

Preliminary communication

Eisen- und Ruthenium-Komplexe mit 1,1-Difluorethen *

Wilhelm Keim * und Wolfgang Fischer

*Institut für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen, Worringer Weg 2,
 W-5100 Aachen (Deutschland)*

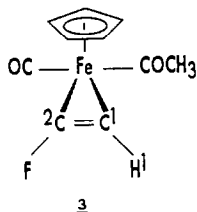
(Eingegangen den 17. April 1991)

Abstract

1,1-Difluorethylene reacts with $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (1) and $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (2) yielding the two new complexes $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{CFCH}$ (3) and $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (4). The formation of 3 and 4 underlines the ease of HF elimination of fluoroolefines in the presence of transition metal complexes.

In der Literatur sind—im Gegensatz zu Tetrafluorethen—nur wenige Beispiele von 1,1-Difluorethen-Komplexen bekannt [1]. Auf der Suche nach Übergangsmetallkatalysatoren für C–C-Verknüpfungen von Fluorolefinen [2] richtete sich unser Interesse auf das industriell genutzte 1,1-Difluorethen.

Der Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (1) reagiert bei 105°C mit 1,1-Difluorethen zu einem neuen Komplex, dessen spektroskopische Daten im Einklang mit der Struktur 3 stehen



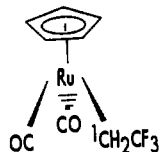
Im IR-Spektrum sind die Acetylgruppe an der Carbonylbande bei 1530 cm^{-1} und das endständige Carbonyl an der Absorption bei 1967 cm^{-1} erkennbar. Im NMR-Spektrum ergeben sich folgende Daten: Das Signal des Protons H^1 erscheint im ^1H -NMR Spektrum als Dublett bei 6,14 ppm. Die Kopplungskonstante von 12 Hz ist auch im protonengekoppelten ^{19}F -NMR Spektrum zu finden. Die chemische Verschiebung des Fluors im ^{19}F -NMR Spektrum (+ 20,5 ppm) ist außergewöhnlich. Solche Verschiebungen der ^{19}F -NMR Resonanz sind auch bei Fluormethylidin-Komplexen beobachtet worden. Als Erklärung wird der Einfluß des Metallgerüsts auf die CF-Bindung diskutiert [3]. Im protonenentkoppelten Spektrum vereinfacht

* Herrn Prof. Piero Pino anlässlich des Jahrestages seines Todes gewidmet.

sich das Dublett zu einem Singulett. Eine weitere Bestätigung der CHCF-Gruppe in **3** ergibt sich aus dem ^{13}C -NMR Spektrum. Das Signal des C^1 -Atoms erscheint im protonengekoppelten Spektrum als Dublett eines Dubletts, das sich im protonenkoppelten Spektrum zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 11,6 Hz vereinfacht. Das Signal des C^2 -Atoms wird im protonenkoppelten Spektrum durch das Fluor zu einem Dublett mit der Kopplungskonstanten von 383 Hz aufgespalten. Diese Daten belegen, daß eine CHCF-Gruppe in **3** vorliegt. Ein mehrkerniger Cluster ist aufgrund der MS-Untersuchungen (siehe experimenteller Teil) auszuschließen.

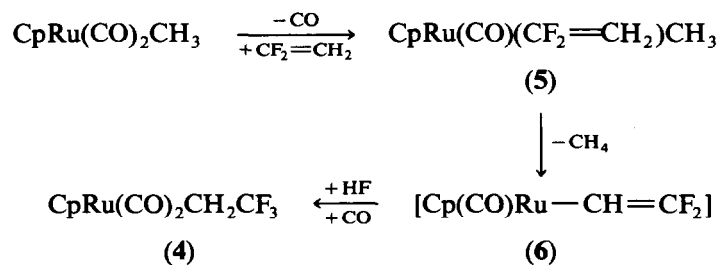
Die Bildung von **3** kann wie folgt erklärt werden: Durch CO-Insertion entsteht aus **1** ein Fe-COCH₃-Acetylkomplex. In die freigewordene Koordinationsstelle koordiniert 1,1-Difluorethen. HF-Abspaltung führt zu **3**, wobei das freiwerdende HF sich an überschüssiges 1,1-Difluorethen addiert. Tatsächlich kann gaschromatographisch Trifluorethan nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von CpRu(CO)₂CH₃ (**2**) mit 1,1-Difluorethen bei 180 °C ergibt den Komplex **4**, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **4** zugeordnet wird.



Im IR-Spektrum sind die zwei Carbonylgruppen an den Absorptionen bei 1965 cm^{-1} und 2012 cm^{-1} zu erkennen. Aus dem protonengekoppelten ^{19}F -NMR Spektrum und dem ^1H -NMR Spektrum geht hervor, daß die CF₃-Gruppe an eine CH₂-Gruppe gebunden ist. Die chemische Verschiebung von -7,4 ppm des Signals des C^1 -Atoms im ^{13}C -NMR Spektrum zeigt, daß die CH₂CF₃-Gruppe direkt am Metall gebunden ist.

Für die Bildung von Komplex **4** wird die folgende Reaktionsfolge vorgeschlagen:



Kohlenmonoxid dissoziation und 1,1-Difluorethen-Addition ergeben dem Komplex **5**, aus dem CH₄ abgespalten wird unter Ausbildung von **6**. CO-Koordination und HF-Anlagerung an die Ru-CH=CF₂-Einheit ergeben den Komplex **4**.

Die Bildung von **3** und **4** belegt, daß Fluorolefine sich grundlegend anders verhalten als ihre Kohlenwasserstoff-Analoga. Dies zeigt sich auch daran, daß bisher nur zwei Beispiele übergangsmetallkatalysierter Oligomerisierungen von Fluorolefinen beschrieben wurden [2]. Fluorolefine spalten in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen sehr leicht HF ab. Letzteres kann mit den

Übergangsmetallkomplexen unter Ausbildung "katalytisch-toter" Metallfluoride abreagieren oder sich an die Fluorolefine selbst anlagern. Überraschenderweise wird die HF-Abspaltung in Hydroformylierungen von Fluorolefinen nicht beobachtet, denn Fluorolefine können in guten Ausbeuten hydroformyliert werden [4,5].

Mechanistisch erinnert die Bildung der Komplexe **3** und **4** an den von Dickson beschriebenen ungewöhnlichen H-Transfer von einem Olefin zu einem Fluorolefin [6].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in Stahlautoklaven durchgeführt. IR-Spektren: Perkin Elmer 782; Massenspektren: Varian MAT 112 S; $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren: Bruker 200 MHz FT; $^{19}\text{F-NMR}$: Bruker WAP 80 SY.

*Darstellung von $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{CHCF})$ (**3**).* In einem Stahlautoklaven werden 0,5 g $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ **1** in 5 ml Toluol gelöst. Nach dem Aufpressen von 15 bar 1,1-Difluorethen wird der Autoklav in ein auf 105°C vorgeheiztes Ölbad gesetzt und 17 Stunden gerührt. Anschließend wird der Autoklav entspannt und die tiefrote Lösung in ein Schlenkrohr überführt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das Produktgemisch über 5 cm SiO_2 chromatographiert. Eine gelbe Bande, die Edukt enthält, wird mit n-Hexan eluiert. **3** wird als rote Bande mit Methylenchlorid eluiert. Es ist auch möglich, die Lösung über bas. Al_2O_3 (Aldrich, aktiviert, Brockmann I, standard grade) mit Methylenchlorid (rote Bande) und Methanol (braune Bande) zu chromatographieren. Das Produkt ist in der ersten Bande. Hierbei erfolgt jedoch keine quantitative Abtrennung vom Edukt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **3** als dunkelrotes Öl in Ausbeuten $> 50\%$. Letzteres zersetzt sich nach Stunden bei 25°C . MS (Massenzahlen bezogen auf ^{56}Fe): m/z 236 (M^+), 208 ($M^+ - \text{CO}$), 140 (CpFeF^+), 121 (CpFe^+), 43 (COCH_3^+) und weitere kleinere Fragmente; IR (KBr): 2009 (w), 1967 (vs) und 1530 cm^{-1} (m) (CO); $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm, (Benzol- d_6 , TMS): 1.74 (CH_3), 4.37 (Cp), 6.14 (CH, $^3J(\text{HF}) = 12$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$, δ (ppm), (Benzol- d_6 , CFCl_3 ext.): 20.5 ($^3J(\text{FH}) = 12$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), (CDCl_3 , TMS ext.): 25.2 (CH_3 , $^2J(\text{CH}) = 130.0$ Hz), 82.1 (Cp, $^2J(\text{CH}) = 177.3$ Hz), 120.4 (CH, $^2J(\text{CH}) = 159.9$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 11.6$ Hz), 175.4 (CF, $^2J(\text{CF}) = 383$ Hz), 212.3 (CO, $^2J(\text{CF}) = 21$ Hz), 215.4 (CO), 216.3 (CO).

*Darstellung von $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (**4**).* 200 mg $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ **2** werden in 5 ml Toluol gelöst und die gelbe Lösung in einen Stahlautoklaven gegeben. Nach dem Aufpressen von 15 bar 1,1-Difluorethen wird der Autoklav 6 Stunden auf 190°C erhitzt. Anschließend wird der Autoklav entspannt und die rote Reaktionslösung über 5 cm basisches Al_2O_3 (Aldrich, aktiviert, Brockmann I, standard grade) chromatographiert. Mit Methylenchlorid als Elutionsmittel erhält man eine gelbe Phase, die das Produkt enthält. In dieser Phase liegt als Nebenprodukt Cp_2Ru vor, das durch Auskristallisation in wenig Aceton bei -78°C abgetrennt werden kann. Der ölige Komplex **4** (Ausbeuten $> 50\%$) läßt sich bei $80^\circ\text{C}/1\text{ Pa}$ (10^{-5} bar) destillieren. MS: m/z 305 (M^+), 223 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$) 195 ($\text{CpRu}(\text{CO})^+$), 167 (CpRuH^+) und weitere kleine Fragmente. IR (kap.): 2012 (vs), 1965 cm^{-1} (vs) (CO); $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (Benzol- d_6 , TMS): 1.78 (CH_2 , $^3J(\text{HF}) = 14.9$ Hz), 4.46 (Cp, $J(\text{HH}) = 0.6$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$, δ (ppm), (Benzol- d_6 , CFCl_3): -53.1 ($^3J(\text{FH}) = 14.9$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), (Benzol- d_6 , TMS ext.): -7.4 (CH_2 , $^2J(\text{CF}) = 30.7$ Hz), 87.7 (Cp), 133.4 (CF_3 , $^1J(\text{CF}) = 274.2$ Hz).

Dank. Wir danken der Hoechst AG für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J. Ashley-Smith, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 3019; R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4621; R. Fields, G.L. Godwin und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1867; R.S. Dickson, G.D. Fallon und S.M. Jenkins, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 333; H. Hoberg und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) C27.
- 2 W. Keim, G.H. Raffeis und D. Kurth, *J. Fluorine Chem.*, 48 (1990) 329; W. Kaschube, W. Schröder, K.R. Pörschke, K. Angermund und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 399.
- 3 D. Lentz, J. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 115.
- 4 F. Rörscheid (Hoechst AG), D.O.S. 2,163,752 (1973); I. Ogima, K. Kato, M. Okabe und T. Fuchikami, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7714.
- 5 W. Fischer, Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- 6 R.S. Dickson, G.D. Fallon und S.M. Jenkins, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 333.