

Synthese seitenkettenfluorierter aromatischer Verbindungen und deren chemische Reaktivität

Alois Haas*, Martin Spitzer und Max Lieb

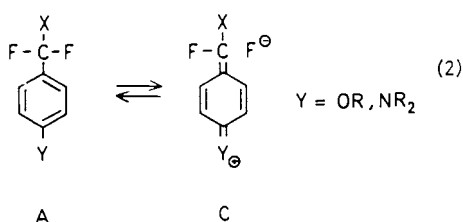
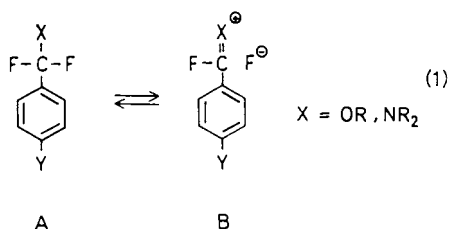
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 23. Dezember 1987 (veränderte Fassung am 15. April 1988)

Die Synthese zahlreicher Verbindungen des Typs p -Y-C₆H₄CF₂X (4–13) wird beschrieben und ihr chemisches Verhalten in Abhängigkeit vom Substituenten Y untersucht [Y = Donor- und Akzeptorsubstituenten NO₂, CF₃, Cl, H, C(CH₃)₃, OCH₃ und N(CH₃)₂ (a–g), X = -H, -Br, -SPh, -OPh, -N₃, -NCO, -NCS, -SCN, -NCSe oder -SeCN]. Analog sind die Pyridinderivate 15, 17 und 18 dargestellt und charakterisiert worden. Durch Korrelation der ¹⁹F-NMR-Daten dieser Verbindungen gegen die Hammettkonstante des Y-Substituenten kann die Beteiligung von C–F- π -Rückbindungen als Ursache für eine Tieffeld-Signalverschiebung abgeleitet werden.

Verbindungen des Typs 4-Y-C₆H₄CF₂X zeigen eine sehr unterschiedliche Stabilität. Während Substanzen der Formel -(CF₂-Ar-CF₂)_n - infolge thermischer und chemischer Beständigkeit zur Schutzimpregnierung von Papieren sowie Geweben dienen¹⁾, verwendet man α,α -Difluor-*N,N*-dimethylbenzylamin als Fluorierungsagens für Hydroxylgruppen²⁾.

Die Labilität der fluorierten Seitenkette vor allem für X = NR₂ bzw. OR erschwert die Zugänglichkeit zu Stoffen dieser Verbindungsklasse, so daß bisher nur wenige Beispiele bekannt geworden sind^{2,3)}. Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, leistet Stickstoff bzw. Sauerstoff in der Seitenkette eine Nachbargruppenunterstützung (Struktur B), die die Abspaltung eines Fluoratoms erleichtert und somit eine höhere Reaktivität dieser Verbindungen verursacht. Ferner ist von 4-substituierten (Trifluormethyl)benzolen bekannt, daß π -



Syntheses of New Aromatic Compounds with Fluorinated Side Chains and their Chemical Reactivity

The syntheses of a wide range of aromatic compounds of the type p -Y-C₆H₄CF₂X (4–13) are described, and the chemical behavior of these compounds as a function of substituent Y is investigated [Y = both electron-releasing and -withdrawing substituents such as NO₂, CF₃, Cl, H, C(CH₃)₃, OCH₃, and N(CH₃)₂ (a–g), X = -H, -Br, -SPh, -OPh, -N₃, -NCO, -NCS, -SCN, -NCSe, or -SeCN]. Analogously the pyridine derivatives 15, 17, and 18 were synthesized and characterized. From a correlation of the ¹⁹F-NMR data of these compounds with the Hammett constant of Y, participation of C–F π -back-donation is seen as the cause for an observed shift of the ¹⁹F signals to lower field.

Elektronendonatoren wie z. B. OH- bzw. NH₂-Gruppen deren Beständigkeit stark beeinflussen⁴⁾. Der am Ring gebundene Sauerstoff bzw. Stickstoff erleichtert hier über eine chinoid Wechselwirkung, wie aus (2) ersichtlich, die Abspaltung eines Fluoratoms und fördert so die Zersetzung dieser Verbindungen.

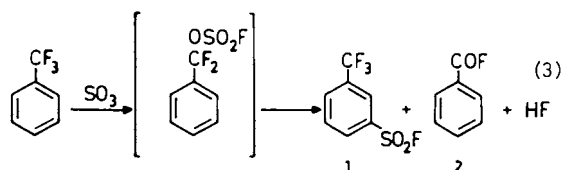
Ziel dieser Arbeit ist es, durch geeignete Wahl des Substituenten Y in 4-Position sowie schonender Reaktionsbedingungen neue seitenkettenfluorierte Aromaten herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen.

Zwei Synthesekonzepte werden verfolgt:

1. Ausgehend von (Trifluormethyl)benzol wird versucht, durch Insertion von Schwefeltrioxid in eine C–F-Bindung ein Fluorsulfonat zu erhalten, um anschließend diese gute Abgangsgruppe zu substituieren.

Diese Sequenz ist von German et al.⁵⁾ an Perfluortoluol erfolgreich angewendet worden. Bei Umsetzungen des Fluorsulfonats mit LiCl bzw. KI konnten α -Chlor- bzw. α -Iodheptafluortoluol isoliert werden.

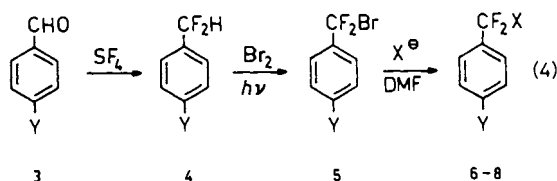
Überraschend wurde hier nicht [Difluor(fluorsulfonato)methyl]benzol, sondern bei einem PhCF₃/SO₃-Verhältnis von 4:1 49% 1-(Fluorsulfonyl)-3-(trifluormethyl)benzol (1) neben 70% Benzoylfluorid (2) (jeweils bezogen auf eingesetztes SO₃), nicht umgesetztem (Trifluormethyl)benzol und wenig polymerem Material isoliert. Bei einem Verhältnis von 1:1 kann lediglich Fluorsulfonsäure neben einer zunächst zähen, dann glasig unter Volumenausdehnung aushärtenden Masse erhalten werden.



Die Bildung von **1** und **2** kann unter der Annahme einer Insertion des SO_3 in eine C–F-Bindung verstanden werden, da der Benzolring für einen elektrophilen Angriff des Schwefeltrioxids zu stark deaktiviert ist. Das Produkt ist aber nicht stabil und reagiert mit überschüssigem (Trifluormethyl)benzol gemäß (3) zu **1** und **2**. Ein zweistufiger Mechanismus über den Zerfall von [Difluor(floursulfonato)methyl]benzol zu Säurefluorid und SO_2F_2 kann ausgeschlossen werden, da, wie ein Blindversuch zeigte, SO_2F_2 ebenfalls keine elektrophile aromatische Substitution an (Trifluormethyl)benzol eingeht.

Bei einem $\text{PhCF}_3/\text{SO}_3$ -Verhältnis von 1:1 ist kein überschüssiges (Trifluormethyl)benzol mehr anwesend, und das instabile Floursulfonat polymerisiert unter Abspaltung von Floursulfonsäure.

2. Fluorierung substituierter Benzaldehyde mit Schwefeltetrafluorid zu (Difluormethyl)benzolen; deren Umwandlung mit Brom in die entsprechenden (Bromdifluormethyl)benzole und anschließende nucleophile Bromsubstitution gemäß (4).



Y	NO_2	CF_3	Cl	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
3/4	a	b	c	d	e	f	g
5–8	a	b	c	d	e		

6: X = SC_6H_5 ; 7: X = OC_6H_5 ; 8: X = N_3

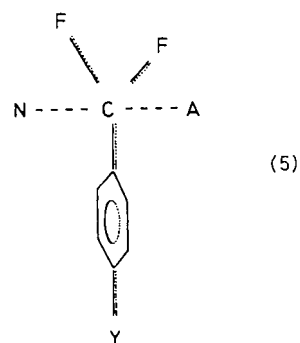
Diese Reaktionsfolge ist auch zur Darstellung von 1,4-Bis(bromdifluormethyl)benzol⁶⁾ und 1-(Bromdifluormethyl)-4-(trifluormethyl)benzol (**5b**)⁷⁾ angewandt worden.

Bei der Umsetzung von 4-substituierten Benzaldehyden (**3**) mit Schwefeltetrafluorid erhält man immer dann die entsprechenden (Difluormethyl)benzole (**4**) in guten Ausbeuten, wenn es sich bei den Substituenten in 4-Stellung nicht um π -Elektronendonatoren handelt. 1-(Difluormethyl)-4-(dimethylamino)benzol (**4g**) konnte erst durch Überführung der Aminofunktion in das Ammoniumfluorid und anschließende Fluorierung des Aldehyds isoliert werden. 1-(Difluormethyl)-4-methoxybenzol (**4f**) läßt sich nur unter HF-Ausschluß (Zugabe von KF) und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel synthetisieren. Beide Produkte sind in reiner Form sehr instabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Die einmal begonnene Zersetzung von **4f** (Violettäufhellung) setzt sich rasch fort. Offenbar beschleunigt das entstehende HF als F^- -Akzeptor den Zerfall. Die Darstellung des 1-(Difluormethyl)-4-hydroxybenzols gelingt trotz Variation der Reaktionsparameter nicht.

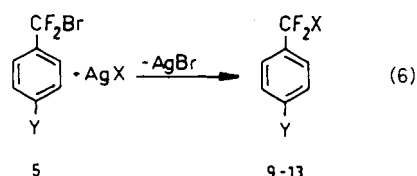
Mit **4a–e** standen somit fünf stabile (Difluormethyl)benzole zur Verfügung, die sich mit Brom trotz langer Reaktionszeiten in guten Ausbeuten in die entsprechenden

(Bromdifluormethyl)benzole (**5a–e**) überführen lassen. Mit starken Nucleophilen ist nun in DMF die selektive Substitution des Broms möglich. Bei ^{19}F -NMR-spektroskopischer Verfolgung des Reaktionsverlaufs kann eine abfallende Reaktivität mit fallender Nucleophilie des angreifenden Anions beobachtet werden. So reagiert Thiophenolat schneller zu **6a–e** als Phenolat zu **7a–e**, und letztere Reaktion ist deutlich schneller als die mit Azid-Ionen zu **8a–e**.

Die Grenzen dieser Reaktionsführung sind beim Thiocyanat erreicht. Hier kann auch durch leichtes Erwärmen der Reaktionslösung und Zugabe von 18-Krone-6 kein nennenswerter Umsatz beobachtet werden. Im Vergleich der (Bromdifluormethyl)benzol-Derivate untereinander ist die Reaktivität ausnahmslos bei **5a** am größten. Die Reihenfolge der anderen vier Derivate **5b–e** schwankt in Abhängigkeit vom angreifenden Nucleophil. Die unter diesen Reaktionsbedingungen große Reaktivität von **5a** kann darauf zurückgeführt werden, daß die im $\text{S}_\text{N}2$ -artigen Übergangszustand auftretende Ladungskonzentration hier am besten über den Ring bis hin zur Nitrogruppe gemäß (5) verteilt werden kann⁸⁾.



Schwach nucleophile Substituenten X lassen sich mit Hilfe geeigneter Silbersalze AgX einführen. Die Reaktionen wurden entweder in Dichlormethan oder ohne Lösungsmittel nach (6) durchgeführt.



X	Y = Cl	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
9 – NCO	c	d	e	12 : X = –NCS
10 – NCS	c	d	e	13 : X = –SeCN
11 – SCN	c	d	e	

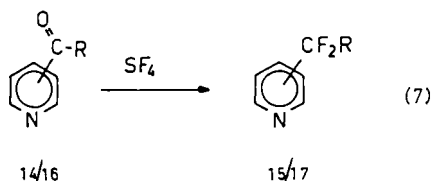
Dabei wird folgende Reaktivitätsskala beobachtet:



Der Austausch Br gegen entsprechendes X erfolgt umso leichter, je größer der Unterschied in der Bindungsstärke zwischen dem eingesetzten Ag–X und dem ausfallenden Ag–Br ist und je leichter das im Übergangszustand auftretende Kation gebildet werden kann.

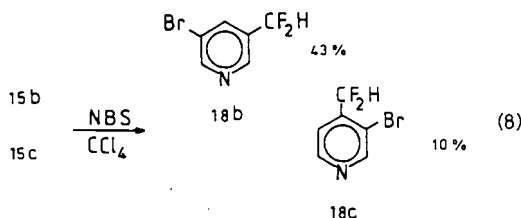
Ein kationischer Übergangszustand wird zum einen durch die Bildung der Parahalogene mit $Y = -SCN$ bzw. $-SeCN$ und $-NCS$ bzw. $-NCSe$ im Verhältnis 1:1 bei Reaktion mit $AgSCN$ und $AgSeCN$ und zum anderen durch die schnelle Substitution bei **5e** belegt. Bei diesem Derivat kann das Kation durch die elektronenschiebende $(CH_3)_3C$ -Gruppe stabilisiert werden. Andererseits ist die Bildung von 4-Trifluormethyl- und 4-Nitro-Derivaten auf diesem Wege nicht möglich. Ungeklärt bleibt die ausschließliche Bildung der Isocyanate **9c, d** und **e**.

Der Versuch, dieses Konzept auf Pyridinderivate zu übertragen zeigt, daß die drei isomeren (Difluormethyl)pyridine **15a–c** analog aus den entsprechenden Aldehyden **14a–c** und Schwefeltetrafluorid nach (7) gebildet werden können. Analog gelingt die Darstellung der drei isomeren (1,1-Difluorethyl)pyridine **17a–c** aus den Acetylpyridinen **16a–c** mit SF_4 nach (7). Die Derivate **15b** und **17b** werden in höheren Ausbeuten erhalten als die 2-substituierten Derivate **15a** und **17a**, während die 4-substituierten Verbindungen **15c** und **17c** am schlechtesten zugänglich sind.



R	2-	3-	4-Stellung
14, 15 H	a	b	c
16, 17 CH_3	a	b	c

Versuche, **15a–c** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in der Seitenkette nach (8) zu bromieren, führen aber bei **15b** und **c** zu Kernbromierung in 3-Stellung, während **15a** nicht reagiert.



Diskussion der NMR-Spektren

a) ^{13}C -NMR-Spektren

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von „gated decoupling“-Spektren, der ^{19}F - ^{13}C -Kopplungskonstanten, Intensitätsvergleichen und dem Vergleich mit den berechneten δ -Werten, die durch Addition der jeweiligen Substituenteneffekte erhalten werden. Die ermittelten Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Das Signal des die fluorierter Seitenkette tragenden Benzolkohlenstoffs wird mit zunehmender Donorstärke des Y -Substituenten zu hohem Feld verschoben. Das entspre-

chende Kohlenstoffatom der 4-Chlorderivate **4c–8c** besitzt dabei in allen Fällen eine Resonanzfrequenz bei höherem Feld als das des jeweiligen unsubstituierten Derivates **4d–8d**. Das Chlor zeigt damit als Benzolsubstituent stärkere Donor- als Akzeptoreigenschaften.

Ein gegenläufiger Trend wird bei den α -Kohlenstoffatomen gefunden. Hier wird mit steigender Donorstärke des Substituenten in *para*-Stellung ein Tieffeldshift beobachtet, wobei sich das Chlor als Akzeptorsubstituent einreihet.

Die $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstanten werden bei den (Difluormethyl)benzolen **4a–g** und bei den (Azidofluormethyl)benzolen **8a–e** mit steigender Donorstärke von Y kleiner ($\Delta J = 4$ Hz). Alle anderen Kopplungskonstanten zeigten keine Abhängigkeit von Y .

b) ^{19}F -NMR-Spektren

Die ^{19}F -chemische Verschiebung für eine definierte CF_2X -Gruppe schwankte bei Variation des 4-Substituenten nur wenig (maximal 6.4 ppm bei **3**). Dennoch kann bei guter Konstanz der Meßbedingungen (15 Volumenprozent Substanz in $CDCl_3$), wie aus Abb. 1 hervorgeht, gezeigt werden, daß bei den (Difluormethyl)benzolen genauso wie bei den (Bromfluormethyl)- und den [Difluor(phenylthio)methyl]-Derivaten eine lineare Abhängigkeit zwischen der ^{19}F -chemischen Verschiebung und der Hammettkonstante σ^+ des Y -Substituenten besteht.

Dahingegen bleibt die Signallage gemäß Tab. 2 bei den Phenoxy- und den Azidodifluormethylbenzolen annähernd konstant.

In der ^{13}C -NMR-Resonanz ist die chemische Verschiebung δ von der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms abhängig. Während sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffe im allgemeinen eine Resonanzfrequenz um 30 ppm (± 20 ppm) besitzen, absorbieren sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe um 130 ppm (± 20 ppm). Betrachtet man die in Tab. 3 aufgeführten seitenkettenfluorierten Toluolderivate, so findet man mit zunehmendem Fluorierungsgrad einen steigenden Tieffeldshift des α -Kohlenstoffs.

Zunehmende Bindungspolarisationen bewirken einen steigenden sp^2 -Charakter am α -Kohlenstoff, was als Ursache für den Tieffeldshift angesehen werden kann. Auch bei den hier dargestellten Verbindungen wird die ^{13}C -chemische Verschiebung des α -Substituenten mit steigender Elektro-negativität bzw. Gruppenelektro-negativität des X -Substituenten zu tiefem Feld verschoben. Voraussetzung hierfür ist, daß an die Seitenkette nur Atome etwa gleicher Größe gebunden sind, damit sterische Effekte ausgeschlossen werden können (s. Tab. 4).

Gut veranschaulichen läßt sich dieses Verhalten durch die Beteiligung von „double bond-no bond“-Resonanzmodellen. Roberts et al.⁹ hatten ein derartiges Valenzstrichmodell [(2), Struktur C] erstmals zur Beschreibung des ungewöhnlich großen Dipolmoments von 4-(Trifluormethyl)phenol in Richtung der Trifluormethylgruppe herangezogen. Mit Hilfe dieses Modells läßt sich auch der beobachtete Tieffeldshift in der ^{13}C -Resonanz des α -Kohlenstoffatoms bei konstanter CF_2X -Gruppe mit steigender Donorstärke des Y -Substi-

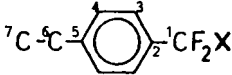
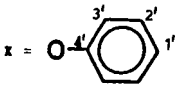
tuenten verstehen. Ein Donorsubstituent begünstigt die in Struktur C dargestellte chinoide Wechselwirkung und bewirkt damit ebenfalls einen erhöhten Doppelbindungscharakter des α -Kohlenstoffatoms.

Parallel zur ^{13}C -Resonanz der in Tab. 3 aufgeführten seitenkettenfluorierten Toluolderivate wird auch die ^{19}F -Re-

sonanz dieser Verbindungen mit steigendem Fluorgehalt zu tiefem Feld verschoben.

Das oben angeführte Resonanzmodell zeigt, daß mit Polarisierung der Kohlenstoff/Fluor- σ -Bindung auch verstärkt Kohlenstoff/Fluor- π -Rückbindungen partizipieren [siehe (1)].

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten [δ in ppm] und Kopplungskonstanten [$J(\text{C},\text{F})$ in Hz] der Verbindungen 4–11 und 15–18

	C-1 ^{A)}	C-2 ^{B)}	C-3 ^{C)}	C-4	C-5	C-6		C-1 ^{A)}	C-2 ^{B)}	C-3 ^{C)}	C-4	C-5	C-6
													
X = H							X = S^oCM						
10c^{F)}	126.2 (291)	140.1 (23)	126.8 (6)	123.9	149.3		126.2 (291)	131.3 (23)	126.9 (5)	129.6	139.1		
10d^{G)}	126.6 (291)	132.5 (23)	125.2 (5)	129.1	132.5		126.6 (291)	132.5 (23)	125.2 (5)	129.1	132.5		
10e^{G)}	126.6 (290)	129.5 (23)	124.9 (5)	125.9	156.0	34.9 (30.8) ^{D)}	126.6 (290)	129.5 (23)	124.9 (5)	125.9	156.0		34.9 (30.8) ^{D)}
X = N^oCS							X = O						
11d^{H)}	116.4 (252)	134.5 (31)	124.6 (4)	128.8	131.4		116.4 (252)	131.6 (31)	124.5 (4)	125.7	154.7	34.9 (31.1) ^{D)}	
11e^{I)}	116.4 (252)	131.6 (31)	124.5 (4)	125.7	154.7	34.9 (31.1) ^{D)}	116.4 (252)	131.6 (31)	124.5 (4)	125.7	154.7	34.9 (31.1) ^{D)}	
7a	121.0 (263)	139.6 (33)	127.0 (4)	123.8	149.4		121.0 (263)	139.6 (33)	127.0 (4)	123.8	149.4		
7b	121.5 (262)	137.3 (32)	126.3 (4)	125.6 (4) ^{C)}	133.0 (33) ^{B)}	123.7 (273) ^{A)}	121.5 (262)	137.3 (32)	126.3 (4)	125.6 (4) ^{C)}	133.0 (33) ^{B)}	123.7 (273) ^{A)}	
7c	121.9 (261)	132.5 (33)	127.2 (3)	128.8	137.1		121.9 (261)	132.5 (33)	127.2 (3)	128.8	137.1		
7d	122.2 (262)	133.8 (32)	125.5 (4)	128.4	130.8		122.2 (262)	133.8 (32)	125.5 (4)	128.4	130.8		
7e	122.4 (262)	131.0 (32)	125.4 n.b.	125.4	154.1	34.8 (31.2) ^{D)}	122.4 (262)	131.0 (32)	125.4 n.b.	125.4	154.1	34.8 (31.2) ^{D)}	
6a	126.6 (279)	142.3 (27)	126.7 (5)	123.5	149.0		126.6 (279)	142.3 (27)	126.7 (5)	123.5	149.0		
6b	126.9 (279)	139.5 (26)	126.0 (5)	125.4 (3) ^{C)}	132.6 (34) ^{B)}	123.6 (272) ^{A)}	126.9 (279)	139.5 (26)	126.0 (5)	125.4 (3) ^{C)}	132.6 (34) ^{B)}	123.6 (272) ^{A)}	
6c	127.2 (279)	134.5 (26)	126.9 (5)	128.6	136.7		127.2 (279)	134.5 (26)	126.9 (5)	128.6	136.7		
6d	127.6 (279)	135.9 (25)	125.3 (5)	128.3	129.8		127.6 (279)	135.9 (25)	125.3 (5)	128.3	129.8		
6e	127.7 (279)	133.0 (25)	125.1 (4)	125.3	153.9	34.8 (31.2) ^{D)}	127.7 (279)	133.0 (25)	125.1 (4)	125.3	153.9	34.8 (31.2) ^{D)}	
X = N^oCO							X = S						
9c	116.9 (253)	133.0 (32)	126.3 (4)	129.1	137.6		126.6 (279)	142.3 (27)	126.7 (5)	123.5	149.0		
9d^{E)}	117.3 (253)	134.6 (31)	124.6 (4)	128.8	131.3		126.9 (279)	139.5 (26)	126.0 (5)	125.4 (3) ^{C)}	132.6 (34) ^{B)}	123.6 (272) ^{A)}	
9e	117.5 (252)	131.8 (31)	124.5 (4)	125.7	154.7	34.9 (31.1) ^{D)}	127.2 (279)	134.5 (26)	126.9 (5)	128.6	136.7		

Tab. 1 (Fortsetzung)

	c-1 ^{A)}	c-2 ^{B)}	c-3 ^{C)}	c-4	c-5	c-6
15a	152.4 (26) ^{B)}	119.7 (3) ^{C)}	125.1	149.1	136.9	113.8 (240) ^{A)}
15b	147.1 (5) ^{C)}	130.0 (23) ^{B)}	133.2 (5) ^{C)}	123.5	151.9	113.3 (239) ^{A)}
15c	150.4	119.8 (6) ^{C)}	142.1 (24) ^{B)}	119.8 (6) ^{C)}	150.4	112.8 (241) ^{A)}
17a	155.4 (27) ^{B)}	119.4	124.7	149.2	137.1	121.0 (238) ^{A)} 23.3 ^{D)} (28) ^{B)}
17b	147.3 (7) ^{C)}	134.7 (27) ^{B)}	133.3 (6) ^{C)}	124.2	152.0	121.8 (240) ^{A)} 26.7 ^{D)} (28) ^{B)}
17c	151.3	120.1 (6) ^{C)}	147.0 (28) ^{B)}	120.1 (6) ^{C)}	151.3	121.4 (241) ^{A)} 26.5 ^{D)} (29) ^{B)}
18b	153.2	120.9	136.0 (5) ^{C)}	131.5 (23) ^{B)}	145.3 (7) ^{C)}	112.3 (241) ^{A)}
18c	152.6	119.3	140.9 (23) ^{B)}	121.0 (5) ^{C)}	149.1	112.2 (241) ^{A)}

A) ¹J(C-F); B) ²J(C-F); C) ³J(C-F); D) δ(C-7);
 E) δ(*C) = 135.3; F) δ(*C) = 105.4; G) δ(*C) = 105.7;
 H) δ(*C) = 150.2; I) δ(*C) = 149.9; K) C-1'; L) C-2';
 M) C-3'; N) C-4'.

Tab. 2. ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebungen (ppm) von 4-Y-C₆H₄CF₂X

X / Y	-NO ₂	-CF ₃	-Cl	-H	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂
-SeCN	-	-	-	-	-60.4	-	-
-Br	-46.7	-45.9	-44.2	-44.0	-43.0	-	-
-SCN	-	-	-65.7	-65.6	-64.7	-	-
-SPh	-73.8	-73.4	-72.2	-72.3	-71.5	-	-
-OPh	-66.0	-66.2	-65.5	-65.8	-65.6	-	-
-NNN	-68.1	-68.5	-67.8	-68.5	-68.1	-	-
-NCSe	-	-	-	-	-63.1	-	-
-NCS	-	-	-63.5	-63.3	-62.4	-	-
-NCO	-	-	-57.4	-58.3	-57.9	-	-
-H	-113.3	-112.7	-111.2	-111.2	-110.3	-108.6	-106.9

Tab. 3. ¹⁹F- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen von C₆H₅CH_xF_{3-x} (x = 0-3) und C₆H₅CF₂⁺

	δ(¹³ C) ppm	δ(¹⁹ F) ppm
Ph-CH ₃	21.2	-
Ph-CH ₂ F	84.6	-207
Ph-CHF ₂	114.8	-111.2
Ph-CF ₃	124.6	-65.5
Ph-CF ₂ ⁺		+12.0

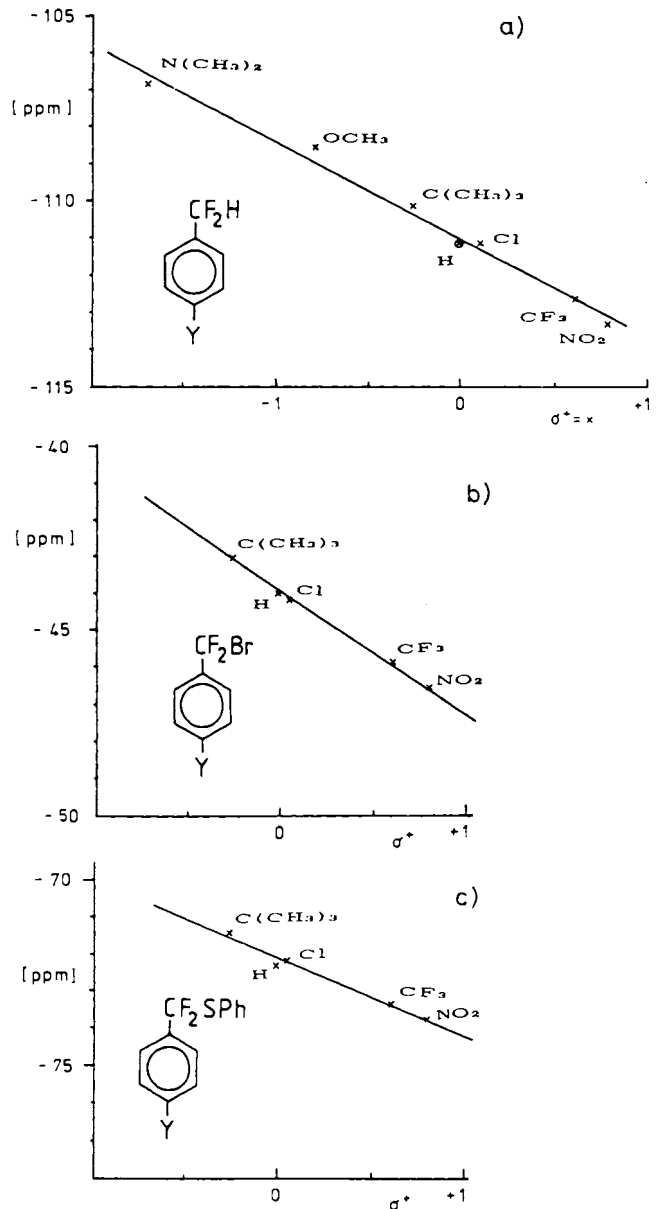


Abb. 1. Auftragung der ¹⁹F-NMR-chemischen Verschiebung von 4-Y-C₆H₄-CF₂X (X = H, Br, SC₆H₅) gegen die Hammett-Konstante σ des Substituenten Y

Tab. 4. ¹³C-NMR-Werte für C₆H₅CF₃, 7d-10d und 12

X	δ(¹³ C) ppm	X	δ(¹³ C) ppm
Ph-CF ₂ -F	124.6	Ph-CF ₂ -NCO	9d 117.3
Ph-CF ₂ -OPh	7d 122.2	Ph-CF ₂ -NCS	10d 116.4
Ph-CF ₂ -NNN	8d 121.6	Ar-CF ₂ -NCSe	12 114.8

Die Abschirmungskonstante σ ist in der ¹⁹F-Resonanz genau wie auch in der ¹³C-Resonanz in besonderem Maße von ihrem σ_{para}-Glied abhängig¹⁰⁾.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{Umgebung}} + \sigma_{\text{Medium}}$$

In diesem Term findet eine Wechselwirkung mit p-Elektronen des zu messenden Kerns Berücksichtigung. Eine π-Wechselwirkung verursacht im allgemeinen einen Tieffeldshift.

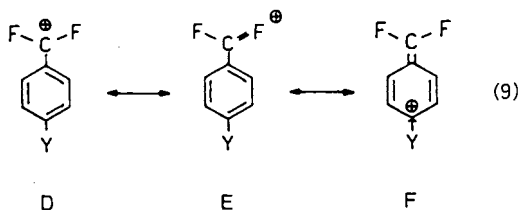
Eine zunehmende Kohlenstoff/Fluor- π -Wechselwirkung soll für den Tieffeldshift der seitenkettenfluorierten Toluol-derivate verantwortlich gemacht werden.

Das von Olah et al.¹¹⁾ vermessene α,α -Difluorbenzyl-Kation besitzt folgerichtig bei +11.99 ppm die bei tiefstem Feld gelegene Resonanzfrequenz (s. Tab. 5).

Tab. 5. ^{19}F -NMR-Werte für $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ und $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{CF}_2^+$ (Y = F, Cl, Br, H)

4-Substituent	$\delta(^{19}\text{F})$ $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	$\delta(^{19}\text{F})$ $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{CF}_2^+$
4-F	-62.92	+6.77
4-Cl	-63.49	+8.61
4-Br	-63.54	+8.78
4-H	-63.63	+11.99

Bei weiterführenden Arbeiten konnten Olah et al.¹²⁾ zeigen, daß ein Donorsubstituent in 4-Stellung einen Hochfeldshift zur Folge hat. Ein Fluoratom in 4-Stellung bewirkt dabei als besserer Donor eine größere Zurückdrängung der Kohlenstoff/Fluor- π -Wechselwirkung [(9), Struktur F] in der Seitenkette als ein Chlor- bzw. ein Bromatom.



Brownlee et al.¹³⁾ stellten fest, daß bei Korrelation der ^{19}F -chemischen Verschiebung von 4-substituierten (Monofluormethyl)-, (Difluormethyl)- oder (Trifluormethyl)benzolen gegen die Hammettkonstante des Y-Substituenten ein linearer Zusammenhang besteht. Das π -Rückbindungsmodell gibt eine anschauliche Erklärung für die Beobachtung, daß ein Donorsubstituent in *para*-Stellung die ^{19}F -Resonanz dieser Verbindungen zu tiefem Feld verschiebt, obwohl normalerweise eine Erhöhung der Ladungsdichte am Fluor Hochfeldshift bedeutet. Wie entscheidend der Einfluß von Kohlenstoff/Fluor- π -Rückbindungen für die ^{19}F -chemische Verschiebung ist, kann mit den hier dargestellten Verbindungen gezeigt werden.

Die Korrelation der (Difluormethyl)benzole gegen die Hammettkonstante σ^+ ist deckungsgleich mit den Ergebnissen von Brownlee¹³⁾, wobei hier erstmals auch Verbindungen mit Elektronendonatoren in *para*-Stellung herangezogen werden konnten. Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 1b und 1c erkennt man, daß Schwefel mit seinen 3p-Elektronenpaaren zu einer besseren Nachbargruppenunterstützung in der Lage ist als Brom mit seinen 4p-Orbitalen und selbst noch an Rückbindungen partizipiert. Eine Beteiligung von Kohlenstoff/Schwefel- π -Wechselwirkungen bedeutet folglich eine geringere Beteiligung von Kohlenstoff/Fluor- π -Bindungsanteilen und damit eine geringere Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften des Substi-

tuenten in 4-Stellung. Bei den (Azidodifluormethyl)benzolen und bei den (Difluorphenoxymethyl)benzolen werden diese π -Rückbindungen nur noch von dem etwa gleich großen aber weniger elektronegativen Stickstoff bzw. Sauerstoff ausgebildet. Daher ist die ^{19}F -chemische Verschiebung dieser Verbindungen nahezu unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des 4-Substituenten.

Das vorgestellte Interpretationsmodell zur Erklärung von ^{19}F -NMR-Tieffeldshifts durch verstärkte Beteiligung von C-F- π -Wechselwirkungen deckt sich mit den experimentell gefundenen Reaktivitäten und Stabilitäten der hier dargestellten Verbindungen. Während die (Bromdifluormethyl)benzole **5a-e** wenig hydrolyseempfindlich und bis ca. 100°C thermisch stabil sind, reagieren die Phenylthio-Derivate **6a-e** bereits merklich mit Wasser. **6e** konnte genau wie auch **7a-e** und **8a-e** nur noch durch säulenchromatographische Aufarbeitung isoliert werden. Bei diesen Verbindungen kommen die Strukturen **B** und **C** deutlich zum Tragen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 398 oder Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Flüssige Verbindungen wurden als Kapillarschicht zwischen KBr-Scheiben, feste Verbindungen als KBr-Preßling vermessen. — ^1H -Spektren: Bruker WP-80 oder WM-250 in CDCl_3 mit TMS als internem Standard. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM-250 oder AM-400 in CDCl_3 mit TMS als internem Standard. — ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HX-60, WP-80 oder WM-250 in CDCl_3 mit CFCl_3 als internem Standard. — ^{77}Se -Spektren: Bruker WM-250 mit $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ als externem Standard. — Massenspektren: Varian MAT-CH-5 und CH-7 (70 eV). — Gaschromatographie: Aerograph der Fa. Varian Serie 2700 mit WLD und FID sowie Fraktometer der Fa. Perkin-Elmer Typ F 20 H mit WLD und jeweils Helium als Trägergas. Säulenmaterial: 10% OV 101 auf Chromosorb P-AW, 4-m-Säule. — Einzelheiten zu den Synthesen, spektroskopische Daten und Analysen enthalten die Tabellen 6 und 7.

1-(Fluorsulfonyl)-3-(trifluormethyl)benzol (1) und Benzoylfluorid (2): Auf 51.20 g (351 mmol) (Trifluormethyl)benzol in einem 100-ml-Kolben wurden i. Vak. aus einer Glasbombe mit Teflonventil 7.8 g (98 mmol) Schwefeltrioxid kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl_2 -Rohr) auf 100°C erhitzt. Die Produkte wurden zunächst bei 10 Torr von polymerisiertem Material abgetrennt und dann bei vermindertem Druck über eine 20-cm-Vigreuxkolonne aufgetrennt. Nicht umgesetztes (Trifluormethyl)benzol (ca. 25 g) konnte zuvor bei Normaldruck abdestilliert werden. Es ließen sich 10.92 g **1** (49%, bez. auf SO_3) und 9.62 g **2** (79% bez. auf SO_3) isolieren.

Darstellung der 4-substituierten (Difluormethyl)benzole 4

Methode A: In einer typischen Reaktion wurden 84.8 g (0.80 mol) frisch destillierter Benzaldehyd (**3d**) mit 172.8 g (1.6 mol) Schwefeltetrafluorid in einem 500-ml-Nickel-Autoklaven unter HF-Katalyse (Zugabe von 2 Tropfen Wasser) bei 100°C 18 h in einem Taumelofen umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte durch Einleiten in eisgekühlte Natronlauge entfernt. Der zurückbleibende Autoklaveninhalt wurde mit Dichlormethan aufgenommen, durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge neutralisiert und durch Wasserdampfdestillation vorgereinigt. Nach Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Magnesium-

Tab. 6. Zur Umsetzung von 3a–g mit SF₄, 4a–e mit Br₂, 5a–e mit nucleophilen Agentien und zur Darstellung seitenkettenfluorierter Pyridine 15 und 17 (LM = Lösungsmittel, Rktstemp. = Reaktionstemperatur)

Ausgangsverb. g (mmol)	Agens g (mmol)	Produkt g (% Ausb.)	Rktstemp. °C (Zeit, h)	Verfahren (LM, ml)	Sdp., °C/Torr (Schmp., °C)
3a, 73.3 (485)	SF ₄ , 104.8 (970)	4a ^{a)} , 32.7 (39)	110 (16)	A (C ₆ H ₆ , 100)	90/10
3b, 50.5 (290)	SF ₄ , 68.1 (631) HF, 2.4 (120)	4b ^{a)} , 38.5 (68)	110 (12)	A (-)	145; 58/30
3c, 25.5 (181)	SF ₄ , 45.4 (420)	4c ^{a)} , 22.9 (77)	110 (18)	A (C ₆ H ₆ , 60)	65/18
3d, 82.4 (780)	SF ₄ , 126 (1167)	4d ^{a)} , 76.9 (79)	110 (18)	A (-)	133
3e, 50.1 (309)	SF ₄ , 49.9 (462) HF, 1.7 (84)	4e ^{a)} , 38.1 (67)	110 (14)	A (-)	126/100
3f, 20.0 (147)	SF ₄ , 22.7 (210) KF, 5.0 (85)	4f ^{a)} , 10.3 (45)	125 (14)	B ^{c)} (CH ₂ Cl ₂ , 50)	93-94/12
3g, 11.0 (73)	SF ₄ , 14.0 (129)	4g ^{b)} , 4.9 (40)	20(2) + 160(6)	B ^{d)} (-)	(55-56)
4a, 10.0 (58)	Br ₂ , 20.2 (126)	5a ^{b)} , 4.5 (69)	(42 d)	C ^{e)} (CCl ₄ , 100)	(44-45)
4b, 20.0 (102)	Br ₂ , 24.0 (150)	5b ^{a)} , 18.3 (65)	(14 d)	C (CCl ₄ , 200)	77/20
4c, 25.0 (178)	Br ₂ , 31.3 (195)	5c ^{a)} , 30.6 (78)	(17 d)	C (CCl ₄ , 200)	95/20
4d, 10.2 (80)	Br ₂ , 15.6 (98)	5d ^{a)} , 6.1 (37)	(21 d)	C (CCl ₄ , 100)	67/20
4e, 24.0 (130)	Br ₂ , 31.0 (196)	5e ^{a)} , 23.7 (69)	(63 d)	C (CCl ₄ , 200)	81/2
5a, 1.01 (4.0)	KSC ₆ H ₅ , 1.00 (8)	6a ^{b, f)} , 0.98 (80)	20 (0.5)	D (DMF, 8)	-
5b, 1.00 (3.6)	KSC ₆ H ₅ , 3.25 (22)	6b ^{b, g)} , 1.04 (94)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5c, 1.00 (4.1)	KSC ₆ H ₅ , 3.25 (22)	6c ^{b, h)} , 1.07 (96)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5d, 0.83 (4.0)	KSC ₆ H ₅ , 3.25 (22)	6d ^{b, i)} , 0.90 (95)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5e, 1.10 (4.2)	KSC ₆ H ₅ , 3.25 (22)	6e ^{b, k)} , 1.10 (90)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5a, 1.01 (4.0)	NaOC ₆ H ₅ , 1.00 (8)	7a ^{b, f)} , 0.98 (85)	20 (0.5)	D (DMF, 8)	-
5b, 1.00 (3.6)	NaOC ₆ H ₅ , 3.25 (28)	7b ^{b, g)} , 0.92 (88)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5c, 1.00 (4.1)	NaOC ₆ H ₅ , 3.25 (28)	7c ^{a, b)} , 0.80 (76)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5d, 0.83 (4.0)	NaOC ₆ H ₅ , 3.25 (28)	7d ^{a, i)} , 0.75 (85)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5e, 1.10 (4.2)	NaOC ₆ H ₅ , 3.25 (28)	7e ^{l, m)} , 0.92 (80)	50 (24)	D (DMF, 15)	-
5a, 1.01 (4.0)	NaN ₃ , 1.8 (28)	8a ^{n, k)} , 0.72 (85)	50 (24)	D (DMF, 15)	-o>-
5b, 1.10 (4.0)	NaN ₃ , 1.8 (28)	8b ^{a)} , 0.57 (60)	50 (48)	D (DMF, 15)	-o>-
5c, 0.97 (4.0)	NaN ₃ , 1.8 (28)	8c ^{a)} , 0.64 (78)	50 (48)	D (DMF, 15)	-o>-
5d, 1.00 (4.8)	NaN ₃ , 1.8 (28)	8d ^{a)} , 0.48 (59)	50 (36)	D (DMF, 15)	-o>-
5e, 1.07 (4.0)	NaN ₃ , 1.8 (28)	8e ^{a)} , 0.53 (58)	50 (48)	D (DMF, 15)	-o>-
5c, 1.00 (4.1)	AgNCO, 1.00 (6.7)	9c ^{a)} , 0.76 (90)	20 (7 d) 20 (14)	E (CH ₂ Cl ₂ , 5) E (-)	-o>-
5d, 1.00 (4.8)	AgNCO, 1.46 (9.7)	9d ^{a)} , 0.74 (91)	20 (2 d) 20 (12)	E (CH ₂ Cl ₂ , 5) E (-)	-o>-
5e, 1.00 (3.8)	AgNCO, 1.15 (7.6)	9e ^{a)} , 0.72 (85)	20 (12)	E (CH ₂ Cl ₂ , 5)	-o>-
5c, 1.00 (4.6)	AgSCN, 1.50 (8.8)	10c ^{n, p)} , 0.10 (43) 11c ^{r)} , nicht isol.	20 (14 d)	F (CH ₂ Cl ₂ , 10)	-o>-

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ausgangsverb. g (mmol)	Agens g (mmol)	Produkt g (% Ausb.)	Rktstemp. °C (Zeit, h)	Verfahren (LM, ml)	Sdp., °C/Torr (Schmp., °C)
5d, 1.00 (4.8)	AgSCN, 1.20 (7.1)	10d ^{a,r} , 0.30 (34) 11d ^a , 0.26 (21)	20 (7 d)	F (CH ₂ Cl ₂ , 5)	-°)-
5e, 2.00 (7.6)	AgSCN, 1.90 (11.2)	10e ^{a,s} , 0.78 (43) 11e ^{a,t} , 0.86 (47)	20 (14)	F (CH ₂ Cl ₂ , 10)	-°)-
5e, 0.70 (2.4)	AgSeCN, 0.86 (4.0)	12 ^{a,u} , 0.30 (39) 13 ^{a,v} , 0.21 (27)	20 (7 d)	F (CH ₂ Cl ₂ , 10)	-°)-
14a, 50.5 (472)	SF ₄ , 66.3 (614) HF, 1.68 (84)	15a ^a , 23.4 (39)	120 (20)	A (-)	146; 58/30
14b, 15.0 (140)	SF ₄ , 25.0 (231) HF, 5.0 (250)	15b ^a , 12.1 (67)	120 (20)	A (-)	156; 73/40
14c, 25.0 (234)	SF ₄ , 45.4 (420) HF, 5.4 (270)	15c ^a , 7.8 (26)	120 (20)	A (-)	-
16a, 3.00 (25)	SF ₄ , 4.5 (42) HF, 0.8 (42)	17a ^a , 1.95 (55)	140 (40)	A (-)	-
16b, 3.00 (25)	SF ₄ , 4.5 (42) HF, 1.0 (50)	17b ^u , 2.38 (67)	120 (17)	A (-)	168
16c, 3.00 (25)	SF ₄ , 3.6 (33) HF, 0.7 (35)	17c ^a , 0.90 (38)	140 (40)	A (-)	-

a) Farbloses Öl. — b) Farblose Kristalle. — c) Produkt bei 20°C nur etwa 1 h haltbar; Charakterisierung mußte während dieser Zeit erfolgen. — d) Anstelle von KF werden 3 mol HF zugesetzt. Bei 20°C (12 h) magnetisch gerührt und dann bei 160°C (6 h) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch mehrmalige Sublimation bei 20°C i. Vak. — e) Das durch Einengen der Extraktionsphase erhaltene Gemisch wird auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Aceton 20:1) aufgetrennt. — f) R_f* = 0.36. — g) R_f* = 0.68. — h) R_f* = 0.57. — i) R_f** = 0.47. — j) R_f** = 0.50. — k) R_f** = 0.57. — l) R_f** = 0.53. — m) Gelbliches Öl. — n) Thermisch instabil. — o) R_f** = 0.72. — p) Zersetzung auf Kieselgel-Säule, daher nur ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. — q) R_f* = 0.16. — r) R_f* = 0.60. — s) R_f** = 0.28. — t) R_f** = 0.45. — u) Petrolether/CH₂Cl₂ (2:1). — v) Petrolether/CH₂Cl₂ (10:1).

sulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen i. Vak. destilliert.

Methode B: In einem 500-ml-Autoklaven wurden 5 g (85 mmol) Kaliumfluorid mit 20.4 g (0.15 mmol) Anisaldehyd und 32.4 g (0.3 mol) Schwefeltetrafluorid in 50 ml wasserfreiem Benzol oder Dichlormethan bei 125°C 14 h zur Reaktion gebracht. Nach Einleitung der gasförmigen Produkte in verd. Natronlauge wurde in Dichlormethan aufgenommen, die unlöslichen Rückstände wurden abgetrennt, und nach Neutralisation der organischen Phase mit 8proz. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde 4f durch fraktionierte Destillation wie angegeben erhalten.

Darstellung der 4-substituierten (Bromdifluormethyl)benzole 5

Methode C: Exemplarisch wird die Darstellung von 1-(Bromdifluormethyl)-4-tert-butylbenzol (5e) beschrieben: 23.9 g (130 mmol) 1-tert-Butyl-4-(difluormethyl)benzol (4e) wurden mit 200 ml wasserfreiem (P₄O₁₀) Tetrachlormethan in einem 250-ml-Quarzkolben vereinigt und 31.6 g (200 mmol) wasserfreies Brom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rückfluß mit einer Quarzlampe bestrahlt, wobei die entstehende Bromwasserstoffsäure abgeleitet wurde. Das Gemisch wurde nach Reaktionsende (¹⁹F, GC) in 300 ml Eiswasser geschüttelt und die Lösung mit festem Natriumsulfat entfärbt. Nach dreimaliger

Extraktion mit je 100 ml Dichlormethan und Neutralisation der vereinigten organischen Phasen mit 8proz. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen i. Vak. destilliert. Um Thermolyse zu vermeiden, sollte der Druck so gewählt werden, daß die Ölbadtemperatur 120°C nicht übersteigt.

Darstellung der 4-substituierten [Difluor(phenylthio)methyl]-Derivate 6, 4-substituierten (Difluorphenoxymethyl)benzole 7 und 4-substituierten (Azidodifluormethyl)benzole 8

Methode D: In einem 25-ml-Kolben wurden in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid 16 mmol eines Nucleophils (Natriumazid, Natriumphenolat etc.) gelöst und 4 mmol (Bromdifluormethyl)benzol zugesetzt. Die Lösung wurde bei 50°C gerührt. Nach beendeter Reaktion (¹⁹F, DC) wurden 10 ml Dichlormethan zugesetzt. Dann wurde auf Kieselgel aufgezogen. Das Produkt wurde in allen Fällen säulenchromatographisch durch Trennung an Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan-Gemischen als Eluierungsmittel in hoher Reinheit und guten Ausbeuten erhalten.

Darstellung der 4-substituierten (Difluorisocyanatomethyl)benzole 9

Methode E: Exemplarisch wird die Darstellung von (Difluorisocyanatomethyl)benzol (9d) beschrieben: In einem 10-ml-Kolben

Tab. 7. Spektroskopische Daten und Analysen der Verbindungen 1, 2 und 4–18

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ)	¹⁹ F-NMR (δ)	MS: m/e (Intensität, %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
1 ¹⁴	1418; 1329; 1216; 1142; 593	8.28 (2-H); 8.08 (4-H); 7.86 (5-H); 8.24 (6-H)	-63.5 (s, 3F); 65.7 (s, 1F)	228 (M ⁺ , 78); 209 (25); 161 (37); 145 (100)	C ₇ H ₄ F ₄ O ₂ S (228.2)	Ber. 36.84 Gef. 37.2	1.75 1.8	- -
2	1814; 1602; 1454; 1037; 1013	-	17.5 (s)	-	C ₇ H ₅ FO (124.1)	---	a	---
4a ¹⁵	1531; 1351; 1217; 1078; 857; 825	8.30 (d, 2H); 7.71 (d, 2H); 6.76 (t, 1H)	-113.3 (d, 56Hz)	173 (M ⁺ , 55); 154 (4); 143 (8); 127 (100)	C ₇ H ₅ F ₂ NO ₂ (173.1)	Ber. 48.55 Gef. 48.1	2.89 3.1	8.09 7.8
4b ⁷	1334; 1221-1019; 825	7.72 (d, H); 7.62 (d, 2H); 6.68 (t, 1H)	-112.7 (d, 56Hz) -63.5 (s)	196 (M ⁺ , 42); 177 (25); 145 (19); 127 (100)	C ₈ H ₅ F ₅ (196.1)	---	a	---
4c ¹⁵	1607; 1375; 1218; 1093-1016; 824	7.45 (m, 4H); 6.64 (t, 1H)	-111.2 (d, 56Hz)	162 (M ⁺ , 50); 143 (14); 127 (100)	C ₇ H ₅ ClF ₂ (162.6)	---	a	---
5c	1274; 1093; 1054; 1015; 883; 820	-	-44.2 (s)	242 (M ⁺ , 0.9); 223 (1.7); 205 (1.0); 161 (100)	C ₇ H ₄ BrClF ₂ (241.5)	Ber. 34.82 Gef. 34.8	1.66 1.9	- -
5d	1453; 1274; 1057; 926; 871; 760	7.36-7.69 (m, 5H)	-43.9 (s)	206 (M ⁺ , 3); 205 (14); 179 (4); 127 (100)	C ₇ H ₅ BrF ₂ (207.0)	Ber. 40.58 Gef. 41.0	2.42 2.5	- -
5e	2967; 1279; 1057; 887; 826; 717	7.53 (d, 2H); 7.45 (d, 2H); 1.33 (s, 9H)	-43.0 (s)	262 (M ⁺ , 1); 247 (6); 219 (3); 183 (100); 168 (36)	C ₁₁ H ₁₃ BrF ₂ (263.1)	Ber. 50.19 Gef. 50.1	4.94 5.1	- -
6a	1527; 1348; 1051; 844; 750	8.31 (d, 2H); 7.72 (d, 2H); 7.60 (d, 2H); 7.35-7.50 (m, 3H)	-73.8 (s)	281 (M ⁺ , 17); 262 (3); 235 (4); 172 (80); 142 (26); 126 (77); 114 (100)	C ₁₃ H ₉ F ₂ NO ₂ S (281.3)	Ber. 55.52 Gef. 55.5	3.20 3.3	4.9 5.0
6b	1326; 1045; 926; 837	7.21-7.71 (m, 9H)	-73.4 (s, 2F) -63.5 (s, 3F)	304 (M ⁺ , 10); 285 (3); 195 (100); 145 (48)	C ₁₄ H ₉ F ₅ S (304.3)	Ber. 55.26 Gef. 55.3	2.98 3.0	- -
6c	1601; 1259; 1094; 921; 823	7.25-7.65 (m, 9H)	-72.2 (s)	270 (M ⁺ , 4.1); 251 (0.6); 235 (3); 161 (100)	C ₁₃ H ₉ ClF ₂ S (270.7)	Ber. 57.67 Gef. 58.3	3.33 3.6	- -
4d ¹⁶	1384; 1221; 1029; 697	7.45 (s, 5H); 6.60 (t, 1H)	-111.2 (d, 56Hz)	128 (M ⁺ , 61); 127 (100); 109 (13); 78 (26)	C ₇ H ₆ F ₂ (128.1)	---	a	---
4e	2967; 1618; 1379; 1366; 1076; 1030	7.46 (d, 2H); 7.43 (d, 2H); 6.61 (t, 1H); 1.32 (s, 9H)	-110.3 (d, 57Hz)	184 (M ⁺ , 18); 169 (100); 165 (5); 141 (47)	C ₁₁ H ₁₄ F ₂ (184.2)	---	b	---
4f	2965; 1618; 1520; 1254; 1019; 833	7.46 (d, 2H); 6.97 (d, 2H); 6.63 (t, 1H); 3.84 (s, 3H)	-108.2 (d, 57Hz)	158 (M ⁺ , 100); 139 (40); 127 (24)	C ₈ H ₈ F ₂ O (158.2)	---	b	---
4g	2903; 1622; 1061; 991; 814	7.35 (d, 2H); 6.70 (d, 2H); 6.58 (t, 1H); 2.98 (s, 6H)	-106.9 (d, 57Hz)	171 (M ⁺ , 78); 170 (100); 152 (22); 130 (6)	C ₉ H ₁₁ F ₂ N (171.2)	Ber. 63.16 Gef. 62.6	6.43 6.9	- -
5a	1529; 1273; 1106; 902; 836; 715	8.34 (d, 2H); 7.81 (d, 2H)	-46.7 (s)	253 (M ⁺ , 0.06); 232 (0.41); 207 (0.52); 202 (0.57); 172 (100)	C ₇ H ₄ BrF ₂ NO ₂ (252.0)	Ber. 33.33 Gef. 33.3	1.59 1.7	- -
5b ⁷	1326; 1072; 892; 833	7.75 (s, 4H)	-45.9 (s, 2F); -63.5 (s, 3F)	255 (M ⁺ -F, 7); 195 (100); 176 (15); 145 (82)	C ₈ H ₄ BrF ₅ (275.0)	Ber. 34.94 Gef. 34.8	1.45 1.6	- -
6d ¹⁷	1438; 1263; 1035; 762; 700	7.7-7.8 (m, 4H); 7.5-7.6 (m, 5H)	-72.3 (s)	236 (M ⁺ , 5); 217 (1); 127 (100)	C ₁₃ H ₁₀ F ₂ S (236.3)	Ber. 65.82 Gef. 66.0	4.22 4.4	- -
6e	3062; 1267; 1045; 927; 828	7.39-7.68 (m, 9H); 1.35 (s, 9H)	-71.5 (s)	292 (M ⁺ , 1.6); 277 (0.6); 273 (0.5); 183 (100)	C ₁₇ H ₁₈ F ₂ S (292.4)	Ber. 69.86 Gef. 69.7	6.16 6.3	- -

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ)	¹⁹ P-NMR (δ)	MS: m/e (Intensität, %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
						C	H	N	
7a	1530;1318;1196; 863;757	8.34 (d, 2H); 7.94 (d, 2H); 7.26- 7.44 (m, 5H)	-66.0 (s)	265 (M ⁺ , 42); 246 (1); 172 (100);	C ₁₃ H ₉ F ₂ NO ₃ (265.2)	Ber. 58.87 Gef. 59.2	3.42 3.2	5.26 5.4	
7b	1326;1218;1170; 848;753;686	7.89 (d, 2H); 7.76 (d, 2H); 7.24-7.44 (m, 5H)	-66.2 (s, 2F); -63.5 (s, 3F)	288 (M ⁺ , 18); 269 (4); 195 (100); 176 (4); 145 (17)	C ₁₄ H ₉ F ₅ O (288.2)	Ber. 58.33 Gef. 58.1	3.13 3.3	- -	
7c	1607;1492;1321; 1201-1015	7.70-7.76 (m, 2H); 7.24-7.51 (m, 7H)	-65.5 (s)	254 (M ⁺ , 9); 161 (100); 126 (6)	C ₁₃ H ₉ ClF ₂ O (254.7)	Ber. 61.30 Gef. 61.2	3.54 3.7	- -	
7d	1493;1320;1148; 1045;765;694	7.75-7.81 (m, 2H); 7.22-7.56 (m, 8H)	-65.8 (s)	220 (11); 201 (1); 127 (100); 77 (14)	C ₁₃ H ₁₀ F ₂ O (220.2)	Ber. 70.91 Gef. 70.7	4.55 4.7	- -	
7e	2965;1492;1331; 1203-1014	7.71 (d, 2H); 7.52 (d, 2H); 7.22-7.42 (m, 5H); 1.38 (s, 9H)	-65.6 (s)	276 (M ⁺ , 2.8); 261 (1.9); 257 (0.7); 183 (100)	C ₁₇ H ₁₈ F ₂ O (276.3)	Ber. 73.91 Gef. 74.1	6.52 6.8	- -	
8a	2149;1531;1301; 854	8.32 (d, 2H); 7.81 (d, 2H)	-68.1 (s)	214 (M ⁺ , 3); 172 (100); 142 (17); 126 (26); 114 (32)	C ₇ H ₄ F ₂ N ₄ O ₂ (214.1)	Ber. 39.25 Gef. 39.4	1.87 2.2	26. 26.	
8b	2146;1416;1329- 1004;846	7.75 (s, 4H)	-68.5 (s, 2F); -63.6 (s, 3F)	237 (M ⁺ , 3); 218 (3); 209 (8); 195 (100); 190 (10)	C ₈ H ₄ F ₅ N ₃ (237.1)	MS: ber. 237.0325 gef. 237.3040			
8c	2145;1307	7.55 (d, 2H); 7.44 (d, 2H)	-67.8 (s)	203 (10); 175 (6); 161 (100)	C ₇ H ₄ ClF ₂ N ₃ (203.6)	--- b ---			
8d	2149;1454;1305; 766;694	7.45-7.65 (m, 5H)	-68.5 (s)	169 (M ⁺ , 8); 141 (7); 127 (100)	C ₇ H ₅ F ₂ N ₃ (169.1)	MS: ber. 169.0451 gef. 169.0452			
8e	2967;2142;1309; 838	7.56 (d, 2H); 7.49 (d, 2H); 1.36 (s, 9H)	-68.1 (s)	225 (M ⁺ , 21); 210 (83); 197 (5); 183 (43); 168 (15); 154 (68); 41 (100)	C ₁₁ H ₁₃ F ₂ N ₃ (225.2)	MS: ber. 225.1076 gef. 225.1077			
9c	2273;1278;1095; 1000;833	7.58 (d, 2H); 7.46 (d, 2H)	-57.4 (s)	203 (M ⁺ , 25); 184 (5); 161 (100); 111 (10)	C ₈ H ₄ ClF ₂ NO (203.6)	Ber. 47.17 Gef. 46.9	1.97 2.1	6.8 5.9	
9d ¹⁸⁾	2266;1455;1278; 769;695	7.4-7.7 (m, 5H)	-58.3 (s)	169 (M ⁺ , 38); 150 (7); 127 (100); 77 (18)	C ₈ H ₅ F ₂ NO (169.1)	--- b ---			
9e	2968;2267;1284; 1076;999;839	7.58 (d, 2H); 7.51 (d, 2H); 1.37 (s, 9H)	-57.9 (s)	225 (M ⁺ , 14); 210 (100); 182 (30)	C ₁₂ H ₁₃ F ₂ NO (225.2)	Ber. 64.00 Gef. 64.4	5.78 5.9	6.22 6.1	
10c	2169;1272;1095; 1058;904;822	7.59 (d, 2H); 7.51 (d, 2H)	-65.7 (s)	219 (M ⁺ , 0.3); 200 (1.1); 193 (0.1); 161 (100)	C ₈ H ₄ ClF ₂ NS (219.6)	--- b ---			
10d	2168;1454;1275; 1065;895;761; 700	7.48-7.67 (m, 5H)	-65.6 (s)	166 (M ⁺ -F, 0.8); 146 (0.3); 127 (100)	C ₈ H ₅ F ₂ NS (185.2)	Ber. 51.89 Gef. 51.1	2.70 2.8	7.57 7.6	
10e	2968;2168;1278; 905;822	7.50 (s, 4H); 1.30 (s, 9H)	-64.7 (s)	226 (M ⁺ -CH ₃ , 4); 222 (2); 183 (100); 168 (77)	C ₁₂ H ₁₃ F ₂ NS (241.3)	Ber. 59.75 Gef. 59.9	5.39 5.7	5.81 5.7	
11c	-	-	-63.5 (s)	-	C ₈ H ₄ ClF ₂ NS (219.6)	Substanz nicht isolierbar			
11d	1985;1454;1280; 1156;1052	7.50-7.67 (m, 5H)	-63.3 (s)	185 (M ⁺ , 2.4); 166 (1.5); 147 (0.7); 127 (100)	C ₈ H ₅ F ₂ NS (185.2)	Ber. 51.89 Gef. 49.9	2.70 2.8	7.57 7.6	
11e	2966;1990;1285; 895;835	-	-62.4 (s)	241 (M ⁺ , 2); 226 (24); 198 (6); 183 (100)	C ₁₂ H ₁₃ F ₂ NS (241.3)	Ber. 59.75 Gef. 59.6	5.39 5.4	5.81 5.4	

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ)	¹⁹ F-NMR (δ)	MS: m/e (Intensität, %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
12	2966; 2162; 1276; 886; 824; 716	7.45 (s, 4H); 1.35 (s, 9H)	-60.4 (s) ⁷⁷ Se-NMR: 528.7 (t, 49Hz)	270 (M ⁺ -F, 0.4); 244 (0.3); 229. (0.5); 183 (100); 168 (46)	C ₁₂ H ₁₃ F ₂ NSe (288.2)	---	b	---
13	2964; 1964; 1282; 1110; 1082	7.58 (d, 2H); 7.52 (d, 2H); 1.36 (s, 9H)	-63.3 (s) ⁷⁷ Se-NMR: -234.8 (s)	274 (M ⁺ -CH ₃ , 0.9); 270 (0.6); 240 (0.3); 209 (0.3); 183 (100)	C ₁₂ H ₁₃ F ₂ NSe (288.2)	Ber. 50.00 Gef. 50.8	4.51 4.6	4.86 5.1
15a	1595; 1443; 1375; 1115-1043	7.59 (3-H); 7.79 (4-H); 7.35 (5-H); 8.61 (6-H); 6.61 (7-H)	-116.2 (d, 56Hz)	129 (M ⁺ , 100); 110 (7); 79 (41); 78 (83); 51 (36)	C ₆ H ₅ F ₂ N (129.1)	Ber. 55.82 Gef. 55.7	3.88 4.0	10.85 10.8
15b	1602; 1584; 1434; 1382; 1050; 712	8.65-8.84 (2/6-H); 7.84 (4-H); 7.28-7.48 (5-H); 6.72 (7-H)	-112.9 (d, 56Hz)	129 (M ⁺ , 100); 128 (28); 110 (14); 102 (22)	C ₆ H ₅ F ₂ N (129.1)	Ber. 55.82 Gef. 55.8	3.88 4.0	10.85 11.2
15c	1713; 1417; 1385; 1233; 1104; 661	8.73 (2/6-H); 7.39 (3/5-H); 6.62 (7-H)	-116.2 (d, 56Hz)	129 (M ⁺ , 100); 128 (19); 110 (12); 102 (19)	C ₆ H ₅ F ₂ N (129.1)	Ber. 55.82 Gef. 55.8	3.88 4.2	10.85 10.6
17a	1385; 920; 792; 609	7.67 (3-H); 7.37 (4-H); 7.81 (5-H); 8.65 (6-H); 2.03 (8-H)	-91.4 (q, 19Hz)	143 (M ⁺ , 63); 128 (100); 124 (6); 79 (25)	C ₇ H ₇ F ₂ N (143.1)	Ber. 58.74 Gef. 58.8	4.93 5.2	9.79 10.0
17b	1299; 1176; 1148; 925; 824; 608	8.78 (2-H); 7.82 (4-H); 7.37 (5-H); 8.69 (6-H); 1.98 (8-H)	-88.7 (q, 18Hz)	143 (M ⁺ , 49); 128 (100); 124 (6); 78 (10)	C ₇ H ₇ F ₂ N (143.1)	Ber. 58.74 Gef. 59.1	4.93 5.1	9.79 10.1
17c	1299; 1177; 935; 824	8.71 (2/6-H); 7.40 (3/5-H); 1.91 (8-H)	-91.6 (q, 18Hz)	143 (M ⁺ , 52); 128 (100); 124 (6); 78 (14)	C ₇ H ₇ F ₂ N (143.1)	Ber. 58.74 Gef. 58.8	4.93 5.2	9.79 10.1
18b	1593; 1441; 1371; 1236-1016	8.90 (1H); 8.76 (1H); 8.04 (4-H); 6.66 (7-H)	-113.5 (d, 56Hz)	207 (100); 188 (4); 157 (8); 128 (62); 101 (22)	C ₆ H ₄ BrF ₂ N (208.0)	Ber. 34.62 Gef. 34.6	1.92 1.9	6.73 6.7
18c	-	8.82 (2-H); 7.56 (5-H); 8.68 (6-H); 6.84 (7-H)	-119.0 (d, 54Hz)	207 (100); 188 (21); 157 (6)	C ₆ H ₄ BrF ₂ N (208.0)	---	b	---

^{a)} Verbindung ist literaturbekannt; ermittelte spektroskopische Daten stimmen mit Literaturangaben überein. — ^{b)} Verbindung zur Durchführung der Elementaranalyse zu unbeständig.

wurden 4 mmol (Bromdifluormethyl)benzol in 5 ml über Phosphoroxid getrocknetem Dichlormethan gelöst und 8 mmol Silbercyanat zugesetzt. Der Reaktionskolben wurde mit einem Septum verschlossen und die Suspension magnetisch gerührt, wobei anfallendes Silberbromid die Reaktion anzeigte. Nach Beendigung der Reaktion (¹⁹F) wurde das Lösungsmittel in einer Kurzwegdestillationsapparatur mit zweiarmliger Spinne abdestilliert und das Produkt bei vermindertem Druck erhalten. Der Umsatz war quantitativ.

Darstellung der 4-substituierten [Difluor(thiocyanatomethyl)]benzole 10 und [Difluor(thioisocyanato)methyl]benzole 11 sowie der isostrukturellen Selenderivate 12 bzw. 13

Methode F: Exemplarisch wird die Darstellung von **10e** und **11e** beschrieben: In einem 25-ml-Kolben wurde die Lösung von 7.6 mmol 1-(Bromdifluormethyl)-4-*tert*-butylbenzol (**5e**) in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan (P₄O₁₀) mit 11.4 mmol Silberthiocyanat versetzt und 16 h gerührt. Nach Reaktionsende (¹⁹F, DC) wurde das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan (20:1) als Eluierungsmittel aufgetrennt. Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. wurde **10e** bzw. **11e** rein erhalten.

Darstellung der seitenkettenfluorierten Pyridinderivate 15 und 17

Methode G: In einer typischen Reaktion wurden auf 11.9 g (100 mmol) 3-Pyridincarbalddehyd in einem 200-ml-Autoklaven 200 mmol Schwefeltetrafluorid sowie 150 mmol Fluorwasserstoffsäure kondensiert. Dann wurde in einem Taumelofen bei 120°C 18 h umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte in eisgekühlte Natronlauge geleitet, die Reaktionsphase in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit verd. Natronlauge neutralisiert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wäßrige Destillat wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen bei vermindertem Druck destilliert.

3-Brom-5-(difluormethyl)pyridin (18b): Die Lösung von 3.00 g (23 mmol) 3-(Difluormethyl)pyridin (**15b**) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde mit 4.20 g (24 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid ließ man die Lösung unter Rückfluß 48 h sieden. Nach Zugabe von wäßriger Natriumhydroxidlösung wurde mit Dichlormethan dreimal extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Ma-

gnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte säulenchromatographische Trennung des Produktes an Kieselgel (Petrolether/Aceton 10:1).

3-Brom-4-(difluormethyl)pyridin (**18c**): Die Lösung von 2.82 g (22 mmol) 4-(Difluormethyl)pyridin (**15c**) 3.89 g (22 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 40 ml Tetrachlormethan wurde 7 d unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde anschließend in 100 ml Eiswasser geschüttelt, die ausgefallene zähe Masse in Aceton gelöst und die Lösung ebenfalls in Wasser gegossen, ca. 0.5 g festes Natriumsulfid zugegeben, mit Natronlauge alkalisiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase enthielt hauptsächlich nicht umgesetztes **17c** sowie **18c**, die säulenchromatographisch an Kieselgel voneinander getrennt werden konnten.

CAS-Registry-Nummern

1: 32466-24-3 / 2: 455-32-3 / 3a: 555-16-8 / 3b: 455-19-6 / 3c: 104-88-1 / 3d: 100-52-7 / 3e: 939-97-9 / 3f: 123-11-5 / 3g: 100-10-7 / 4a: 29848-51-5 / 4b: 2251-82-3 / 4c: 43141-66-8 / 4d: 455-31-2 / 4e: 114467-73-1 / 4f: 658-17-3 / 4g: 705-39-5 / 5a: 114467-74-2 / 5b: 2251-60-7 / 5c: 114467-75-3 / 5d: 83170-17-6 / 5e: 114467-76-4 / 6a: 114467-77-5 / 6b: 114467-78-6 / 6c: 114467-79-7 / 6d: 22235-32-1 / 6e: 114467-80-0 / 7a: 114467-81-1 / 7b: 114467-82-2 / 7c: 114467-83-3 / 7d: 114467-84-4 / 7e: 114467-85-5 / 8a: 114467-86-6 / 8b: 114467-87-7 / 8c: 114467-88-8 / 8d: 114467-89-9 / 8e: 114467-90-2 / 9c: 114467-91-3 / 9d: 1644-16-2 / 9e: 114467-92-4 / 10c: 114467-93-5 / 10d: 114467-94-6 / 10e: 114467-95-7 / 11c: 114467-96-8 / 11d: 114467-97-9 / 11e: 114467-98-0 / 12e: 114467-99-1 / 13e: 114468-00-7 / 14a: 1121-60-4 / 14b: 500-22-1 / 14c: 872-85-5 / 15a: 114468-01-8 / 15b: 76541-44-1 / 15c: 82878-62-4 / 16a: 1122-62-9 / 16b: 350-03-8 / 16c: 1122-54-9 / 17a: 114468-02-9 / 17b: 114468-03-0 / 17c: 114490-29-8 / 18b: 114468-04-1 / 18c: 114468-05-2 / PhCF₃: 98-08-8 / PhCF₂: 24154-19-6 / 4-FC₆H₄-CF₂: 24154-20-9 / 4-ClC₆H₄CF₂: 24226-22-0 / 4-BrC₆H₄CF₂: 24154-21-0 / PhCH₂F: 350-50-5

¹⁾ S.-W. Chow (Union Carbide Corp.), US-Pat. 3268599 (23. Aug. 1966) [Chem. Abstr. 66 (1967) 11327a].

²⁾ Du Pont de Nemours Corp. (W. C. Smith, Inv.), US-Pat. 2859245 [Chem. Abstr. 53 (1959) 12236g]; Z. Arnold, Coll.

Czech. Chem. Commun. 28 (1963) 2047; W. Dmowski, M. Kaminski, J. Fluorine Chem. 23 (1982) 219.

³⁾ W. Dmowski, M. Kaminski, Pol. J. Chem. 56 (1982) 1369.

⁴⁾ R. B. Jones, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2346.

⁵⁾ L. S. German, I. L. Knunyants, S. R. Sterlin, V. F. Cherstkov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 8 (1981) 1933; V. F. Cherstkov, S. R. Sterlin, L. S. German, I. L. Knunyants, ibid. 12 (1982) 2791.

⁶⁾ Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6411020 (24. März 1965)

[Chem. Abstr. 63 (1965) 5777g]; Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6411019 (24. März 1965) [Chem. Abstr. 63 (1965) 8521b];

Union Carbide Corp. (F. E. Cariou, W. E. Loeb, D. J. Valley, Inv.), Belg. Pat. 641788 (16. April 1964) [Chem. Abstr. 63 (1965) 9220b];

Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6411018 (24. März 1965) [Chem. Abstr. 63 (1965) 11424d];

Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6411094 (24. März 1965) [Chem. Abstr. 63 (1965) 11424g];

Union Carbide Corp. (S.-W. Chow, L. A. Pilato, Inv.), French Pat. 1395586 (16. April 1965) [Chem. Abstr. 63 18295b];

H. G. Gilch, J. Polymer Sci., Pt. A-1, 4 (1966) 1351; Union Carbide Corp. (S. W. Chow, Inv.), US-Pat. 3297591 (10. Jan. 1964) [Chem. Abstr. 66 (1967) 66021b];

Union Carbide Corp. (S. W. Chow, Inv.), Brit. Pat. 1074708 (5. Juli 1967) [Chem. Abstr. 68 (1968) 3358r];

Union Carbide Corp. (G. H. Gilch, Inv.), US-Pat. 3399124 (24. Aug. 1968) [Chem. Abstr. 69 (1968) 77974c];

S.-W. Chow, W. E. Loeb, C. E. White, J. Appl. Polymer Sci. 13 (1969) 2325; S.-W. Chow, L. A. Pilato, W. L. Wheelwright, J. Org. Chem. 35 (1970) 20; Union Carbide Corp., Neth. Appl. 7610895 (31. Jan. 1977) [Chem. Abstr. 87 (1977) 185262z];

A. V. Pebalk, I. E. Kardash, N. V. Koslova, E. L. Zaitseva, Yu. A. Koslov, A. N. Pravednikov, Vysokomol Soedin., Ser. A, 22 (1980) 972 [Chem. Abstr. 93 (1980) 132917j].

⁷⁾ S. A. Fuqua, R. M. Parkhurst, R. M. Silverstein, Tetrahedron 20 (1964) 1625.

⁸⁾ D. Kost, K. Aviram, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2006, und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 408.

¹⁰⁾ D. J. Craik, R. T. C. Brownlee, Prog. Phys. Org. Chem. 14 (1983) 1, und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ G. A. Olah, C. A. Cupas, M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 362.

¹²⁾ G. A. Olah, M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 2955.

¹³⁾ R. T. C. Brownlee, D. J. Craik, Aust. J. Chem. 33 (1980) 2555.

¹⁴⁾ H. L. Yale, F. Sowinski, J. Org. Chem. 25 (1960) 1824.

¹⁵⁾ L. N. Markovskij, V. E. Pashinnik, A. V. Kirsanov, Synthesis 1973, 787.

¹⁶⁾ W. Hasek, W. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 543.

¹⁷⁾ L. M. Yagupol'skii, V. A. Korin'ko, Zh. Obshch. Khim. (Englisch) 39 (1969) 186.

¹⁸⁾ J. W. Thompson, J. L. Howell, A. F. Clifford, Isr. J. Chem. 17 (1979) 259.