

Received: December 5, 1983; accepted: February 29, 1984

DARSTELLUNG UND PHOTOLYSE RINGFLUORIERTER
TRIFLUORMETHYLAZOBENZOLE

Gerd BOLTE und Alois HAAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität
Bochum, Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)

SUMMARY

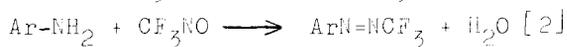
Condensation reactions between CF_3NO and mono-, di-, tri-, tetra- and penta-fluoroaniline yield the corresponding (tri-fluormethylazo)benzenes in varying amounts. Under the influence of UV-light, $\lambda = 300 \text{ nm}$, N_2 -elimination does not occur, but a trans-, cis-isomerisation takes place. Physical data for the newly prepared substances are provided.

ZUSAMMENFASSUNG

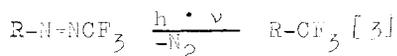
Kondensationsreaktionen zwischen CF_3NO und Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentafluoranilin führen zu entsprechenden (Trifluormethylazo)benzolen in unterschiedlichen Ausbeuten. Unter der Einwirkung von UV-Licht, $\lambda = 300 \text{ nm}$, erfolgt keine N_2 -Abspaltung, sondern eine trans-cis-Isomerisierung. Physikalische Daten werden für die neuhergestellten Verbindungen angegeben.

EINLEITUNG

Aliphatische und aromatische primäre Amine kondensieren mit CF_3NO zu Trifluormethylazoverbindungen gemäß:

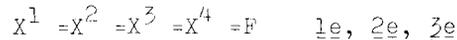
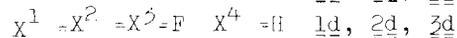
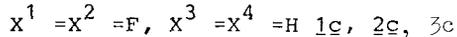
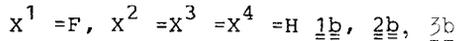
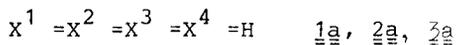
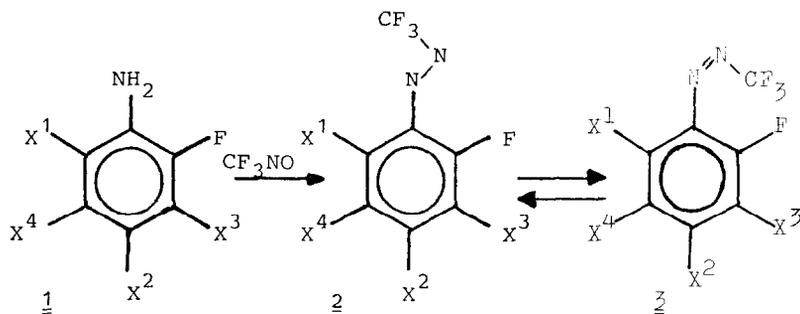


Durch Photolyse gelang es de Meijere et al. aus aliphatischen Trifluormethylazoverbindungen N_2 abzuspalten und so CF_3 -substituierte Aliphaten zu erhalten:



Da die N_2 -Abspaltung aus aromatischen Trifluormethylazoverbindungen mit elektronenziehenden Substituenten am Ring noch nicht gelang^[4], sollten die bisher noch nicht bekannten ringfluorierten Trifluormethylazobenzole 2 synthetisiert und ihre Photolyse untersucht werden.

Die Synthese der Trifluormethylazobenzole 2 erfolgte durch Kondensation der entsprechenden Aniline mit Trifluornitrosomethan gemäß:



Die Ausbeuten an $\underline{\underline{2}}$ sanken von $\underline{\underline{2a}}$ nach $\underline{\underline{2e}}$ so stark ab, daß $\underline{\underline{2e}}$ nur noch durch GC-MS-Kopplung identifiziert werden konnte. Die Photolyse der Verbindungen $\underline{\underline{2a-d}}$ unter verschiedenen Bedingungen ergab nicht die gewünschte Stickstoffabspaltung, sondern eine Anreicherung der cis-Trifluormethylazoverbindungen $\underline{\underline{3}}$. Ohne Photolyse dominierten die trans-Produkte $\underline{\underline{2}}$ in den präparativ zugänglichen Substanzgemischen.

Verlauf der trans-cis-Isomerisierung in Abhängigkeit von der Photolyse-dauer

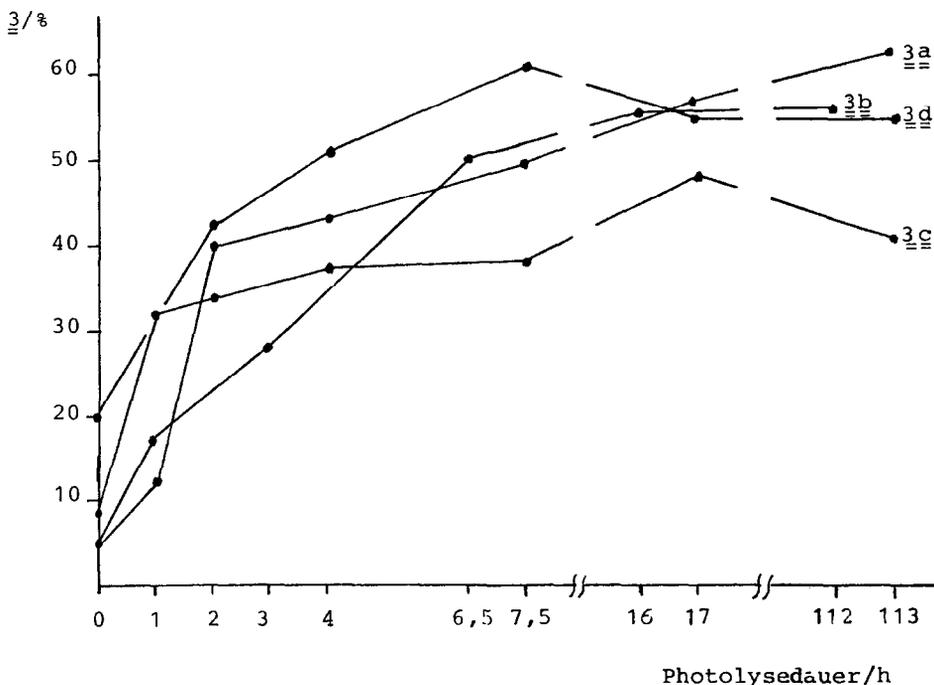


Abb. 1.

Für diese photolytische trans-cis Umwandlung kann ein Zusammenhang zwischen Fluorierungsgrad oder Stellung der F-Atome nicht beobachtet werden.

EXPERIMENTELLES

IR-Spektren: (Flüssigkeiten als Mikrofilm zwischen KBr-Scheiben) Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 525.

Angaben zu den Spektren sind bei den Autoren erhältlich.

NMR-Spektren: Bruker WM 250 und WM 80. ^{13}C - und ^1H -NMR: (interner Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), ^{19}F -NMR: (interner Standard CCl_3F); als Lösungsmittel diente CDCl_3 . Positive Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung.

Massenspektren: Varian MAT-Massenspektrometer CH7, die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 μA .

GC: Perkin-Elmer F 21 Gaschromatograph. Säulen:
Analytisch: 10 % OV 101 Chromosorb P AW 45-60 mesh 6,8 m
Präparativ: 20 % DC 550 Chromosorb P AW 45-60 mesh 4,5 m
Die GC-MS-Kopplung wurde am Max-Planck Institut für Kohleforschung in Mühlheim durchgeführt. Säule: 35 m Kapillarsäule PS 343.

Photolysen: Rayonet-Photochemistryreaktor mit 12 RPR-3000 Å 75 W Quecksilberniederdrucklampen.

Allgemeine ArbeitsvorschriftenDarstellung der Trifluormethylazobenzole

Die Aniline 1a-e werden in 100 ml Lösungsmittel gelöst und in ein Bombenrohr mit Teflonventil gefüllt. Das Cariusrohr wird bei -196°C evakuiert und dann die äquimolare Menge CF_3NO einkondensiert. Das erwärmte Reaktionsgemisch wird bei 20°C geschüttelt und anschließend überschüssiges CF_3NO bei -80°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert.

Die Reaktionszeiten betragen in n-Pentan für 1a 18 h bzw. für 1b 48 h und für 1c, d, e in Methanol 48 h.

Je nach Beschaffenheit des Reaktionsproduktes wird die Aufarbeitung des Rückstandes mittels nachfolgender Trennverfahren vorgenommen:

- A Die Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet und über eine kleine Spaltrohrkolonne destilliert.
- B Das Reaktionsgemisch wird über eine kurze Säule (15x80 mm, Kieselgel 60 0,065-0,2 mm/n-Pentan) getrennt, und das Produkt durch präparative GC gereinigt.
- C Die Aufarbeitung erfolgt wie unter B angegeben, anschließend wird das Produkt durch GC-MS-Kopplung identifiziert.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten Ausgangsverbindung, Reaktionsprodukt und physikalische Daten der hergestellten Verbindungen.

Tabelle 1
Einwaagen, Produkte, Ausbeuten, Siedepunkte und physikalische Daten

Ausgangsprodukt (Einwaagen)	Produkt (Ausbeute/%)	Aufarb. (Sdp/tor)	Analyse	MS: m/e (rel. Intensität, Fragment)
2-Fluoranilin <u>1a</u> (2 g/10,4 mmol)	Trifluormethylazo-2-Fluorbenzol <u>2a</u> (85,7)	A (159,6)	C ₇ H ₄ F ₃ N ₂ (129,1) Ber.: C = 43,8 H = 2,1 N = 14,58 Gef.: C = 43,9 H = 2,1 N = 14,6	192(0,4; M ⁺), 123(61; C ₆ H ₄ FN ₂ ⁺), 95(100; C ₆ H ₄ F ⁺), 69(18; CF ₃ ⁺)
2,6-Difluoranilin <u>1b</u> (2 g/9,5 mmol)	Trifluormethylazo-2,6-Difluoranilin <u>2b</u> (46,4)	B (161,7)	C ₇ H ₃ F ₃ N ₂ (210,1) Ber.: C = 39,99 H = 1,43 N = 13,33 Gef.: C = 39,85 H = 1,45 N = 13,20	210(0,3; M ⁺), 191(0,5; C ₇ H ₃ F ₄ N ₂ ⁺), 141(81; C ₆ H ₃ F ₂ N ₂ ⁺), 113(100; C ₆ H ₃ F ₂ ⁺), 93(7; C ₆ H ₂ F ⁺), 63(63; C ₅ H ₃ ⁺), 69(18; CF ₃ ⁺)
2,4,6-Trifluoranilin <u>1c</u> (2 g/8,7 mmol)	Trifluormethylazo-2,4,6-Trifluoranilin <u>2c</u> (35,6)	B (178,0)	C ₇ H ₂ F ₆ N ₂ (228,1) Ber.: C = 36,8 H = 0,9 N = 12,28 Gef.: C = 36,6 H = 1,1 N = 12,70	209(1; C ₇ H ₂ F ₅ N ₂ ⁺), 159(83; C ₆ H ₂ F ₃ N ₂ ⁺), 131(100; C ₆ H ₂ F ₃ ⁺), 81(70; C ₅ H ₂ F ⁺), 69(33; CF ₃ ⁺)
2,3,4,6-Tetrafluoranilin <u>1d</u> (2 g/8,1 mmol)	Trifluormethylazo-2,3,4,6-Tetrafluoranilin <u>2d</u> (8,7)	B (-)	C ₇ HF ₇ N ₂ (246,1) Ber.: C = 34,16 H = 0,4 N = 11,4 Gef.: C = 33,90 H = 0,6 N = 10,2	246(0,2; M ⁺), 227(0,8; C ₇ HF ₆ N ₂ ⁺), 177(0; C ₆ HF ₆ N ₂ ⁺), 149(100; C ₆ HF ₄ ⁺), 99(69; C ₅ HF ₂ ⁺), 69(22; CF ₃ ⁺)
Pentafluoranilin <u>1e</u> (2 g/7,6 mmol)	Trifluormethylazo-pentafluoranilin <u>2e</u>	C (-)	C ₇ F ₆ N ₂ (264,1) Substanz wurde nur durch GC-MS-Kopplung identifiziert.	<u>2e</u> : 264(0,1; M ⁺), 246(1,8; C ₇ N ₂ F ₇ ⁺), 195(58; C ₆ F ₅ N ₂ ⁺), 167(100; C ₆ F ₅ ⁺), 117(91; C ₅ F ₃ ⁺), 69(38; CF ₃ ⁺) <u>2e</u> : 264(0,06; M ⁺), 246(1,1; C ₇ F ₅ N ₂ ⁺), 195(60; C ₆ F ₅ N ₂ ⁺), 167(100; C ₆ F ₅ ⁺), 117(85; C ₅ F ₃ ⁺), 69(39; CF ₃ ⁺)

Tabelle 2
NMR-Daten der dargestellten Verbindungen, δ in ppm, J in Hz

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
$\underline{2a}^1$	$\delta = 161,3(\text{C}_2, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 265,1$; $136,2(\text{C}_1, \text{d}), ^7\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 6,7$; $136,9(\text{C}_4, \text{d}), ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 9,5$; $124,6(\text{C}_6, \text{d}), ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 3,8$; $121,2(\text{C}_7, \text{q}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 266,5$; $118,4(\text{C}_5, \text{s}), 117,8(\text{C}_3, \text{d}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 19,1$	$\underline{2a}$: $\delta = -119,8(\text{F}_1, \text{m}); -73,3(\text{F}_6, \text{s})$ $\underline{2a}$: $\delta = -123,9(\text{F}_1, \text{m}); -67,5(\text{F}_6, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-19\text{F}} = 5$
$\underline{2b}^2$	$\delta = 156,8(\text{C}_2, 6, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 268,9$; $135,7(\text{C}_4, \text{t}), ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 9,5$; $128,4(\text{C}_1, \text{t}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 8$; $121(\text{C}_7, \text{q}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 272$; $113(\text{C}_3, 5, \text{d}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 21, \text{d}, ^4\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 3$	$\underline{2b}$: $\delta = -116(\text{F}_{1,5}, \text{m}); -74,3(\text{F}_6, \text{s})$ $\underline{2b}$: $\delta = -121,2(\text{F} = 5, \text{m}); -71,7(\text{F}_6, \text{t}), ^1\text{J}_{19\text{F}-19\text{F}} = 5,8$
$\underline{2c}^3$	$\delta = 166,1(\text{C}_4, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 261,3, \text{t}, ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 15,2$; $158,2(\text{C}_2, 6, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 268,9, \text{d}, ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 15,2, \text{d}, ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 5,7$; $125,6(\text{C}_1, \text{t}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 9,5, \text{d}, ^4\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 5,7$; $121,2(\text{C}_7, \text{q}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 272,8$; $102,3(\text{C}_3, 5, \text{t}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 24,8, \text{d}, ^4\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 3,8$	$\underline{2c}$: $\delta = -110,7(\text{F}_{1,5}, \text{m}); -96(\text{F}_3, \text{m}); -74(\text{F}_6, \text{s})$ $\underline{2c}$: $\delta = -117,8(\text{F}_{1,5}, \text{m}); -107,5(\text{F}_3, \text{m}); -71,7(\text{F}_6, \text{t}), ^1\text{J}_{19\text{F}-19\text{F}} = 6,1$
$\underline{2d}^4$	$\delta = 153,7(\text{C}_6, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 272,6, \text{m}$; $146(\text{C}_4, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 272,6, \text{m}$; $137,6(\text{C}_3, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 265,6, \text{m}$; $125,9(\text{C}_1, \text{m}), 120,7(\text{C}_7, \text{q}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 274,7$; $102,1(\text{C}_5, \text{t}), ^2\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 23,8, \text{d}, ^3\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 2$; $152,3(\text{C}_2, \text{d}), ^1\text{J}_{19\text{F}-13\text{C}} = 272,6, \text{m}$	$\underline{2d}$: $\delta = -162,5(\text{E}_2, \text{m}); -136(\text{F}_1, \text{m}); -121,9(\text{F}_3, \text{m}); -118(\text{F}_5, \text{m}); -74,4(\text{F}_6, \text{s})$; $\underline{2d}$: $\delta = -162(\text{E}_2, \text{m}); -139,8(\text{F}_1, \text{m}); -131,8(\text{F}_3, \text{m}); -124(\text{F}_5, \text{m}); -71,9(\text{F}_6, \text{t}), ^1\text{J}_{19\text{F}-19\text{F}} = 6,1$
1	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,75(\text{H}_2, \text{m}, \text{IH}); 7,68(\text{H}_4, \text{m}, \text{IH}); 7,32(\text{H}_3, \text{m}, \text{IH}); 7,28(\text{H}_1, \text{m}, \text{IH})$	
2	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,5(\text{H}_2, \text{m}, \text{IH}); 71(\text{H}_{1,3}, \text{m}, 2\text{H}); 71(\text{H}_{1,3}, \text{m}, 2\text{H}); 3) ^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6,9(\text{H}_{1,3}, \text{m}, 2\text{H})$	
4	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,04(\text{H}_3, \text{m}, \text{IH})$	

Photolyse von $\underline{\underline{2a}}$ bis $\underline{\underline{2d}}$ mit einer Quecksilbernieder-
drucklampe

0,1 ml der entsprechenden Trifluormethylazoverbindung werden in 0,5 ml Hexadecan gelöst und in einem 5 mm Quarz-NMR-Röhrchen, in einem Rayonet-Photochemistryreactor mit UV-Licht ($\lambda = 300$ nm) bestrahlt. Die Anreicherung an cis-Trifluormethylazoverbindung in Abhängigkeit von der Zeit kann aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Bestrahlungs-

dauer in h	0	1	2	4	7,5	17	113
% $\underline{\underline{3a}}$	5	12	40	43	50	57	63

Bestrahlungs-

dauer in h	0	1	3	6,5	16	112
% $\underline{\underline{3b}}$	5	17	28	50	55	56

Bestrahlungs-

dauer in h	0	1	2	4	7,5	17	113
% $\underline{\underline{3c}}$	8	32	34	37	38	48	41

Bestrahlungs-

dauer in h	0	1	2	4	7,5	17	113
% $\underline{\underline{3d}}$	20	42	51	53	61	56	55

LITERATUR

- 1 A. S. Filatov, M. A. Englin; Zh. Obshch. Khim. 38, 24 (1968)
- 2 S. P. Makarov, A. S. Filatov, A. Ya. Yakubavich; Zh. Obshch. Khim. 37, 158 (1967)
- 3 P. Gölitz, A. de Meijere; Angew. Chem. 89 (1977) 892
- 4 A. de Meijere; Nachr. Chem. Tech. Lab. 27 (1979) 180