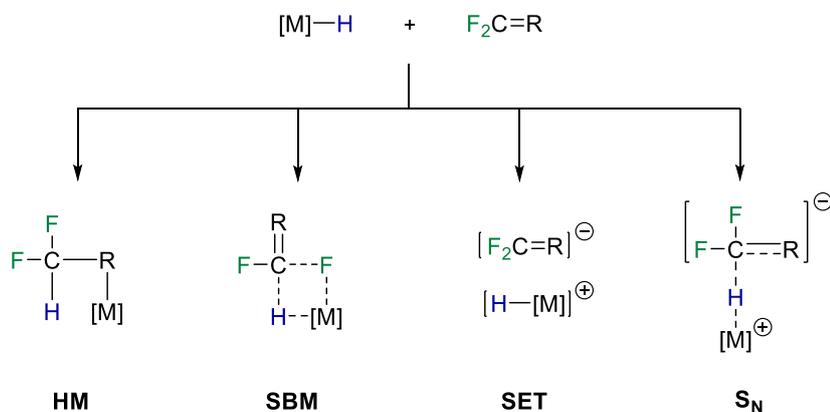
Schema 1.9: Katalytische HDF von Hexafluorpropen mit Titanocendifluorid und Diphenylsilan.

Die Triebkraft der Reaktionen ist die Bildung einer starken Element-Fluor-Bindung. Für katalytische HDF-Reaktionen eignen sich daher Hydridquellen (z. B. Silane, Borane, Alane, Gallane), die eine stärkere Bindung zum Fluor (E-F) ausbilden als das Metall (M-F) (Schema 1.10).



Schema 1.10: Links: Allgemeiner Katalysezyklus der HDF. Rechts: Homolytische Bindungsdissoziationsenergien (BDE) ausgewählter zweiatomiger Moleküle.²

Die HDF von fluorierten Alkenen und Aromaten in Gegenwart von frühen Übergangs- und Seltenerdmetallkomplexen kann über verschiedene Mechanismen ablaufen je nach verwendetem Katalysator, Substrat und Reaktionsbedingungen: Hydrometallierung-Eliminierung (HM/E), σ -Bindungsmetathese (SBM), nukleophile Substitution (S_N) oder *single electron transfer* (SET) (Schema 1.11).



Schema 1.11: Allgemeine Übersicht zu den Mechanismen der metallvermittelten HDF.

So wird angenommen, dass bei der HDF von Hexafluorbenzol mit Zirconiumhydrido-komplexen in Abhängigkeit der Größe des Cp-Liganden, der F/H-Austausch über eine nukleophile aromatische Substitution ($\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$) oder eine σ -Bindungsmetathese (Cp_2ZrH_2) verläuft (Abbildung 1.1).¹⁹ Die HDF von Hexafluorpropen mit $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ führt selektiv zur Bildung des *E*-Isomers von 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen. Mechanistische Untersuchungen von Eisenstein und Jones mit der Modellverbindung Cp_2ZrH_2 lassen hier auf einen Additions-/Eliminierungs-Mechanismus (A/E) schließen.²⁰ Auch Caulton berichtete von einem A/E-Mechanismus für die HDF von Monofluorethen mit Cp_2ZrHCl .²¹

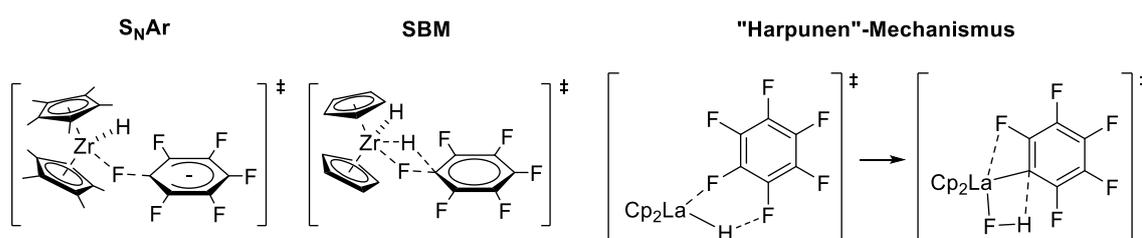


Abbildung 1.1: Verschiedene Übergangszustände der HDF von Fluorarenen in Gegenwart von $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$, Cp_2ZrH_2 und Cp_2LaH ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ = nukleophile aromatische Substitution).

Ein ganz anderer Mechanismus wurde für die HDF von Hexa- oder Pentafluorbenzol mit $(\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3)_2\text{CeH}$ beschrieben.²² DFT-Rechnungen mit der Modellverbindung Cp_2LaH deuten auf einen mehrstufigen „Harpunen“-Mechanismus hin (Abbildung 1.1). Das Substrat koordiniert zunächst über ein freies Elektronenpaar eines Fluorsubstituenten an den Metallkomplex, wobei die Wechselwirkung zwischen dem Hydridoliganden und dem Fluorsubstituenten in *ortho*-Stellung zur Bildung einer Fluor-Wasserstoff- und einer Metall-Kohlenstoff-Bindung führt. Hierbei kommt es zur Umpolung von $\text{C}^{\delta+}(\text{F})$ zu $\text{C}^{\delta-}(\text{La})$ und $\text{H}^{\delta-}(\text{La})$ zu $\text{H}^{\delta+}(\text{F})$. Der protische Wasserstoff führt dann zur Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung und das HDF-Produkt wird freigesetzt.

Umfangreich untersucht wurde zudem die titankatalysierte HDF von Fluoralkenen und -aromaten. So zeigten Krüger und Ehm, dass bei der katalytischen HDF von Hexafluorpropen und Perfluorallylbenzol mit Cp_2TiH die Wahl des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität der Reaktion hat.^{12d} In polaren Lösungsmitteln ist die HDF unselektiv und eine Vielzahl von Produkten wurde beobachtet. DFT-Rechnungen zeigten, dass der Mechanismus der nukleophilen vinylic Substitution

(S_NV) konkurrenzfähig zur Hydrometallierung und σ -Bindungsmetathese ist und über eine ionische Spezies verläuft, von der aus die F-Eliminierung einfach und unselektiv ist. In unpolaren Lösungsmitteln wird hingegen der S_NV -Mechanismus unterdrückt und die Selektivität steigt.

Bei der katalytischen HDF verschiedener substituierter Perfluorarene mit Cp_2TiH konkurrieren mehrere Mechanismen in Abhängigkeit der Ausrichtung des Aromaten miteinander (Abbildung 1.2).^{12e} Der Aromat kann zum Katalysator entweder ‚in-plane‘ (mit Ti-F-Wechselwirkung, Weg A) oder π -face (ohne Ti-F-Wechselwirkung, Weg B) stehen, wodurch sich zwei verschiedene Reaktionswege ergeben. Beide Reaktionswege führen unabhängig von den Substituenten (elektronenziehend oder -schiebend) jeweils zum in *para*-Position hydrodefluorierten Produkt. Mechanistische Untersuchungen lassen bei Weg A auf einen SBM-Mechanismus und bei Weg B auf einen S_NAr - oder HM-Mechanismus schließen.

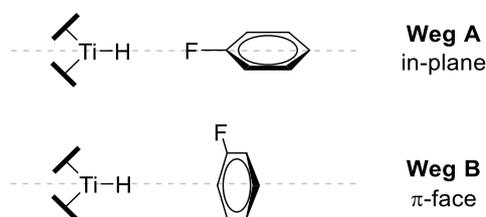


Abbildung 1.2: Mögliche Ausrichtungen des Aromaten zum Katalysator.

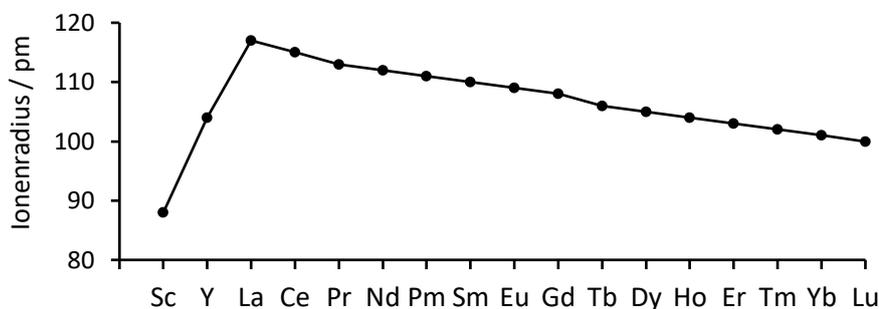
Experimentelle Studien und DFT-Rechnungen bezüglich der Katalysator-Regeneration in den titankatalysierten HDF-Reaktionen ergaben, dass die Regeneration der Ti-H-Bindungen von den Ti-F-Bindungen mit Hilfe von Silanen als Hydridquelle endergonisch ist. Die daraus resultierende niedrige Konzentration der Titan(III)hydrido-Spezies ist ausschlaggebend für die katalytische Stabilität dieser Systeme. Die Katalysator-Regeneration in einem Katalysezyklus muss also nicht zwangsläufig exergonisch sein, so lang der gesamte Zyklus exergonisch ist.²³

Die stöchiometrische und katalytische Spaltung von aliphatischen, vinyllischen und aromatischen C-F-Bindungen in Gegenwart von Cer-, Titan, Zirkonium- und Hafniumhydrido-Komplexen wurde eingehend untersucht,^{12c-e,18,20,22-24} doch sind bisher nur wenige katalytische Systeme mit Gruppe 3 Metallkomplexen und keine mit Seltenerd-

metallkomplexen bekannt.^{7a,12b,17-18} Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe von Seltenerdmetallkomplexen die C-F-Bindung katalytisch zu aktivieren. Im Zuge dieser Studien gelang zudem auch die übergangsmetallfreie Hydrodefluorierung von teil- und perfluorierten Substraten mit Hilfe von Aluminium- und Galliumhydriden.

1.2 HDF mit Seltenerdmetallkomplexen

Die Reihe der Seltenerdmetalle beinhaltet die Elemente der Gruppe 3 sowie die 4f-Blockelemente (Lanthanoide). Die Zunahme des Ionenradius von Scandium nach Lanthan und die darauffolgende Abnahme von Lanthan nach Lutetium (Lanthanoidenkontraktion) führt zu einem ähnlichen Reaktionsverhalten dieser Elemente und ist der Grund für ihre Zusammenfassung in die Gruppe der Seltenen Erden. So hat beispielsweise die Chemie von Y^{3+} viel Ähnlichkeiten mit der der späteren Seltenerd-kationen Ho^{3+} und Er^{3+} , da die Ladung/Radius-Verhältnisse identisch sind (Ionenradien: Y = 104; Ho = 104; Er = 103 pm).²⁵ Die Ursache für die sogenannte Lanthanoidenkontraktion ist die schlechte Abschirmung der zunehmenden Kernladung durch die relativ großen und diffusen 4f-Orbitale. Dadurch werden die 5s- und 5p-Elektronen stärker angezogen und der Ionenradius nimmt ab.

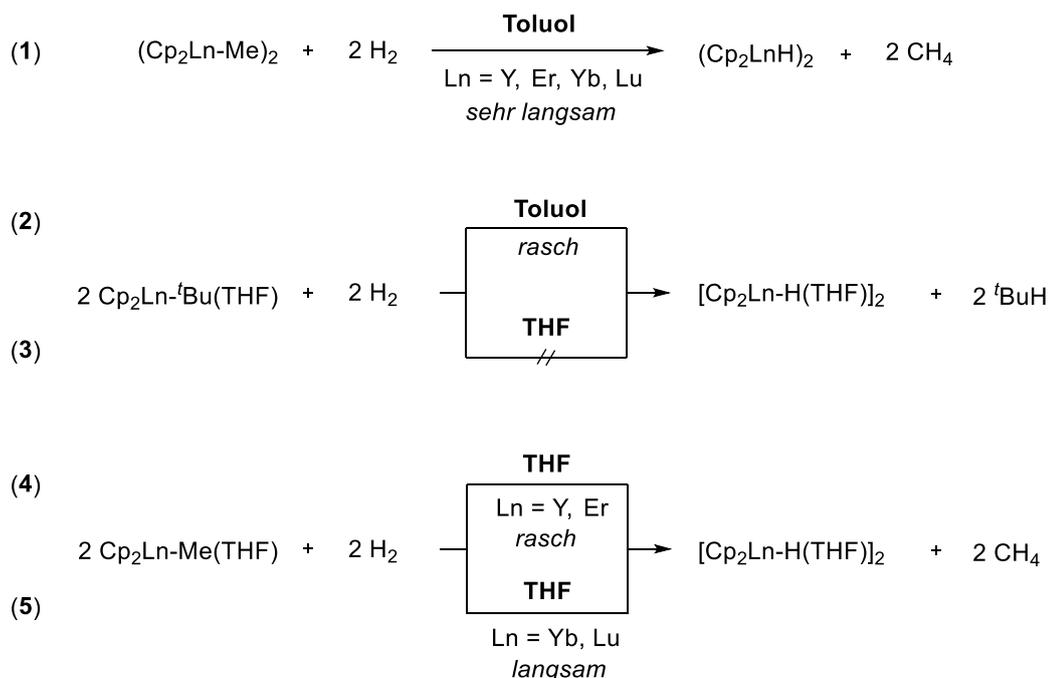


Schema 1.12: Ionenradien der Seltenen Erden.

Die vorherrschende und stabilste Oxidationsstufe ist +III. Die Seltenen Erden bilden relativ große Ln^{3+} -Kationen und besitzen eine hohe Lewis-Acidität, deren Stärke entgegen dem Ionenradius verläuft: Innerhalb der dritten Gruppe nimmt sie ab, wohingegen sie von Lanthan nach Lutetium wieder steigt.²⁶

Wichtig für die Isolierung von Seltenerdmetallorganyleen ist die koordinative Absättigung der Metallsphäre. Stabilisierung der Komplexe kann dabei entweder durch die Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen, wie z. B. THF, in die Koordinationssphäre des Metalls oder durch einen hohen sterischen Anspruch der Liganden erreicht werden. So konnten Komplexe der Form Cp_2LnCl nur für $Ln = Y, Sm-Lu$ und nicht für die leichteren Lanthanoide La bis Pm isoliert werden, da deren Ionenradien zu groß sind, um eine sterische Absättigung

zu erreichen. Erst durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Trimethylsilyl-Gruppen an die Cp-Ringe sind Verbindungen vom Typ $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{LnCl}$ auch für die leichteren Metalle stabil.²⁷ Neben der Isolierung ist die sterische Untersättigung, Sättigung und Übersättigung der Metallsphäre auch ein wichtiges Kriterium für die Reaktivität der Seltenerdmetallkomplexe und ist abhängig vom Metall, den Liganden und dem Lösungsmittel. Dabei können die Effekte sehr subtil sein und erschweren eine verlässliche Voraussage bezüglich der Reaktivität von Seltenerdmetallkomplexen, wie im Folgenden am Beispiel der Hydrogenolyse (Schema 1.13) gezeigt wird.²⁵ So sind die dimeren Komplexe in (1) sterisch gesättigt und reaktionsträge. Mit Hilfe des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Liganden wird ein übersättigter monomerer Komplex erhalten, dessen Hydrogenolyse nur unter der Dissoziation der THF-Liganden stattfindet (vergleiche (2) und (3)). Durch den Austausch des *tert*-Butyl-Liganden mit einer Methylgruppe wird die sterische Übersättigung aufgehoben (4) und die Hydrogenolyse erfolgt auch in THF. Für die kleineren Kationen Yb^{3+} , Lu^{3+} ist die sterische Abschirmung jedoch wieder soweit erhöht, dass diese Komplexe nur langsam hydriert werden (5).



Schema 1.13: Reaktivitätsvergleich der Hydrogenolyse verschiedener Seltenerdmetallkomplexe.

Die Organometallchemie der Seltenen Erden wird durch den anionischen Cyclopentadienyl-Liganden beherrscht, und Komplexe mit ungeladenen Arenliganden sind sehr selten. Die Bindungsverhältnisse zwischen Seltenerdmetall und Ligand unterscheiden sich wesentlich von denen der Übergangsmetalle, da die relativ gut abgeschirmten f-Orbitale aufgrund ungünstiger Überlappung mit Ligandorbitalen keine geeigneten Partner für eine π -Rückbindung darstellen. Somit entfällt ein großer Bereich der Organometallchemie, der vom σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus bestimmt wird. Die Ln-C-Bindung zum Cp-Liganden ist dominant ionisch, während die Übergangsmetall-Cp-Bindung einen kovalenten Charakter besitzt.²⁵

Neben der Oxidationsstufe Ln^{3+} sind für einige Seltenen Erden auch die Stufen Ln^{2+} und Ln^{4+} zugänglich, jedoch nie alle drei Stufen für das gleiche Element. Daher spielen $2 e^-$ -Prozesse wie die oxidative Addition und reduktive Eliminierung in der Seltenerdmetallchemie keine Rolle. Vielmehr beruht ihre Reaktivität auf σ -Bindungsmetathese- und Insertionsreaktionen.³³⁻³⁵

Auf dem Gebiet der Katalyse zeigen besonders die Seltenerd(III)metallocenhydrido-Komplexe hervorragende katalytische Eigenschaften bei der Olefinpolymerisation²⁸, Hydrosilylierung²⁹ und Hydroborierung³⁰. Sie sind chemisch und strukturell eng verwandt mit der katalytisch aktiven Ti(III)-Spezies der titankatalysierten HDF^{12d,12e,23} (Schema 1.9) und bilden starke Ln-F Bindungen (ca. 500-670 kJ/mol; außer Lu: 404 kJ/mol).² Dies macht sie zu einer interessanten Alternative als Katalysatoren bei der HDF von fluororganischen Verbindungen. Obwohl Deacon schon 1994 von Hinweisen auf eine katalytische C-F-Aktivierung mit Hilfe von $\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{DME})$ und einer Cyclopentadienyl-Quelle (TICp) berichtete³¹, sind bisher überraschenderweise nur stöchiometrische Systeme zur Seltenerdmetallvermittelten C-F-Bindungsaktivierung bekannt und keine katalytischen Systeme.^{7a} Die erste C-F-Bindungsaktivierung mit Seltenerdmetallen gelang ebenfalls Deacon mit metallischem Samarium und Bis(pentafluorphenyl)quecksilber in einer komplexen Redox-Transmetallierungsreaktion.³² Später kamen vor allem die divalenten Komplexe von Europium, Ytterbium und Samarium zum Einsatz. So zeigte z. B. Watson, dass die Seltenerdmetallkomplexe $\text{Cp}^*_2\text{M}\cdot\text{L}$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}$; $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$) aufgrund ihres hohen Reduktionspotentials ($\text{M} = \text{Sm}$: -2.41 V; bzw. $\text{M} = \text{Yb}$: -1.78 V) Fluoratome schnell

von Perfluorolefinen abstrahieren und trivalente Seltenerdmetallfluoridokomplexe $\text{Cp}^*_2\text{MF}\cdot\text{L}$ bilden.³³ Experimentelle Studien und DFT-Rechnungen zur C-F-Bindungsaktivierung in C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{CH}_{4-x}\text{F}_x$ mit dem monomeren Cerhydrido-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3)_2\text{CeH}$ wurden von Maron, Eisenstein und Andersen durchgeführt (siehe auch unter Abschnitt 1.1).^{22,24e}

Bei der Auswahl eines geeigneten Seltenerdmetallzentrums für den Katalysator in HDF-Reaktionen spielen die Ionenradien und die Stärke der Seltenerdmetall-Fluor-Bindung eine zentrale Rolle (Abbildung 1.3). Größere Ionenradien können durch sterisch anspruchsvolle Liganden, starke Metall-Fluor-Bindungen durch Einsatz reaktiver Hydridquellen wie beispielsweise Borane oder Alane ausgeglichen werden.

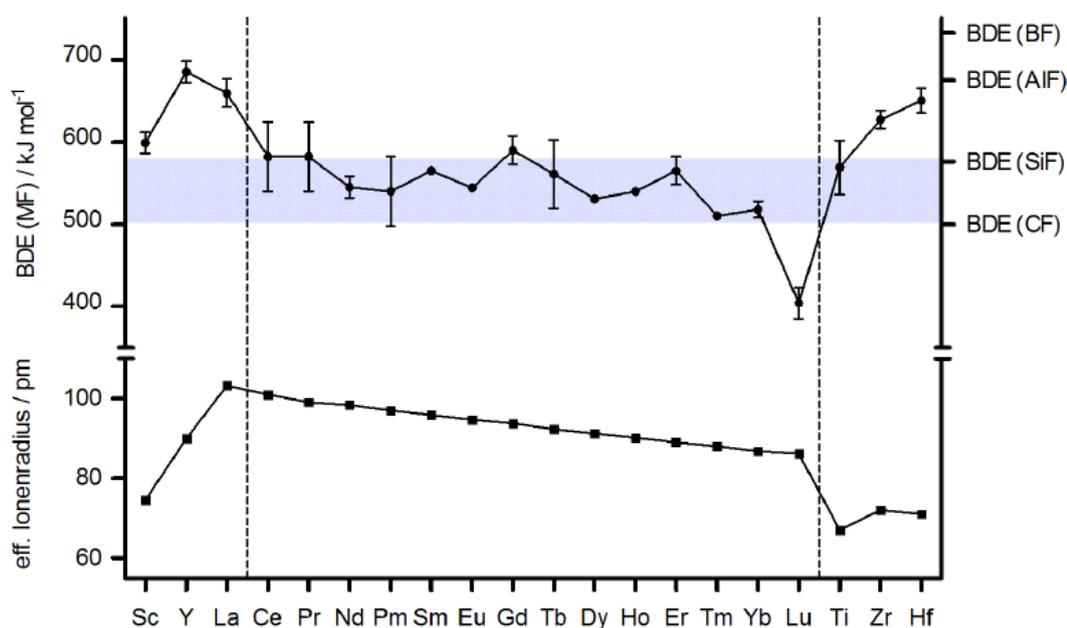


Abbildung 1.3: Vergleich der Element-Fluor-Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für Titan, Seltenerdmetalle und ausgewählte Nebengruppenelemente;² der hervorgehobene Bereich zeigt die für die HDF mit Silanen als Hydridquelle interessanten Elemente. Unten: Vergleich der Ionenradien der Seltenerdmetalle (Ln^{3+}) mit denen der Gruppe 4 Metallen (Ti^{3+} ; Zr , Hf^{4+}).³⁴ Die BDE(Ga-F) liegt 1 kJ/mol über der BDE(Si-F) und wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht aufgeführt.

Um Seltenerdmetall-Komplexe erfolgreich als Katalysatoren in C-F-Bindungsaktivierung einzusetzen, bedarf es der Regeneration des Seltenerdmetall-Hydrido-Komplexes. Hierfür eignen sich Hydridquellen, die die Seltenerdmetall-Fluor-Bindung zu kompensieren vermögen, also eine hohe Bindungsdissoziationsenergie (BDE) zu Fluor aufweisen, wie

z. B. Silane, Borane, Alane und Gallane. Die vielversprechendste Hydridquelle für die Regeneration ist jedoch nicht unbedingt diejenige mit der stärksten E-F-Bindung, sondern diejenige, die die größte BDE-Differenz zwischen der E-F und E-H-Bindung aufweisen, wie Studien von Krüger und Ehm mit Cp_2TiF und Silanen als Hydridquelle zeigten.²³ Aluminiumhydride haben beispielsweise schwächere E-H-Bindungen als Silane, aber fast gleich starke E-F-Bindungen und wurden erfolgreich in katalytischen HDF-Reaktionen eingesetzt.^{15,17} So zeigte Rosenthal, wie zuvor schon erwähnt (vgl. Schema 1.7), dass Zirconiumfluorido-Komplexe in ihre entsprechenden Hydrido-Komplexe mit Hilfe von DIBAL überführt werden können.^{12b,35} Zudem eignen sich Phenylsilan³⁶ und Alkylaluminiumhydride³⁷ gut, um Alkyl- und Carboxylat-Seltenerdmetall-Komplexe zu hydrieren.

1.3 HDF mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren

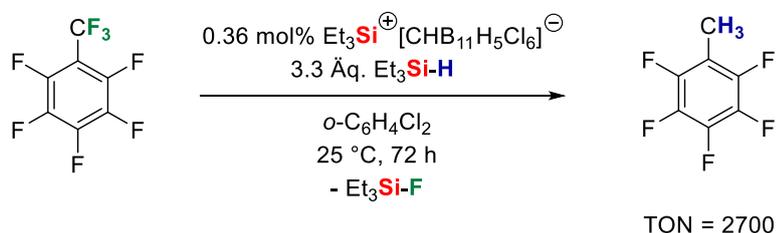
Die C-F-Bindungsaktivierung ist nicht auf die elektronenreichen Übergangsmetalle beschränkt, bei denen die C-F-Bindungsspaltung üblicherweise reduktiver Natur ist, entweder durch eine oxidative Addition der C-F-Bindung an das elektronenreiche Metallzentrum oder durch Ein-Elektronen-Übertragung. Das Substratspektrum der übergangsmetallkatalysierten C-F-Bindungsaktivierung ist zudem meist begrenzt auf die reaktiveren C(sp²)-F-Bindungen in aromatischen und vinyllischen Fluorkohlenstoffen^{8b,13b,38}, deren π-Systeme einen energetisch relativ niedrigen Angriffspunkt bieten. Nur wenige Ausnahmen sind bekannt.³⁹ Die Spaltung aliphatischer C(sp³)-F-Bindungen stellt eine größere Herausforderung dar, da es ihnen normalerweise an Lewis-Basizität oder -Acidität (oder Elektrophilie bzw. Nukleophilie) mangelt. Zwar existieren Beispiele für die Aktivierung primärer Alkylfluoride mit Übergangsmetallen^{12a,24a,40}, aber die Aktivierung von Perfluoralkylgruppen wie z. B. der CF₃-Gruppe erfordert drastische reduktive Bedingungen.^{7c,41}

Ein neuer Ansatz ist die Verwendung von fluorophilen Hauptgruppen-Lewis-Säuren. Sie bieten die Möglichkeit, selektiv C-F-Bindungen in gesättigten Fluorkohlenstoffen zu spalten. Die C-F-Bindungsspaltung erfolgt hier durch die heterolytische Abstraktion eines Fluoridanions durch eine starke Lewis-Säure anstatt eines Redoxprozesses (Schema 1.14). Die thermodynamische Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der sehr starken Hauptgruppenelement-Fluor-Bindung. Klassische Hauptgruppenelement-Verbindungen sind jedoch meist nicht reaktiv genug, um die inerte C-F-Bindung heterolytisch zu spalten, daher ist ihre vorherige Aktivierung nötig, um die Lewis-Acidität zu erhöhen. Zum Einsatz kommen hierfür meist Lewis-Säuren basierend auf Silicium, Aluminium oder Bor.



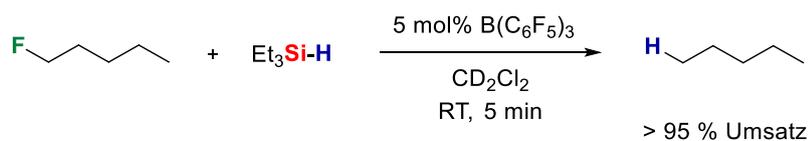
Schema 1.14: Schematische Darstellung der heterolytischen C-F-Bindungsspaltung unter Verwendung einer fluorophilen Lewis-Säure (LA).

Der Gruppe um Ozerov gelang 2005 die erste katalytische HDF von C(sp³)-F-Bindungen bei Raumtemperatur mit Hilfe von Silyliumkationen, die durch schwach koordinierende Anionen stabilisiert werden.⁴² Das Gegenanion bestimmt in großem Maße die Effektivität des Systems. So konnten mit dem schwach koordinierenden Anion B(C₆F₅)₄⁻ nur TONs von bis zu 100 erreicht werden, bevor sich die Verbindung zersetzte. Der Einsatz von halogenierten Carboran-Anionen führte zu einer beachtlichen Steigerung der Stabilität und Reaktivität.⁴³ So konnte z. B. mit Hilfe des Silylium-Carboran-Katalysators Et₃Si⁺[CHB₁₁H₅Cl₆]⁻ Octafluortoluol mit hoher Chemoselektivität zu Pentafluortoluol umgesetzt werden (Schema 1.15). Es wird angenommen, dass die Reaktion über eine silyliumion-vermittelte Fluoridabstraktion verläuft. Das dabei entstehende Carbeniumion reagiert anschließend mit dem im Überschuss hinzugesetzten Triethylsilan zu dem HDF-Produkt. TONs von über 2700 wurden beobachtet.



Schema 1.15: Silyliumkation-katalysierten HDF von Octafluortoluol.

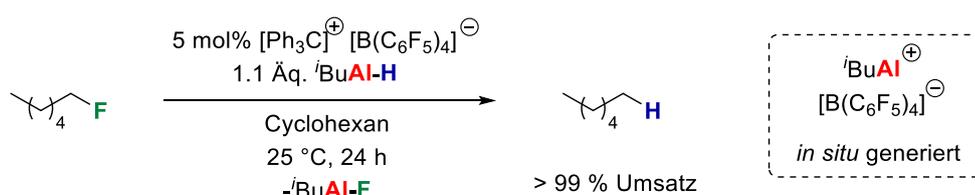
Ein anderer Ansatz zur Generierung starker Siliciumelektrophile ist die Aktivierung von Hydrosilanen durch andere starke Lewis-Säuren. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von 1-Fluorpentan mit Triethylsilan und Tris(pentafluorphenyl)boran als Katalysator (Schema 1.16).⁴⁴ Es wird vermutet, dass das elektronenarme Boran die Si-H-Bindung durch η^1 -Koordinat⁴⁵ion aktiviert und es zum F/H-Austausch kommt. Innerhalb von 5 min konnte ein vollständiger Umsatz zu Pentan und Et₃SiF beobachtet werden.



Schema 1.16: HDF von 1-Fluorpentan mit Triethylsilan und B(C₆F₅)₃ als Katalysator.

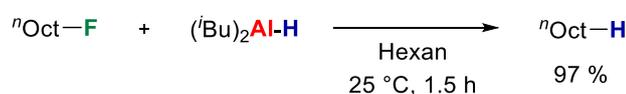
Neben Silicium besitzen auch die Metalle der Gruppe 13 eine hohe Elektrophilie. Während es bereits einige Beispiele zur katalytische HDF mit Silicium-Elektrophilen^{42,44,46} gibt, sind bisher nur wenige Systeme zur HDF basierend auf Aluminium- oder Bor-Verbindungen und noch keine mit Gallium-Verbindungen bekannt.^{44,47}

Analog zu den katalytisch aktiven Silylium-Spezien $\text{Et}_3\text{Si}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und $\text{Et}_3\text{Si}^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$ von Ozerov (Schema 1.12) postulierten Rosenthal und Krossing bei der HDF von 1-Fluorhexan als aktiven Katalysator das Aluminiumion $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$, welches sich *in situ* aus Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und z. B. $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ bildet (Schema 1.17).^{47b}



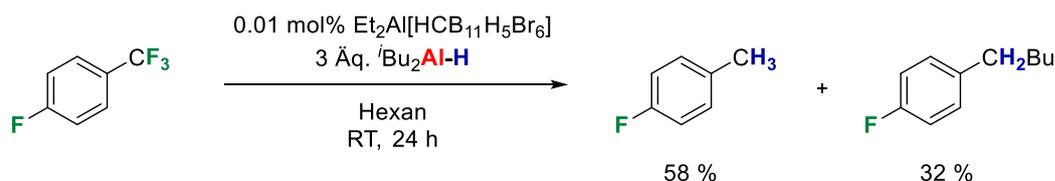
Schema 1.17: Katalytische HDF mit *in situ* generierten Aluminiumionen.

Terao und Kambe gelang es auch ohne Katalysator mit Hilfe von Organoaluminium-Reagenzien wie DIBAL C(sp³)-F-Bindungen in Alkylfluoriden zu hydrodefluorieren (Schema 1.18).^{47c} Je nach Organoaluminium-Reagenz R₂Al-X (X = Cl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, H, OPh, SPh, SePh, TePh, NEt₂; R = Et, *i*Bu) konnte die C(sp³)-F-Bindungen auch anderweitig funktionalisiert werden.



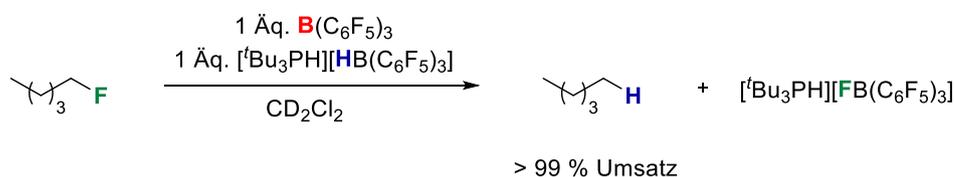
Schema 1.18: HDF von monofluorierten *n*-Octan mit DIBAL.

Beide Systeme sind jedoch weniger reaktiv als die Silylium-basierten, und ihr Substratspektrum ist auf monofluorierte Fluorkohlenwasserstoffe begrenzt. Dahingegen gelang Ozerov mit Hilfe von DIBAL und $\text{Et}_2\text{Al}[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ als Katalysator die CF₃-Gruppe in Tetrafluortoluol zu hydrodefluorieren (Schema 1.19).^{47d} Es konnte jedoch nur ein Produktgemisch erhalten werden, da die Hydrodefluorierung hier in Konkurrenz zur Alkylierung durch $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ steht.



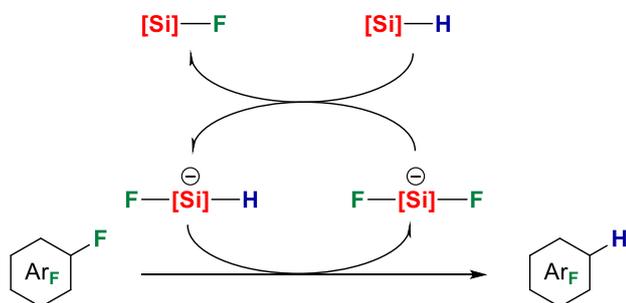
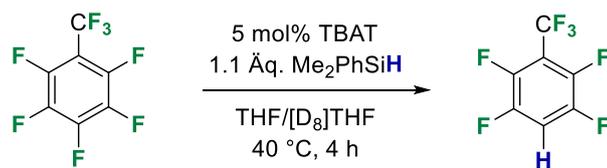
Schema 1.19: Katalytische HDF von Tetrafluortoluol mit Hilfe eines Diethylaluminium-Hexabromcarboran-Katalysators und DIBAL.

Die Lewis-Acidität von Bor-basierten Lewis-Säuren, wie z. B. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, wurde zur Bildung von frustrierten Lewis-Säure-Basen-Paaren (FLPs) genutzt.⁴⁸ Sie sind in der Lage, kleine Moleküle wie Olefine, Alkine, CO_2 , N_2O und H_2 zu aktivieren. Die Aktivierung der C-F-Bindung u. a. in 1-Fluorpentan gelang Stephan mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $[t\text{BuPH}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ als Hydridquelle (Schema 1.20).⁴⁴ Die Aktivierung der C-F-Bindung durch das Boran ist entscheidend für den nukleophilen Angriff des Hydridborats, da ohne Zusatz von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ keine HDF stattfindet.



Schema 1.20: C-F-Bindungsaktivierung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Ogoshi entwickelte kürzlich ein System zur HDF von Polyfluorarenen mit Hilfe von fünf-fachkoordinierten Hydrosilikaten (Schema 1.21).⁴⁹ Hier ist der Schlüsselschritt nicht die Fluorid-Abstraktion, wie bei den Hauptgruppen-Elektrophilen, sondern die Hydrid-übertragung von einem Hydrosilikat, welches durch die Reaktion eines Hydrosilans mit Tetrabutylammoniumdifluortriphenylsilikat (TBAT) generiert wird. DFT-Berechnungen deuten darauf hin, dass die HDF über eine konzertierte nukleophile aromatische Substitutionsreaktion verläuft.

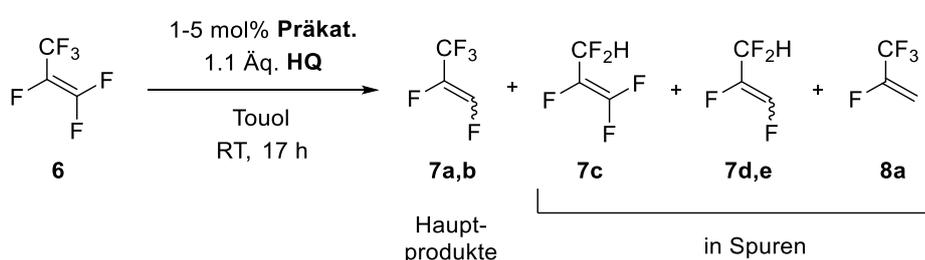


Schema 1.21: Katalytische HDF mit einem Hydrosilikat.

2. Unveröffentlichte Ergebnisse

2.1 HDF mit Seltenerdmetallkomplexen

Da die Silane Diphenylsilan, Triethylsilan und Polymethylhydrosiloxan (PMHS) zu keinen katalytisch aktiven Systemen mit den Seltenerdmetallkomplexen $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) und $[\text{Cp}_2\text{LnF}(\text{THF})]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$) für die HDF von Hexafluorpropen (**6**) führten und mit den Boranen $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (**3a**), Pinacolboran (**3b**) und $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (**3c**) nur geringe Umsätze erzielt werden konnten (max. 23.8 %, mit 5 mol% **1a**, 1.1 eq. **3a**, in Diglyme, bei RT, 17 h)⁵⁰, wurden die Aluminiumhydride Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL, **4a**) und Lithiumaluminiumhydrid (**4b**) als Hydridquellen für die HDF von Hexafluorpropen (**6**) in Betracht gezogen. Bei den Blindversuchen (ohne Zusatz eines Präkatalysators) wird für **4a** kein Umsatz zu den hydrodefluorierten Produkten beobachtet und für **4b** lediglich 1.5 % (Tabelle 2.1, Ansatz 1, 2). Mit Zugabe katalytischer Mengen der Seltenerdmetallkomplexen $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ (**1a**), $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**1b**), $[\text{Cp}_2\text{YbF}(\text{THF})]_2$ (**1c**) und $\text{Cp}'_2\text{CeF}$ (**1d**) ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Cp}' = 1,2,4\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_5\text{H}_2$) wird **6** vorwiegend zu dem *E*- und *Z*-Isomer von 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (**7a,b**) und in geringen Mengen zu 1,1,2,3,3-Pentafluorpropen (**7c**), den zweifach hydrodefluorierten Produkten *E*- und *Z*-1,2,3,3-Tetrafluorpropen (**7d,e**) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (**8a**) hydrodefluoriert (Schema 2.1, Tabelle 2.1). Interessanterweise wird für alle Systeme bevorzugt das thermodynamisch instabilere *E*-Isomer **7a** gebildet. Dies steht im Gegensatz zu den titan-katalysierten Systemen, bei denen das *Z*-Isomer bevorzugt gebildet wird.¹⁸



Schema 2.1: Katalytische HDF von **6** (HQ = Hydridquelle).

Der divalente Samarium-Komplex **1a** zeigt mit beiden Hydridquellen die höchste Reaktivität im Vergleich zu den anderen Präkatalysatoren. Es wird ein vollständiger Umsatz zu den HDF-Produkten beobachtet (Ansatz 3, 4). Wird die Menge von **1a** von 4 mol% auf 1 mol% reduziert, werden für die HDF von **6** mit **4a** nur noch 5 % (Ansatz 3a) und mit **4b**

58 % Umsatz (Ansatz 4a) beobachtet. Die TON steigt auf 64 für das System **1a/4b**. Auch der divalente Ytterbiumkomplex **1b** zeigt gute Umsätze bei der HDF von **6** mit beiden Hydridquellen (57-66 %, Ansatz 5, 6), jedoch können für die Präkatalysatoren **1c** und **1d** mit **4b** nur geringe Umsätze beobachtet werden (4-23 %, Ansatz 8, 10) und kein Umsatz zu den HDF-Produkten mit **4a** (Ansatz 7, 9).

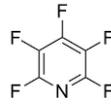
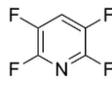
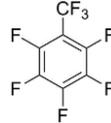
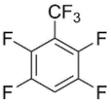
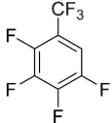
Tabelle 2.1: Katalytische HDF von **6** mit den Aluminiumhydriden **4a,b** und den Präkatalysatoren **1a-d** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle; die vollständige Tabelle ist im experimentellen Teil aufgeführt).

Ansatz	HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	[mol%]	E/Z	Umsatz [%]	TON
1	4a	1.1	-	-	-	-	-
2	4b	1.0	-	-	1.4	1.5	-
3	4a	1.0	1a	3.9	2.2	99.6	26.5
3a	4a	0.9	1a	0.8	1.9	5.1	6.8
4	4b	1.0	1a	4.1	1.2	100	26.2
4a	4b	1.1	1a	0.9	1.5	58.4	64.5
5	4a	1.1	1b	5.0	1.5	65.6	13.6
6	4b	0.9	1b	4.0	2.1	57.2	14.7
7	4a	1.2	1c	5.0	-	-	-
8	4b	1.1	1c	5.1	2.4	3.7	0.7
9	4a	1.1	1d	4.8	-	-	-
10	4b	1.1	1d	5.1	2.7	22.6	4.4

Da der Präkatalysator **1a** mit **4a,b** als Hydridquellen die reaktivsten Systeme für die HDF von **6** bildet, wurden diese Systeme ausgewählt, um die HDF von weiteren olefinischen und aromatischen Substraten zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Für alle Substrate ist **1a** mit **4b** das reaktivste katalytische System mit hohen Umsätzen und TONs. Während für die HDF von **6** die Reaktivität von **1a/4a** und **1a/4b** ähnlich ist, ist der Umsatz für die anderen Substrate bei weitem geringer für **1a/4a** als für **1a/4b**. Für **6**, **7f** und **13** wird ein vollständiger Umsatz zu den hydrodefluorierten Produkten beobachtet (Tabelle 2.2, Ansatz 2, 4, 8).

Tabelle 2.2: Katalytische HDF mit **1a** und **4a,b** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).^[a]

Ansatz	Substrat	HQ	1a [mol%]	Zeit [h]	Hauptprodukte [%]			E/Z	Umsatz ^[b] [%]	TON
										
	7f				8b	8c	9a			
1		4a	5.2	17	19.1	1.3	*	14.2	20.6	4.0
2		4b	4.6	16	86.5	6.4	5.1	13.6	100	23.9
										
	11				12a	12b	12c			
3		4a	4.2	69	-	-	-	-	-	-
4		4b	3.4	66	0.8	0.1	0.1	-	1.1	0.3
										
	13				14a,b	14c,d	12a,b			
5		4a	4.1	17	5.3	0.5	0.1	1.1 ^[c]	5.9	1.6
6		4b	4.2	16	78.1	12.4	8.4	0.8 ^[c]	100	29.6
										
	15				16a,b	16d,e	12a,b			
7		4a	3.2	16	17.0	1.7	3.5	1.8 ^[c]	24.3	9.9
8		4b	4.2	15	52.6	8.8	7.7	1.2 ^[c]	73.4	22.0
										
	17				18					
9		4a	4.3	23		26.1			26.1	6.0
10		4b	3.3	23		53.8			53.8	16.6
										
	19				20a	20b				
11		4a	4.4	22	1.5	0.6			2.1	0.5
12		4b	3.4	22	13.9	0.7			14.6	3.4

[a] Reaktionsbedingungen: 3-5 mol% **1a**, 1.1 Äq. **4a,b** in Toluol bei RT, über Nacht. [b] Der Umsatz ist die Summe aller HDF Produkte (Haupt- und Nebenprodukte) und unterscheidet sich daher teilweise leicht von der Summe der Hauptprodukte. Die vollständige Tabelle ist im experimentellen Teil aufgeführt. [c] *E/Z*-Verhältnis von **14a,b** oder **16a,b**. * in Spuren

Das Hauptprodukt der HDF von 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (**7f**) ist das thermodynamisch stabilere *E*-Isomer von 1,3,3,3-Tetrafluorpropen (**8b**). Es werden im Gegensatz zur HDF von **6** hohe *E/Z*-Selektivitäten von bis zu 14.2 beobachtet (Ansatz 3). Die HDF von Trifluorethen (**11**) kann hingegen nur in Spuren beobachtet werden (Ansatz 5, 6).

Um die Konkurrenz der Hydrodefluorierung zu anderen Hydrodehalogenierungsreaktionen zu untersuchen, wurden Chlortrifluoethen (**13**) und Bromtrifluorethen (**15**) als Substrate ausgewählt (Ansatz 7-10). Als Hauptprodukte werden das *E*- und *Z*-Isomer des chlorierten bzw. bromierten Difluorethens erhalten. Folglich wird bevorzugt die C-F-Bindung aktiviert, obwohl die BDE der C-Cl- (370 kJ/mol) und C-Br-Bindung (300 kJ/mol) signifikant kleiner ist als die der C-F-Bindung (500 kJ/mol). Die Reaktionen zeigen eine relativ hohe Chemoselektivität, jedoch ist die Regioselektivität der HDF von **13** und **15** niedrig und es wird eine Vielzahl an hydrodefluorierten Produkten erhalten.

Bei der HDF von Pentafluorpyridin (**17**) wird für beide Systeme selektiv das in *para*-position hydrodefluorierte Tetrafluorpyridin (**18**) erhalten mit bis zu 54 % Umsatz (Ansatz 10). Der Umsatz für die HDF von Octafluortoluol (**19**) ist hingegen niedriger und es werden maximal 15 % an HDF-Produkten erhalten (Ansatz 12). Hauptprodukt ist das in *para*-position hydrodefluorierte Heptafluortoluol (**20a**).

Weiterführende Untersuchungen zur HDF mit Hilfe von Aluminium- und Galliumhydriden als Hydridquelle lieferten die Erkenntnis, dass katalytische Mengen an Donorlösungsmitteln ausreichen, um poly- und perfluorierte Substrate zu hydrodefluorieren. Das Donorlösungsmittel übernimmt die Funktion eines Organokatalysators und ein Zusatz von Metallkomplexen ist nicht nötig. Die Ergebnisse wurden veröffentlicht und sind im nächsten Abschnitt dieser Arbeit zu finden. Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob bei den HDF-Reaktionen mit den Seltenerdmetallkomplexen **1a-c**, bei denen THF-Moleküle an das Metallzentrum koordiniert sind, der Seltenerdmetallkomplex der Katalysator ist

oder ob während der Reaktion THF abgespalten wird und dieses dann die katalytische Funktion übernimmt.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der HDF-Reaktionen von **1a** und **1b** sowie der Vergleich zu den Reaktionen mit Diglyme als Katalysator lassen den Schluss zu, dass bei den Reaktionen mit **1a-b** nicht nur die THF-Molekül an der Reaktion beteiligt sind, sondern auch das Metall eine Rolle spielt. Welche jedoch, konnte nicht geklärt werden.

Zweifelsfrei kann bei dieser Untersuchung nur dem Seltenerdmetallkomplex **1d** die Rolle eines Präkatalysators zugeschrieben werden, da sich hier keine Donorlösungsmittelmoleküle in der Koordinationssphäre des Cers befinden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die HDF mit Hilfe von Seltenerdmetallkomplexen der Form Cp_3Ln ($Ln = Ce, Nd, Sm, Er, Yb$), die keine Donormoleküle in ihrer Koordinationssphäre aufweisen, in Toluol mit $LiAlH_4$ als Hydridquelle untersucht und die Ergebnisse veröffentlicht (siehe Abschnitt 3.1 ‚Rare Earth Metal Catalyzed C-F Bond Activation‘).

3. Publierte Ergebnisse

3.1 „Rare Earth Metal Catalyzed C-F Bond Activation“

Alma D. Jaeger, Prof. Dr. Dieter Lentz

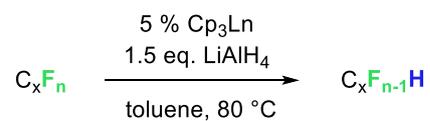


Abbildung 3.1: Graphical abstract.^{50a}

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt und das Manuskript verfasst.

A. D. Jaeger, D. Lentz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, DOI: 10.1002/zaac.201800044.

<https://doi.org/10.1002/zaac.201800044>

3.2 „Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes“

Alma D. Jaeger, Dr. Christian Ehm, Prof. Dr. Dieter Lentz

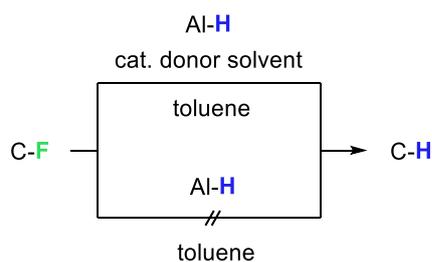


Abbildung 3.2: Graphical abstract.⁵¹

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit C. Ehm verfasst.

A. D. Jaeger, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6769-6777.

<https://doi.org/10.1002/chem.201706061>

3.3 „Gallium Hydrides and O/N-Donors as Tunable Systems in C-F Bond Activation“

Alma D. Jaeger, Ruben Walter, Dr. Christian Ehm, Prof. Dr. Dieter Lentz

experimental and DFT studies

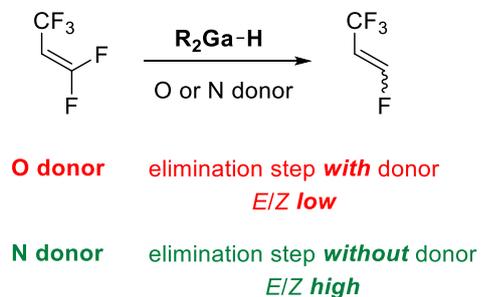


Abbildung 3.3: Graphical abstract.⁵²

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit C. Ehm verfasst.

A. D. Jaeger, R. Walter, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Asian J.* **2018**, DOI: 10.1002/asia.201801030.

<https://doi.org/10.1002/asia.201801030>

3.4 „NHC-Alane Adducts as Hydride Sources in the Hydrodefluorination of Fluoroaromatics and Fluoroolefines“

Heidi Schneider, Andreas Hock, Alma D. Jaeger, Prof. Dr. Dieter Lentz, Prof. Dr. Udo Radius

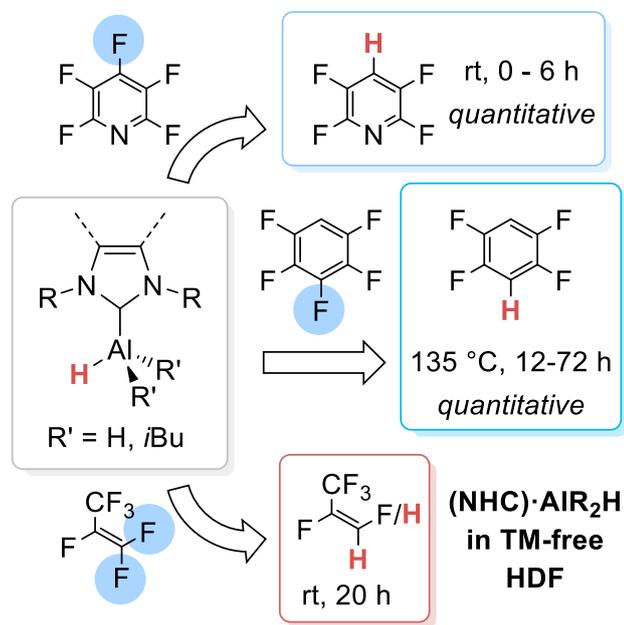


Abbildung 3.4: Graphical abstract.⁵³

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung zur Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit H. Schneider, A. Hock und Prof. U. Radius verfasst.

H. Schneider, A. Hock, A. D. Jaeger, D. Lentz, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, DOI: 10.1002/ejic.201800589.

<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201800589>

4. Angemeldetes Patent

4.1 Vereinfachte Darstellung von HFO-1234yf (2,3,3,3-Tetrafluorpropen)

Fluorkohlenwasserstoffe (FKWs) wurden als „ozon-freundliche“ Alternative zu den FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) als Treib- und Kältemittel eingesetzt, da sie kein *ozone depletion potential* (ODP), also keine zerstörende Wirkung auf die Ozonschicht haben. Jedoch sind die meisten FKWs Treibhausgase und besitzen ein hohes globales Treibhauspotenzial (GWP). Während der letzten Jahrzehnte hat der weltweite Gebrauch und damit die Konzentration der FKWs in der Atmosphäre stark zugenommen und es wird befürchtet, dass ihr Einfluss auf das Weltklima weiter zunimmt.⁵⁴ Aufgrund der Sorge um den Klimawandel, wurde im Oktober 2016 ein weltweites Abkommen unterzeichnet, um den FKW-Verbrauch zu reduzieren (Kigali-Abkommen). Die Industriestaaten verpflichteten sich, ihre FKW-Emission bis 2019 um 10 % und bis 2036 um 85 % zu reduzieren. Die meisten Entwicklungs- und Schwellenländer beginnen mit der Emissionsreduktion 2024 bzw. 2028. Im Rahmen dieses Abkommens muss auch für 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R-134a), welches das meist genutzte Kältemittel in Autoklimaanlagen ist und ein sehr hohes GWP von 1430 besitzt, ein Ersatz gefunden werden. Eine vielversprechende Alternative zu R-134a ist 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO-1234yf), das nur ein GWP von 4 aufweist und bereits in der Europäischen Union („F-Gas-Verordnung“, Richtlinie 2006/40/EG) und den USA in Autoklimaanlagen verwendet wird.⁵⁵ Hergestellt wird HFO-1234yf von Chemours (ehemals DuPont) und Honeywell.

Es gibt verschiedene patentierte Methoden HFO-1234yf herzustellen. So wird z. B. im US-Patent US 7,560,602 (Honeywell, 2009)⁵⁶ ein mehrstufiger Prozess beschrieben, wie HFO-1234yf ausgehend von z. B. 1,1,1,2,3-Pentafluorpropan via Gasphasen-Dehydrofluorierung mit Hilfe eines Dehydrofluorierungs-Katalysators, der aus fluorierten Metalloxiden, Metallfluoriden, kohlenstoffunterstützten Nebengruppenmetallen oder Kombinationen von diesen bestehen kann, erhalten wird.

Das Patent WO 2009/052064 A2 (Honeywell, 2009)⁵⁷ beschreibt einen Prozess, in dem zunächst ein halogeniertes Alken ($CX^1X^2X^3CX^1=CX^1X^2$; $X^1, X^2, X^3 = H, Cl, Br, F, I$) mit vorzugsweise HF hydrofluoriert wird, wobei als Katalysator vorzugsweise $SbCl_5$ zum Einsatz kommt. Anschließend wird das erhaltene Produkt, bevorzugt 1,1,1,2,3-Pentafluor-

propan, mit Hilfe von z. B. KOH-Lösung oder HF und Katalysatoren wie z. B. Cr_2O_3 , aktivierter Kohlenstoff, Pd/C oder Ni/C dehydrofluoriert.

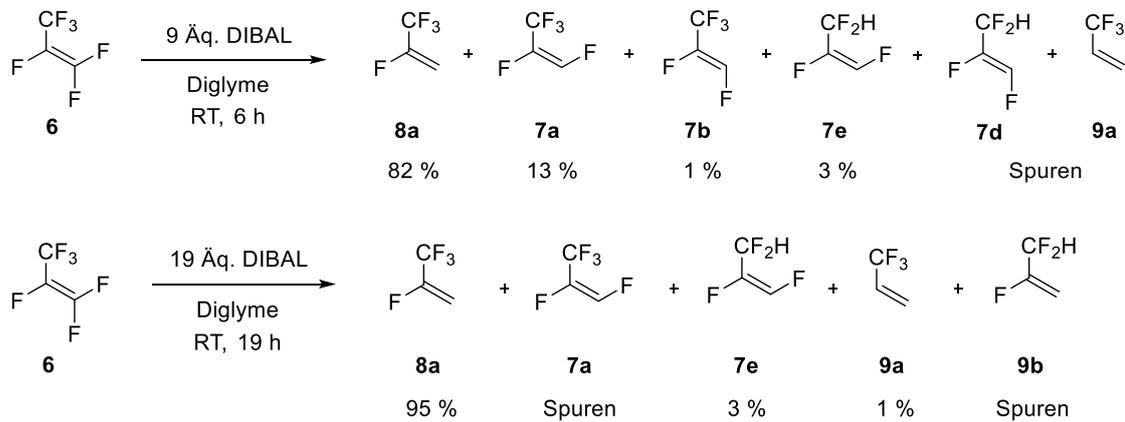
Das US-Patent US 8,940,948 B2 (Honeywell, 2015)⁵⁸ beschreibt die Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel (I) $\text{CH}_2\text{XCHZCF}_3$ vorzugsweise via Dehydrierung oder oxidativen Dehydrierung mit Hilfe von Katalysatoren bestehend aus ein oder mehreren Gruppe-VIII-Edelmetallen auf Metalloxyfluoriden. Erhalten wird mindestens eine Verbindung der Formel (II) $\text{CHX}=\text{CZCF}_3$, wobei X und Z unabhängig H oder F, aber nicht gleich sind. Die Reaktionen werden bei hohen Temperaturen (vorzugsweise bei 450-550 °C) durchgeführt.

In dem Patent WO2008/030440 A2 (Du Pont, 2008)⁵⁹ wird zur Herstellung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen von 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen ausgegangen, das zunächst mit Diwasserstoff und einem Hydrierungs-Katalysator zu 1,1,1,2,3-Pentafluorpropan umgesetzt wird. Der zweite Schritt ist die Dehydrohalogenierung in der Gasphase zum 2,3,3,3-Tetrafluorpropen mit Hilfe eines Katalysators, der u. a. aus verschiedenen Metallen, Metallfluoriden oder Metalloxiden bestehen kann.

Alle bisher bekannten Methoden HFO-1234yf darzustellen haben gemeinsam, dass sie mehrstufige Prozesse sind und kostspielige Katalysatoren benötigen.

Im Zuge der Forschung zur aluminiumhydrid-induzierten Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen konnte ein weitaus einfacherer Weg zur Darstellung von HFO-1234yf gefunden werden. Wie unter ‚3.2 Organocatalytic C-F Bond Activation with Alanes‘ beschrieben, wird Hexafluorpropen mit 1.1 Äquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln zu den beiden Hauptprodukten *E*- und *Z*-1,1,3,3,3-Pentafluorpropen hydrodefluoriert. Um zu untersuchen, bis zu welchem Grad Hexafluorpropen mit diesem System hydrodefluoriert wird, wurde ein dreifacher Überschuss an DIBAL eingesetzt und die Reaktion in Diglyme durchgeführt. Interessanterweise wird als Hauptprodukt dieser Reaktion mit 53 % Umsatz 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (**8a**, HFO-1234yf) erhalten (Tabelle 4.1, Ansatz 1). Durch Erhöhung des Überschusses an DIBAL auf 9 bzw. 19 Äquivalente stieg der Umsatz an **8a** auf bis zu 95 %, und es konnten nur geringe Mengen an höher hydrodefluorierten Produkten und kein

Umsatz zu vollständig hydrodefluoriertem Propen oder Propan beobachtet werden (Schema 4.1, Tabelle 4.1 Ansatz 2, 3).



Schema 4.1: HDF von Hexafluorpropen (**6**) mit einem großen Überschuss an DIBAL zu 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (**8a**).

Die Reaktion verläuft relativ langsam. So wird bei der Reduzierung der Reaktionszeit auf 15 min oder 1 h auch bei erhöhter Temperatur (50-100 °C) **8a** nicht als Hauptprodukt erhalten (Ansatz 4-7). Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnten hingegen 82 % Umsatz beobachtet werden (Ansatz 8). Der zehnfache Ansatz ergab ebenfalls 82 % Umsatz zu **8a** (Ansatz 9) und zeigt, dass die Reaktion auch im großen Maßstab möglich ist und das für die Industrie wichtige HFO-1234yf in hohen Ausbeuten und wenigen Nebenprodukten liefert.

Aufgrund der Reaktionsbedingungen (hohe Konzentration an Donorlösungsmittel) und der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2 kann man davon ausgehen, dass hier das Alan-Donor-Gleichgewicht auf der Seite des monomeren Aluminiumhydrids liegt. Die Zugabe des Donorlösungsmittels senkt die Barriere und ermöglicht die HDF von **6** bei Raumtemperatur. Der Donor bindet stark an das elektronenarme Aluminiumzentrum, blockiert dessen Koordinationsstelle und senkt die Elektrophilie des Aluminiums. Infolgedessen kommt es vermutlich zunächst zur Bildung der HDF-Produkte **7a** und **7b** durch nukleophile vinyliche Substitution.⁵¹ Die darauffolgende HDF zu **8a** stellt den Endpunkt der Reaktivität des Alan-Donor-Systems dar. Die Aktivierungsbarrieren für eine weitere HDF von **8a** sind scheinbar zu hoch für dieses System, und eine weitere HDF zu niedriger fluorierten Produkten findet nur in geringem Maße statt. Der „Endpunkt“ der HDF von **6**,

nämlich die selektive Bildung von HFO-1234yf (**8a**), birgt eine neue interessante Alternative für die industrielle Herstellung.

Tabelle 4.1: Übersicht der Reaktionen von Hexafluorpropen (**6**) mit DIBAL in Diglyme bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Ansatz	DIBAL [Äq.]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkte [%]							Umsatz ^[a] [%]
				7a	7b	8a	7d	7e	9a	9b	
1	3	25	18	35	9	53	*	3	*	-	100
2	9	25	19	9	*	85	*	4	*	*	100
3	19	25	19	*	-	95	-	3	1	*	100
4	10	25	0.25	56	23	15	1	5	-	-	100
5	10	50	0.25	59	26	11	*	4	-	-	100
6	9	100	0.25	58	25	12	*	4	*	-	100
7	10	50	1	54	20	21	*	4	-	-	100
8	9	25	6	13	1	82	*	3	*	-	100
9 ^[b]	9	25	16	15	2	82	-	*	-	-	100

[a] Der Umsatz ist die Summe aller HDF Produkte (Haupt- und Nebenprodukte) und unterscheidet sich daher teilweise leicht von der Summe der Hauptprodukte. Die vollständige Tabelle ist im experimentellen Teil aufgeführt. [b] 10 mmol Hexafluorpropen wurden eingesetzt. * in Spuren

Im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungsmethoden ist es anhand der hier vorgestellten Methode möglich, bei milden Reaktionsbedingungen, ohne Katalysatoren und in nur einem Schritt HFO-1234yf in hohen Ausbeuten ausgehend von Hexafluorpropen darzustellen.

Diese Ergebnisse führten in Zusammenarbeit mit der Patentanwaltskanzlei Maikowski & Ninnemann zur Patentanmeldung in den USA (siehe Abschnitt 4.2).

4.2 „Process for Producing a Fluorinated Alkene“

Alma D. Jaeger, Prof. Dr. Dieter Lentz

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit der Patentanwältin Dr. Birgit Morawski von der Patentanwaltskanzlei Maikowski & Ninnemann verfasst.

A. D. Jaeger, D. Lentz, US-Patentanmeldung 15/974,658

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die katalytische Hydrodefluorierung (HDF) von olefinischen und aromatischen Organofluorverbindungen mit Hilfe von Seltenerdmetallkomplexen als Präkatalysatoren und Gruppe 13 Hydriden als Hydridquelle untersucht. Tris(cyclopentadienyl)seltenerdmetallkomplexe Cp_3Ln ($Ln = Ce, Nd, Sm, Er, Yb$) wurden effektiv als Präkatalysatoren mit Lithiumaluminiumhydrid als Hydridquelle eingesetzt und TONs von bis zu 155 beobachtet. Dies stellt die erste seltenerdmetallkatalysierte C-F-Bindungsaktivierung dar. Die reaktivsten Systeme bilden die Seltenerdmetallkomplexe mit großen Ionenradien (Ce-Sm); für die HDF von Hexafluorpropen konnte auch für Cp_3Yb gute Ergebnisse erzielt werden (100 % Umsatz).

Desweiteren konnte gezeigt werden, dass einfache O- und N-Donor-Lösungsmittel als Organokatalysatoren bei der übergangsmetallfreien HDF mit Aluminium- und Galliumhydriden agieren. Dies stellt ein sehr einfaches und günstiges System zur C-F-Bindungsaktivierung dar. Es konnten TONs von bis zu 87 beobachtet werden. Eine Vielzahl von olefinischen und aromatischen Organofluorverbindungen wurden als Substrate verwendet. Die Selektivität der HDF mit Diisobutylaluminiumhydrid ist substrat- und konzentrationsabhängig. Bei hohen Donor-Konzentrationen kommt es zu einem Verlust der Selektivität. Die exakte Natur des Donors hat jedoch nur einen geringen Einfluss. Die Selektivität der HDF mit Diisobutylgalliumhydrid ist hingegen substratabhängig und kann im Fall von 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen durch die Wahl des Donors beeinflusst werden. Dies konnte im Rahmen einer Kooperation mittels sich ergänzender experimenteller und theoretischer Experimente gezeigt werden.

Desweiteren gelang es, 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO-1234yf) ausgehend von Hexafluorpropen bei milden Reaktionsbedingungen, ohne Katalysatoren und in nur einem Schritt in hohen Ausbeuten (85-95 %) darzustellen. Aufgrund seines niedrigen Treibhauspotentials wird HFO-1234yf als Ersatzstoff für 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R-134a) als Kältemittel in Autoklimaanlagen verwendet. Diese Methode stellt eine einfache Alternative zu den bisherigen industriellen Verfahren dar, die mehrstufige Synthesen und kostspielige Katalysatoren benötigen.

Mit dem NHC-stabilisierten Alan $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{AlH}_3$ (NHC = *N*-Heterocyclisches Carben, Me_2Im = 1,3-Bismethyl-4,5-dihydrogen-imidazol-2-yliden) konnte Hexafluorpropen zudem auch ohne Zusatz von Donor-Lösungsmitteln hydrodefluoriert und ein Umsatz von 100 % erreicht werden.

The catalytic hydrodefluorination (HDF) of olefinic and aromatic fluoroorganic compounds using rare earth metal complexes and group 13 hydrides as hydride source were investigated. Tris(cyclopentadienyl)lanthanides Cp_3Ln (Ln = Ce, Nd, Sm, Er, Yb) were applied as effective precatalysts with lithium aluminiumhydride as hydride source and TONs up to 155 could be observed. This represents the first reported rare earth metal catalyzed C-F bond activation. The rare earth metal complexes with larger ionic radii (Ce-Sm) show higher reactivity; for the HDF of hexafluoropropene good results could be obtained with Cp_3Yb as well (100 % conversion).

O and N donor solvents act as organocatalysts in transition-metal-free HDF reactions with aluminum and gallium hydrides. This offers a simple and cheap alternative for the C-F bond activation. TONs of up to 87 have been observed. Several olefinic and aromatic fluoroorganic compounds were applied as substrates. The selectivity of the HDF with diisobutylaluminum hydride is substrate and concentration dependent. High donor concentrations result in a loss of selectivity. However, the exact nature of the donor has only a minimal influence. The selectivity of the HDF with diisobutylygallium hydride is substrate dependent, but in the case of 1,1,3,3,3-pentafluoropropene it can be influenced by the choice of donor. This was investigated by combined experimental and theoretical studies.

Furthermore, 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) was synthesized from hexafluoropropene in high yields (85-95 %) under mild conditions, in just one step and without a catalyst. HFO-1234yf is applied as replacement for 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) in automobile air conditioning systems as cooling agent due to its low global warming potential. This method offers an easy alternative to the known industrial processes, which require multistep synthesis and costly catalysts.

NHC-stabilized alane $\text{Me}_2\text{Im}\cdot\text{AlH}_3$ (NHC = *N*-heterocyclic carbene, Me_2Im = 1,3-bis(4,5-dihydrogen-imidazol-2-ylidene)) hydrodefluorinates hexafluoropropene even in the absence of donor solvents and 100 % conversion could be obtained.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen und Arbeitsschritte wurden in vorher ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik oder im Hochvakuum an einer Vakuumpapparat oder in einer argongefüllten Glovebox (MBraun glove box LAB master SP) durchgeführt. Gasförmige Verbindungen wurden in zuvor tarierte Kolben mit einem Teflonventil der Firma Normag oder Young kondensiert und gewogen.

6.1.2 Chemikalien

Sämtliche hier nicht einzeln aufgeführten Chemikalien wurden über die institutseigene Materialverwaltung bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma eurisotop bezogen und wie alle anderen Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet oder dem Solventsystem der Firma MBraun (MB SPS-800) entnommen. THF, Diethylether, Diglyme, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol und alle verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über NaK-Legierung unter Vakuum aufbewahrt. DME, 1,4-Dioxan, MTBE und Pyridin wurden über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Argon gelagert. BH₃·THF (Sigma Aldrich), Pinacolboran (Sigma Aldrich), BH₃·SMe₂ (Sigma Aldrich), DIBAL (Sigma Aldrich), 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (Syn-Quest Labs), Trifluorethen (SCM Specialty Chemicals), Chlortrifluorethen (J. T. Baker Chemical Co.), Bromtrifluorethen (Apollo scientific LTD) und Iodtrifluorethen (abcr) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Ph₂SiH₂ (abcr), Et₃SiH (abcr), PMHS (Alfa Aesar), Pentafluorpyridin (abcr) und Octafluortoluol (abcr) wurden kommerziell erworben, über Calciumhydrid destilliert und unter Argon aufbewahrt. LiAlH₄ (Sigma Aldrich) wurde kommerziell erworben, in Diethylether umkristallisiert und in der Glovebox gelagert. Hexafluorpropen wurde unentgeltlich von der Firma Solvay Fluor zur Verfügung gestellt. HAlMe₂⁶⁰, HAl(CH₂SiMe₃)₂⁶¹, Me₃N·GaH₃⁶², Cp*₂Sm(THF)₂^{33b}, Cp*₂Yb(THF)₂^{33b} und Cp'₂CeF²² wurden nach der entsprechenden Literatur synthetisiert. [Cp₂YbF(THF)]₂ wurde nach der Methode von Xie *et al.*⁶³ synthetisiert, aber anstatt

Me₃NHF wurde Olah's Reagenz (Pyridin·HF, ca. 70 % HF, Sigma Aldrich) zum Fluorieren verwendet.

6.1.3 Messtechnik, Strukturbestimmung

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL ECS und ECZ 400 Multikern-NMR-Spektrometer gemessen (399,65; 376,00 MHz). Die chemischen Verschiebungen der ¹⁹F-NMR-Messungen sind auf CFCl₃ referenziert (externer Standard) und die der ¹H-NMR-Messungen beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel (interner Standard). Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm Mestrenova der Firma Mestrelab Research verwendet.

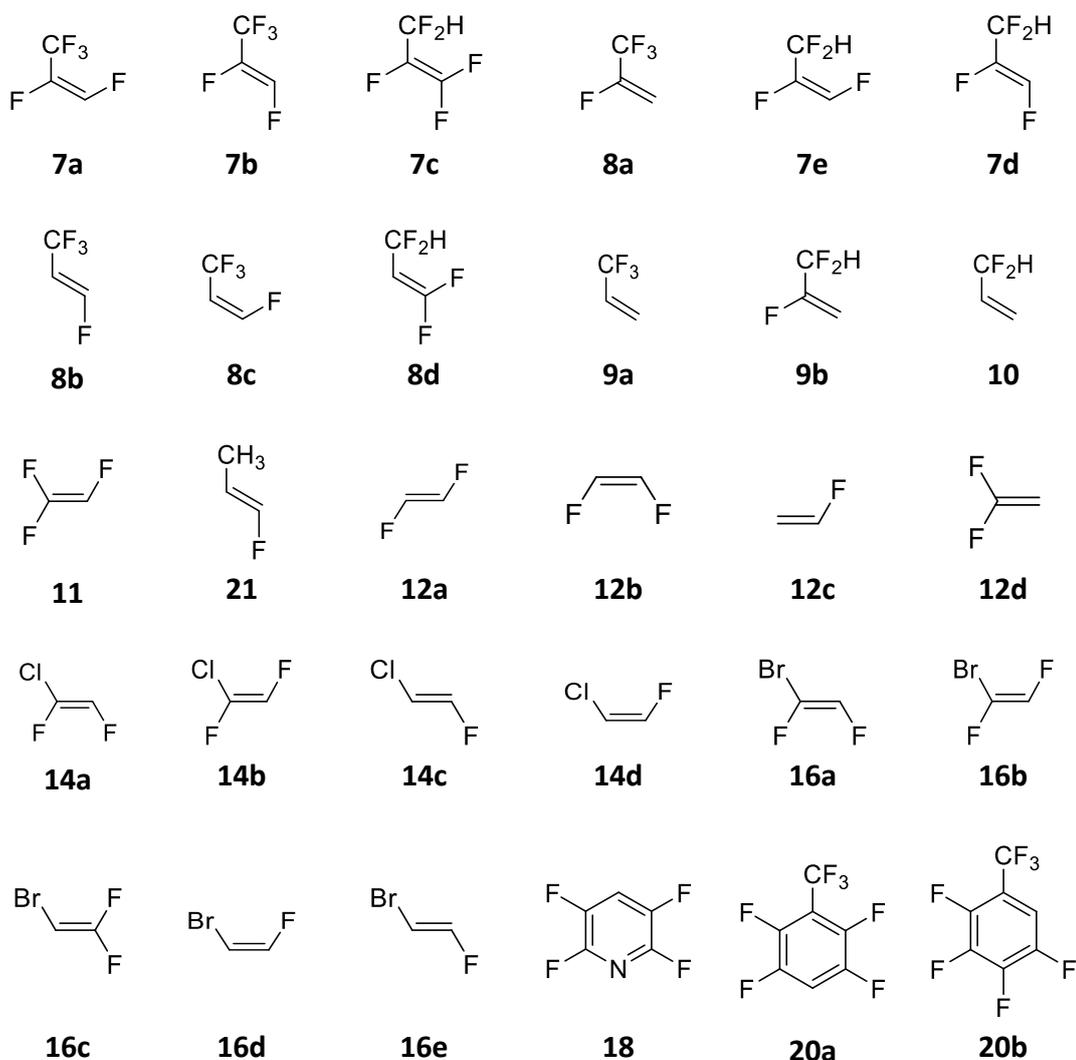
6.2 Katalytische Hydrodefluorierung mit Seltenerdmetallkomplexen

6.2.1 Allgemeine Vorschrift

Die genauen Reaktionsbedingungen und Substrate sind in den Tabellen 5.1-5.9 aufgelistet. In einer Glovebox wird in einen Einhalskolben mit J. Young-Ventil einer der Präkatalysatoren Cp*₂Sm(THF)₂ (**1a**), Cp*₂Yb(THF)₂ (**1b**), [Cp₂YbF(THF)]₂ (**1c**) oder Cp*₂CeF (**1d**), eine der Hydridquellen BH₃·THF (**3a**), Pinacolboran (**3b**), BH₃·SMe₂ (**3c**), DIBAL (**4a**) oder LiAlH₄ (**4b**) und das Lösungsmittel (2 ml) vorgelegt. Anschließend wird bei flüssigen Substraten mit einer Spritze 1 mmol (1 Äquiv.) des Substrats hinzugegeben und die Reaktionslösung entgast. Gasförmige Substrate (1 mmol, 1 Äquiv.) werden auf die vorher entgaste Reaktionslösung kondensiert. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen werden angewendet. Die Reaktionslösung wird anschließend durch fraktionierende Kondensation unter Hochvakuum in eine Kühlfalle bei -80 °C kondensiert (bei flüssigen Substraten) oder in zwei Kühlfallen bei -80 °C und -196 °C kondensiert (bei gasförmigen Substraten) zur Auftrennung des Reaktionsgemisches. Bei flüssigen Substraten wird eine bestimmte Menge Fluorbenzol zu dem Inhalt der Kühlfalle gegeben und ein Teil dieser Mischung in ein NMR-Rohr mit C₆D₆ überführt. Bei gasförmigen Substraten wird der

Inhalt der zweiten Kühlfalle in ein NMR-Rohr mit einer Standardlösung von C_6D_6 und Fluorbenzol kondensiert.

Der Umsatz der Substrate wird anhand der NMR-Spektren durch Integration der Produktsignale im Verhältnis zum internen Standard (Fluorbenzol) ermittelt. Die Produkte werden anhand ihrer chemischen Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert mit Hilfe von Literaturdaten für **7a-b**⁶⁴, **7c**^{18a}, **7d-e**⁶⁵, **8a-c**⁶⁶, **8d**^{18a}, **9b**⁶⁷, **12a-c**⁶⁸, **18**⁶⁹, **20a**^{19c}, **20b**⁷⁰, **14a-d**⁷¹, **16a-c**⁷², **16c-e**⁷³ oder durch den Vergleich mit authentischen Proben (**11**, **9a**, **12d**).



6.2.2 Katalytische Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen (6)

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen, Umsatz, *E/Z*-Verhältnis und TON für die HDF von **6** mit den Boranen **3a-c** und den Präkatalysatoren **1a-c** in Diglyme (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	[mol%]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkte [%]				<i>E/Z</i>	Umsatz [%]	TON
						7a	7b	8a	7c			
3a	1.1	-	-	25	17	0.3	1.5	-	-	0.2	1.8	-
3b	4.0	-	-	25	17	-	-	-	-	-	-	-
3c	3.5	-	-	25	17	-	-	-	-	-	-	-
3a ^[a]	1.1	1a	5.1	25	16	0.5	2.1	-	-	0.2	2.6	0.5
3a	1.1	1a	5.0	25	16	9.7	10.6	1.8	1.7	0.9	23.8	5.2
3b ^[a]	1.1	1a	5.0	25	1.2	0.4	-	-	-	3.3	1.5	0.3
3b	1.1	1a	5.1	25	20	0.3	0.2	-	-	1.4	0.6	0.1
3b	1.3	1a	3.6	80	21	1.5	1.4	-	-	1.1	3.0	0.8
3c ^[a]	1.1	1a	5.1	25	20	0.1	0.5	-	-	0.2	0.6	0.1
3c	1.1	1a	5.1	25	20	3.9	4.8	-	0.4	0.8	9.1	1.8
3c	1.2	1a	4.9	80	17	1.7	2.9	0.7	-	0.6	5.2	1.2
3a	1.1	1b	5.0	25	21	3.4	4.9	0.3	0.9	0.7	9.5	2.0
3a	1.0	1c	4.5	25	20	5.8	7.5	1.8	1.1	0.8	16.1	4.0

^[a] Reaktionen in Toluol durchgeführt.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen besonders für die Reaktionen mit **3c** Spuren von nicht identifizierten Verbindungen. Die breiten Signale gehören möglicherweise zu leicht flüchtigen Bor-Fluorid-Verbindungen.

Tabelle 5.2: Reaktionsbedingungen, Umsatz, *E/Z*-Verhältnis und TON für die HDF von **6** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und den Präkatalysatoren **1a-d** in Toluol (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	[mol%]	Zeit [h]	Produkte [%]						<i>E/Z</i>	Umsatz [%]	TON
					7a	7b	8a	7c	7d	7e			
4a	1.1	-	-	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.0	-	-	23	0.7	0.5	-	0.3	-	-	1.4	1.5	-
4a	1.0	1a	3.9	18	65.9	30.3	0.2	0.6	1.5	1.2	2.2	99.6	26.5
4a	0.9	1a	0.8	24	3.2	1.7	-	0.2	-	-	1.9	5.1	6.8
4b	1.0	1a	4.1	20	50.5	42.5	4.0	-	1.5	1.5	1.2	100	26.2
4b	1.1	1a	0.9	22	32.5	22.4	-	2.9	0.4	0.2	1.5	58.4	64.5
4a	1.1	1b	5.0	17	37.3	25.6	0.1	0.8	1.0	0.9	1.5	65.6	13.6
4b	0.9	1b	4.0	18	36.1	17.3	*	2.8	0.6	0.3	2.1	57.2	14.7
4a	1.2	1c	5.0	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.1	1c	5.1	16	2.4	1.0	-	0.2	-	-	2.4	3.7	0.7
4a	1.1	1d	4.8	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.1	1d	5.1	18	16.3	6.0	-	0.3	-	-	2.7	22.6	4.4

* in Spuren < 0.1 %.

Tabelle 5.3: Reaktionsbedingungen und Umsatz für die HDF von **6** mit **4a** und in Diglyme.

DIBAL [Äq.]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkte [%]							Umsatz [%]
			7a	7b	8a	7d	7e	9a	9b	
3.1	25	18	35.1	8.5	53.0	0.1	2.9	0.4	-	100
9.2	25	19	8.5	0.5	85.2	0.7	3.8	0.5	0.8	100
18.8	25	19	0.7	-	94.5	-	3.0	1.1	0.7	100
9.7	25	0.25	55.9	23.2	15.1	1.2	4.6	-	-	99.97
9.7	50	0.25	58.7	25.6	11.0	0.6	3.7	-	-	99.66
9.0	100	0.25	57.8	25.4	11.9	0.9	3.9	0.1	-	99.86
9.6	50	1	54.2	20.4	20.7	0.8	3.8	-	-	100
9.0	25	6	12.9	1.4	81.6	0.4	3.3	0.4	-	100
9.3 ^[a]	25	16	14.9	2.1	82.5	-	0.5	-	-	100

^[a] 10 mmol von **6** eingesetzt.

6.2.3 Katalytische Hydrodefluorierung von 1,1,2,3,3-Pentafluorpropen (**7f**)

Tabelle 5.4: Reaktionsbedingungen, Umsatz, *E/Z*-Verhältnis und TON für die HDF von **7f** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	[mol%]	Zeit [h]	Produkte [%]						<i>E/Z</i>	Umsatz [%]	TON
					8b	8c	8d	9a	10	21			
4a	1.3	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.1	-	-	19	0.7	0.2	0.3	-	-	-	3.8	1.2	-
4a	1.3	1a	5.2	17	19.1	1.3	0.2	*	-	-	14.3	20.6	4.0
4b	1.2	1a	4.6	16	86.5	6.4	-	5.1	1.8	0.2	13.6	100	23.9

* in Spuren < 0.1 %.

6.2.4 Katalytische Hydrodefluorierung von Trifluorethen (**11**)

Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen, Umsatz und TON für die HDF von **11** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	[mol%]	Zeit [h]	Produkte [%]				Umsatz [%]	TON
					12a	12b	12c	12d		
4a	1.1	-	-	18	-	-	-	-	-	-
4b	0.9	-	-	66	-	-	-	-	-	-
4a	1.0	1a	4.2	69	-	-	-	-	-	-
4b	0.8	1a	3.4	66	0.8	0.1	0.1	0.1	1.1	0.3

6.2.5 Katalytische Hydrodefluorierung von Chlortrifluorethen (13)

Tabelle 5.6: Reaktionsbedingungen, Umsatz, *E/Z*-Verhältnis und TON für die HDF von **13** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	1a [mol%]	Zeit [h]	Products [%]						<i>E/Z</i>	Umsatz [%]	TON	
				14a	14b	14c	14d	12a	12b				12c
4a ^[a]	1.1	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.1	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4a	1.1	4.1	17	2.8	2.5	0.5	-	-	0.1	-	1.1	5.9	1.6
4b	1.0	4.2	16	35.0	43.1	3.8	8.6	1.9	6.5	1.1	0.8	100	29.6

^[a] Reaktion bei 100 °C durchgeführt.

6.2.6 Katalytische Hydrodefluorierung von Bromtrifluorethen (15)

Tabelle 5.7: Reaktionsbedingungen, Umsatz, *E/Z*-Verhältnis und TON für die HDF von **15** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	1a [mol%]	Zeit [h]	Produkte [%]								<i>E/Z</i>	Umsatz [%]	TON
				16a	16b	16e	11	12a	12b	12c	12d			
4a ^[a]	1.2	-	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	1.0	-	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4a ^[b]	0.7	3.2	16	11.0	6.0	1.7	0.7	2.5	1.0	1.0	0.2	1.8	24.3	9.9
4b ^[b,c]	1.0	4.2	15	28.3	24.3	4.4	2.7	3.0	4.7	1.0	0.2	1.2	73.4	22.0

^[a] Reaktion bei 100 °C durchgeführt %; ^[b] **16c** in Spuren < 0.1 % beobachtet und andere nicht identifizierte Produkte; ^[c] 4.4 % Umsatz zu **16d**

6.2.7 Katalytische Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin (17)

Tabelle 5.8: Reaktionsbedingungen, Umsatz und TON für die HDF von **17** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	mol%	Zeit [h]	Produkt [%]	Umsatz [%]	TON
					18		
4a	1.1	-	-	16	1.0	1.0	-
4b	1.0	-	-	22	3.4	3.4	-
4a	1.3	1a	4.3	23	26.1	26.1	6.0
4b	1.1	1a	3.3	23	53.8	53.8	16.6

6.2.8 Katalytische Hydrodefluorierung von Octafluortoluol (19)

Tabelle 5.9: Reaktionsbedingungen, Umsatz und TON für die HDF von **19** mit den Aluminiumhydriden **4a-b** und dem Präkatalysator **1a** in Toluol bei RT (HQ = Hydridquelle).

HQ	HQ [Äq.]	Präkat.	mol%	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkte [%]		Umsatz [%]	TON
						20a	20b		
4a	1.2	-	-	100	18	-	-	-	-
4b	1.0	-	-	25	16	-	0.6	0.6	-
4a	1.2	1a	4.4	25	22	1.5	0.6	2.1	0.5
4b	1.1	1a	4.3	25	22	13.9	0.7	14.6	3.4

7. Abkürzungen

A/E	Additions-/Eliminierungsmechanismus
Abb.	Abbildung
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bu	Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	η^5 -1,2,4- <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
Diglyme	Diethylglycoldimethylether
DME	1,2-Dimethoxyethan
EN	Elektronegativität
Hal	Halogen
HBpin	Pinacolboran
HDF	Hydrodefluorierung
HM	Hydrometallierung
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HQ	Hydridquelle
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
Me	Methyl
Me ₂ Im	1,3-Bismethyl-4,5-dihydrogen-imidazol-2-yliden
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben

NMC	<i>N</i> -methylcaprolactam
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PMHS	Poly(methylhydrosilan)
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SBM	σ -Bindungsmetathese
SEM	Seltenerdmetalle
S _N Ar	nukleophile aromatische Substitution
S _N V	nukleophile vinylische Substitution
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number

8. Literatur

- [1] a) D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308-319; b) B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 3-11; c) Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Aceña, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422-518.
- [2] Y.-R. Luo, in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [3] a) P. Kirsch, in *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**; b) T. Hiyama, H. Yamamoto, in *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**, pp. 137-182; c) D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1071-1081; d) Y. Zhu, J. Han, J. Wang, N. Shibata, M. Sodeoka, V. A. Soloshonok, J. A. S. Coelho, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2018**; e) A. Harsanyi, G. Sandford, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2081-2086; f) C. N. Neumann, T. Ritter, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2822-2833; g) I. Ojima, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *198*, 10-23; h) V. P. Reddy, A. Vadapalli, E. Sinn, N. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 43-50; i) D. O'Hagan, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3689-3699.
- [4] K. P. Shine, W. T. Sturges, *Science* **2007**, *315*, 1804-1805.
- [5] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470-477.
- [6] a) T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214-8264; b) T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8372-8423; c) T. Furuya, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1804-1821; d) C. Hollingworth, V. Gouverneur, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2929-2942.
- [7] a) M. Klahn, U. Rosenthal, *Organometallics* **2012**, *31*, 1235-1244; b) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348; c) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183; d) J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145-154; e) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
- [8] a) T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 931-972; b) M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3328-3348.
- [9] W. Heitz, A. Knebelkamp, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, *12*, 69-75.
- [10] T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, *11*, 1771-1774.
- [11] M. Ohashi, T. Kambara, T. Hatanaka, H. Saijo, R. Doi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3256-3259.
- [12] a) R. P. Hughes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4591-4606; b) U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184-189; c) W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991-3995; d) J. Kruger, C. Ehm, D. Lentz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16789-16798; e) J. Krüger, J. Leppkes, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 3062-3071.
- [13] a) T. Braun, F. Wehmeier, K. Altenhöner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5321-5324; b) T. Braun, M. Ahijado Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi, S. Hinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1818-1822.
- [14] T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820-3825.

- [15] O. Ekkert, S. D. A. Strudley, A. Rozenfeld, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2014**, *33*, 7027-7030.
- [16] 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.
- [17] S. Yow, S. J. Gates, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12559-12563.
- [18] a) M. F. Kühnel, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2933-2936; b) M. F. Kühnel, P. Holstein, M. Kliche, J. Krüger, S. Matthies, D. Nitsch, J. Schutt, M. Sparenberg, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10701-10714.
- [19] a) B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 3170-3177; b) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973-10979; c) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132-140.
- [20] E. Clot, C. Mégret, B. M. Kraft, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5647-5653.
- [21] L. A. Watson, D. V. Yandulov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 603-611.
- [22] L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 279-292.
- [23] C. Ehm, J. Krüger, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9305-9310.
- [24] a) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559-8560; b) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8681-8689; c) R. D. Rieth, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2839-2847; d) B. M. Kraft, E. Clot, O. Eisenstein, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1122-1132; e) E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7781-7795.
- [25] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [26] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54-61.
- [27] H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 474-493.
- [28] a) M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209-2220; b) J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410; c) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22; d) R. Taube, H. Windisch, H. Weißenborn, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 229-236; e) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4845-4856; f) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406-9407.
- [29] a) M. Konkol, M. Kondracka, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2008**, *27*, 3774-3784; b) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 70-82; c) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Mühle, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 181-190; d) P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157-7168; e) G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347-6351.
- [30] a) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2186; b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026; c) P. Ji, T. Sawano, Z. Lin, A. Urban, D. Boures, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14860-14863.

- [31] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, J. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1095-1098.
- [32] G. B. Deacon, A. J. Koplick, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 121-141.
- [33] a) C. J. Burns, R. A. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 136-137; b) P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999-2009.
- [34] R. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [35] P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 4792-4795.
- [36] a) M. Konkol, T. P. Spaniol, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2007**, 4095-4102; b) L. Luconi, D. M. Lyubov, C. Bianchini, A. Rossin, C. Faggi, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, G. Giambastiani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *4*, 608-620; c) G. G. Skvortsov, A. O. Tolpyguin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *11*, 1655-1662.
- [37] a) C. Schädle, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *19*, 3302-3306; b) C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2015**, *34*, 2667-2675; c) C. Schädle, A. Fischbach, E. Herdtweck, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16334-16341.
- [38] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359-361; b) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674-8675; c) R. J. Young, V. V. Grushin, *Organometallics* **1999**, *18*, 294-296; d) H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, *18*, 2285-2287; e) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317; f) H. L. Buckley, T. Wang, O. Tran, J. A. Love, *Organometallics* **2009**, *28*, 2356-2359; g) A. A. Peterson, K. McNeill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4938-4940; h) D. Noveski, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2003**, 4075-4083.
- [39] a) J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliy, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Science* **2011**, *332*, 1545-1548; b) Z. Mo, Q. Zhang, L. Deng, *Organometallics* **2012**, *31*, 6518-6521.
- [40] a) J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5646-5647; b) J. Terao, H. Watabe, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3656-3657.
- [41] a) K. Fuchibe, T. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1434-1435; b) K. Fuchibe, K. Mitomi, R. Suzuki, T. Akiyama, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 261-271.
- [42] V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852-2853.
- [43] a) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188-1190; b) C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946-4953.
- [44] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27-30.
- [45] a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000; b) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252-12262; c) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216-5218.
- [46] a) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682; b) M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5436-5440; c) T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1578-1587.

- [47] a) K. C. Nicolaou, R. E. Dolle, A. Chucholowski, J. L. Randall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1153-1154; b) M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900-8903; c) J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 855-857; d) W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11203-11212; e) H. J. Brabander, W. B. Wright, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 4053-4055; f) N. W. Gilman, L. H. Sternbach, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 465a-465a; g) J.-J. Wu, J.-H. Cheng, J. Zhang, L. Shen, X.-H. Qian, S. Cao, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 285-288; h) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788-5791.
- [48] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [49] K. Kikushima, M. Grellier, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16191-16196.
- [50] a) A. D. Jaeger, D. Lentz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, DOI: 10.1002/zaac.201800044; b) A. D. Jaeger, Masterarbeit, Freie Universität Berlin **2012**.
- [51] A. D. Jaeger, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6769-6777.
- [52] A. D. Jaeger, R. Walter, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Asian J.* **2018**, DOI: 10.1002/asia.201801030.
- [53] S. Heidi, H. Andreas, J. A. D., L. Dieter, R. Udo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, DOI: 10.1002/ejic.201800589.
- [54] a) B. Gschrey, W. Schwarz, C. Elsner, R. Engelhardt, *Greenhouse Gas Measurement and Management* **2011**, *1*, 85-92; b) G. J. M. Velders, D. W. Fahey, J. S. Daniel, M. McFarland, S. O. Andersen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 10949-10954.
- [55] a) G. Raabe, E. J. Maginn, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 10133-10142; b) S. Daviran, A. Kasaeian, S. Golzari, O. Mahian, S. Nasirivatan, S. Wongwises, *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *110*, 1091-1100; c) Z. Wang, Y. Wang, J. Li, S. Henne, B. Zhang, J. Hu, J. Zhang, *Environmental Science & Technology* **2018**, *52*, 2819-2826.
- [56] Honeywell International Inc., *Process for Manufacture of Fluorinated Olefins*, Erfinder: G. R. C. Michael Van der Puy, Peter H. Scheidle, Kevin D. Hrich, Haiyou Wang, Hsueh Sung Tung, **2009**, US 7,560,602 B2.
- [57] Honeywell International Inc., *Processes for Synthesis of Fluorinated Olefins*, Erfinder: B. A. L. Sudip Mukhopadhyay, Cheryl L. Cantlon, Robert C. Johnson, **2009**, WO 2009/052064 A2.
- [58] Honeywell International Inc., *Process for the Manufacture of Fluorinated Olefins*, Erfinder: H. S. T. Haiyou Wang, **2015**, US 8,940,948 B2.
- [59] E. I. Du Pont de Nemours and Company, *Process to Manufacture 2,3,3,3-Tetrafluoropropene*, Erfinder: A. C. S. Velliyur N. M. Rao, Mario J. Nappa, **2008**, WO 2008/030440 A2.
- [60] S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling, M. W. Day, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1805-1813.
- [61] O. T. Beachley, C. Tessier-Youngs, *Organometallics* **1983**, *2*, 796-801.

- [62] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1036-1039.
- [63] Z. Xie, K. Chui, Q. Yang, T. C. W. Mak, J. Sun, *Organometallics* **1998**, *17*, 3937-3944.
- [64] H. Koroniak, K. W. Palmer, W. R. Dolbier, H.-Q. Zhang, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 748-751.
- [65] A. Foris, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 534-555.
- [66] R. N. Haszeldine, D. W. Keen, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 414-421.
- [67] Y. L. Yagupolskii, N. V. Pavlenko, S. V. Shelyazhenko, A. A. Filatov, M. M. Kremlev, A. I. Mushta, I. I. Gerus, S. Peng, V. A. Petrov, M. Nappa, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 134-141.
- [68] J. W. Emsley, L. Phillips, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1971**, *7*, 1-520.
- [69] J. Lee, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 582-594.
- [70] J. Bailey, R. G. Plevey, J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *37*, 1-14.
- [71] H. J. Osten, C. J. Jameson, N. C. Craig, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5434-5441.
- [72] A. Demiel, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2121-2126.
- [73] A. Baldan, A. Tassan, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1447-1453.