

Received: December 21, 1987; accepted: May 19, 1988

DIE REAKTION VON $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ MIT $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ - EIN BEITRAG ZUM REAKTIONSVERHALTEN VON POLYFLUORALKYLIOD-VERBINDUNGEN MIT METALL-ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

HORST LANGE* und DIETER NAUMANN

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund
Postfach 500 500, 4600 Dortmund 50 (BRD)

SUMMARY

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ reacts with $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ in two steps by $\text{CF}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -exchange to yield $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ and $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ along with CH_3I . Although the previously unknown Cd-compounds decompose readily in the course of the reaction and thus could not be isolated, they have been identified unambiguously by ^1H , ^{19}F -n.m.r.-spectroscopy. This reaction shows that the iodine in alkyl iodine-compounds has to be strongly positively polarized to allow a reaction between alkyl iodine- and dialkylcadmium-compounds.

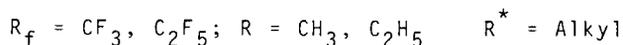
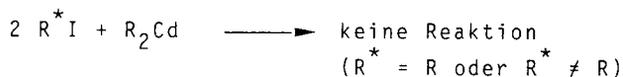
ZUSAMMENFASSUNG

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ durch $\text{CF}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Austausch in zwei Schritten zu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ und $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ unter gleichzeitiger Bildung von CH_3I . Obwohl die vorher unbekanntes Cd-Verbindungen sich schon während des Reaktionsverlaufs zersetzen und daher nicht isoliert werden konnten, gelang ihre eindeutige Identifizierung durch ^1H , ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die Reaktion zeigt, daß das Iod in Alkyl iod-Verbindungen stark positiv polarisiert werden muß, um eine Reaktion zwischen Alkyl iod- und Dialkylcadmium-Verbindungen zu ermöglichen.

*Neue Anschrift: Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen (BRD).

EINLEITUNG

Wie wir bereits berichteten, setzen sich Perfluoralkyliod-Verbindungen in Gegenwart von Lewis-Basen, wie z. B. Diglyme sehr leicht mit Dialkylcadmium-Verbindungen unter stufenweisem R_f/R -Gruppenaustausch zu Perfluoralkylcadmium-Verbindungen um [1]. Demgegenüber ist bekannt, daß Alkyliodide mit Alkylcadmium-Verbindungen nicht reagieren [2]:

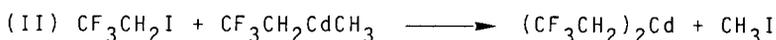


Diesen gravierenden Unterschied im Reaktionsverhalten führen wir auf die im Gegensatz zu den Alkyliodiden positive Polarisierung des Iods in den Perfluoralkyliod-Verbindungen durch die hohe Gruppenelektro negativität der Perfluoralkylgruppen zurück, die vermutlich zu einer elektronentransferkatalysierten Reaktion zwischen $R_f I$ und $R_2 Cd$ mit Ladungstransfer zwischen carbanionischer Alkylgruppe im $R_2 Cd$ und elektronendefizientem Iod im $R_f I$ führt. Feiring [3] konnte für ähnliche Umsetzungen von Alkylthiolaten mit Perfluoralkyliod-Verbindungen elektronentransferkatalysierte Reaktionen bereits nachweisen. Um die Hypothese weiter zu erhärten, daß für eine Reaktion zwischen Alkyliod-Verbindung und Dialkylcadmium ein positiv polarisiertes Iod-Atom essentiell ist und um zu testen, ob die hohe Gruppenelektro negativität der CF_3 -Gruppe auch über eine Methylengruppe hinweg eine hinreichende Elektronendefizienz am Iod zu induzieren vermag, haben wir die Umsetzung von CF_3CH_2I mit $(CH_3)_2Cd$ in Gegenwart von Diglyme untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

CF_3CH_2I reagiert mit $(CH_3)_2Cd$ in analoger Weise wie die Perfluoralkyliodide in Gegenwart von Diglyme bei Raumtemperatur

in zwei Schritten unter $\text{CF}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Austausch, jedoch wesentlich schwerfälliger:



Entsprechend dieser Reaktionssequenz kann zunächst $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ identifiziert werden, aus dem sich anschließend langsam $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ bildet. Diese bisher unbekanntes Cd-Verbindungen können während der NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsablaufs aufgrund chemischer Verschiebung und $111/113\text{Cd}$ -Satelliten der ^1H , ^{19}F -NMR-Signale eindeutig identifiziert werden. So ist das CH_2 -Signal im $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ gegenüber dem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ in charakteristischer Weise hochfeldverschoben und die chemischen Verschiebungen der ^1H , ^{19}F -NMR-Signale sowie die Größe der $^3\text{J}(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante sind erwartungsgemäß den NMR-Daten des $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ sehr ähnlich (vgl. Tab. 1). Anders als bei den quantitativ ablaufenden $\text{R}_f\text{I}/\text{R}_2\text{Cd}$ -Austauschreaktionen [1] lag hier jedoch auch in Gegenwart eines hohen stöchiometrischen Überschusses von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ stets $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ im Gemisch mit $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ vor. Nach mehrtägiger Reaktion wurde lediglich vollständige Zersetzung der Cd-Verbindungen beobachtet; die Zersetzung verläuft unglücklicherweise parallel zur $\text{CF}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Austauschreaktion und verhinderte bisher die Isolierung von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ bzw. $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$.

Daß im Unterschied zu z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ zwischen $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ überhaupt eine Reaktion abläuft, kann auf den induktiven Einfluß der CF_3 -Gruppe über die CH_2 -Gruppe hinweg auf das Iod zurückgeführt werden. Die Methylengruppe schwächt den -I-Effekt der CF_3 -Gruppe zwar ab, blockiert ihn aber nicht vollständig. Das Resultat ist die im Vergleich zu CF_3I oder $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ erwartungsgemäß verminderte Reaktivität des $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$. Allgemein unterstreicht diese Reaktion, wie wichtig die Präsenz stark elektronegativer Gruppen zur positiven Polarisierung des Iods ist, um überhaupt eine Reaktion zwischen Alkyl- und Dialkylcadmium-Verbindungen zu ermöglichen.

TABELLE 1

¹H, ¹⁹F-NMR-Parameter von CF₃CH₂-Element-Verbindungen¹

Substanz	δ(CF ₃)	δ(CH ₂)	³ J(¹⁹ F, H) [Hz]	² J(¹¹¹ / ¹¹³ Cd, H) ⁴ [Hz]	³ J(¹¹¹ / ¹¹³ Cd, ¹⁹ F) ⁴ [Hz]
CF ₃ CH ₂ I	-65,6 (t)	3,91 (q)	10	-	-
CF ₃ CH ₂ CdCH ₃ ²	-46,2 (t)	0,97 (q)	17,4	62	109
(CF ₃ CH ₂) ₂ Cd	-49,6 (t)	0,99 (q)	17,9	70	120
(CF ₃ CH ₂) ₂ Hg ³	-47,7 (t)	2,00 (q)	15	-	-

¹ Chemische Verschiebung in ppm; Referenz: CCl₃F intern bzw. TMS intern, J in Hz

² δ(CH₃) = -0,57 ppm

³ nach C.G. Krespan [4]

⁴ ¹¹¹Cd- und ¹¹³Cd-Satelliten konnten nicht aufgelöst werden

EXPERIMENTELLES

Unter Schutzgas und striktem Feuchtigkeitsausschluß werden bei 0 °C unter gutem Rühren zu einem Gemisch von 30,8 mmol $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ (= 6,46 g = 3,0 ml) und 13,9 mmol Diglykoldimethylether (= 1,87 g = 2,0 ml) langsam 13,9 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ (= 1,98 g = 1,0 ml) zugetropft. Die resultierende klare Lösung wird zunächst 20 min bei 0 °C gerührt; nach Erwärmen auf Raumtemperatur trübt sich im Verlaufe der Reaktion nach ca. 60 min die Lösung durch Bildung eines sehr feinen weißen Niederschlags; im ^1H -NMR-Spektrum wird CH_3I ($\delta(\text{CH}_3) = 2,12$ ppm, s) nachgewiesen. Nach 1 h Reaktionszeit wird ^1H , ^{19}F -NMR-spektroskopisch zunächst $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$, nach 48 h zusätzlich $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ identifiziert (vgl. Tab. 1); eine vollständige Umsetzung des $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ bzw. des $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CdCH}_3$ zu $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$ gelingt jedoch nicht. Nach 5tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird vielmehr vollständige Zersetzung beobachtet.

DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 93.
- 2 N.I. Sheverdina, K.A. Kocheshkov, "The Organic Compounds of Zinc and Cadmium" in 'Methods of Elements-Organic-Chemistry', Vol. 3 North Holland 1967, S. 200ff.
- 3 A. Feiring, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 191.
- 4 C.G. Krespan, J. Org. Chem. 25 (1960) 105.