

Received: June 18, 1989; accepted: August 7, 1989

TRIFLUORMETHYLIERUNGSREAKTIONEN VON $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ MIT HALOGEN-
BENZOLEN UND METHYLBENZOLEN [1]

DIETER NAUMANN* und JURGEN KISCHKEWITZ**

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500500,
D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

Substituent effects on yields and regioselectivity of photochemical and thermal trifluoromethylation reactions of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ with halogen benzenes and methyl benzenes are investigated under comparable conditions. All reactions lead to trifluoromethylated products. The yields of the thermal are always higher than those of the corresponding photochemical reactions. The reactivity of the halobenzenes increases in the series $\text{C}_6\text{H}_5\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$. Halogen substitution also occurs as a sidereaction, but H-substitution is the primary reaction pathway. During the reactions with iodobenzene tellurium containing compounds are also formed. The reactions with methyl benzenes show an increase in reactivity in the series hexamethylbenzene < mesitylene < toluene < p-xylene. In all cases only ring substituted products are detected. Reactions with toluene and p-xylene yield tellurium containing compounds as well as addition products. The ^{19}F -n.m.r. spectra of the products are given.

Neue Anschriften: * Universität zu Köln, Institut für Anorganische Chemie, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41; ** Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Substituenteneinflüsse auf Umsatz und Regioselektivität der photochemischen und thermischen Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Halogenbenzolen und Methylbenzolen unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. Alle Reaktionen führen zu trifluormethylierten Produkten. Die Ausbeuten der thermischen Umsetzungen sind stets höher als bei den entsprechenden photochemischen Reaktionen. Bei den Halogenbenzolen nimmt die Reaktivität in der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$ zu. Neben der H-Substitution findet untergeordnet auch die Halogen-Substitution statt. Darüber hinaus werden bei den Umsetzungen mit Iodbenzol auch tellurhaltige Verbindungen gebildet. Bei den Methylbenzolen wird eine Umsatzsteigerung in der Reihe Hexamethylbenzol $<$ Mesitylen $<$ Toluol $<$ p-Xylol festgestellt, wobei ausschließlich kernsubstituierte Produkte nachgewiesen werden können. Mit Toluol und p-Xylol werden neben tellurhaltigen Derivaten auch Additionsprodukte gebildet. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Produkte werden beschrieben.

EINLEITUNG

In früheren Arbeiten haben wir die Trifluormethylierungseigenschaften von CF_3I , $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$, $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ unter thermischen und photochemischen Bedingungen am Beispiel der Reaktionen mit Benzol, Pyridin und Cyclohexan [2] sowie Pyrrol, Furan und Thiophen [3] verglichen. Es zeigte sich gegenüber allen Substraten eine eindeutige Reaktivitätszunahme in der Reihe $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D} \leq \text{Hg}(\text{CF}_3)_2 \leq \text{Sb}(\text{CF}_3)_3 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$, wobei $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ und CF_3I deutlich bessere Resultate bei den Belichtungsreaktionen - verglichen mit den thermischen Umsetzungen - ergeben, während $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ deutlich reaktiver bei den thermischen Umsetzungen ist. $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexe, die in polaren Reaktionen als äußerst wirksame Trifluormethylierungsagentien bekannt sind [4], zeigten sich für diesen Reaktionstyp als völlig ungeeignet. Insgesamt stellte sich bei diesen Untersuchungen klar heraus, daß für die präparative Darstellung trifluormethylierter organischer Verbindungen nur

CF_3I und noch besser $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ geeignet sind. Zur besseren Kenntnis von Substituenteneinflüssen bei der radikalischen Trifluormethylierung aromatischer Systeme auf Umsatz und Regio-selektivität berichten wir daher in der vorliegenden Arbeit über die Ergebnisse der photochemischen und thermischen Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Halogenbenzolen und Methylbenzolen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Fluor-, Chlor-, Brom-, Iodbenzol, Benzotrifluorid, Toluol, p-Xylol, Mesitylen und Hexamethylbenzol

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in den Benzol-Derivaten können mit Ausnahme der Reaktion mit Hexamethylbenzol (F.p.: 166°C) alle photochemischen Umsetzungen ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Alle Reaktionen ergeben in unterschiedlichen Ausbeuten trifluormethylierte Produkte. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Mit Halogenbenzolen werden als Hauptprodukte Substitutionsprodukte erhalten, wobei die Gesamtausbeute der isomeren Trifluormethylhalogenbenzole wie erwartet in der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$ zunimmt. Eine exakte Einordnung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$ ist aufgrund der ^{19}F -NMR-Spektren nicht möglich, da die intensitätsschwachen Signale der in geringer Ausbeute gebildeten CF_3 -Derivate von Benzotrifluorid durch das sehr intensive NMR-Signal des im Überschuß eingesetzten Edukts überlagert werden (Benzotrifluorid: $\delta(\text{CF}_3) = -63,4$ ppm (s) [5]; m-Bis(trifluormethyl)benzol: $\delta(\text{CF}_3) = -63,8$ ppm (s) [6]; p-Bis(trifluormethyl)benzol: $\delta(\text{CF}_3) = -64,1$ ppm (s) [6]).

Als Nebenprodukte der Umsetzungen werden $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$, elementares Tellur und CF_3H gebildet. Die folgende Bruttoreaktionsgleichung verdeutlicht die Bildung der beobachteten Produkte:

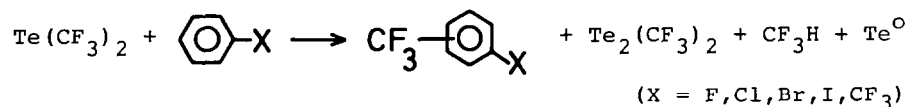












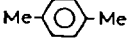
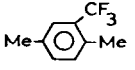
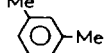
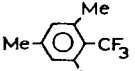
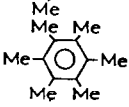
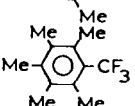


TABELLE 1

Photochemische Trifluormethylierung von Halogenbenzolen und Methylbenzolen mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$

Substrat	Molverh. Substrat/ $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	Zeit (h)	Intensität d. ^{19}F -NMR-Sign.	Produkte (Ausb.(%)) ^a
	7,30	240	1,0 2,4 1,2	o m p  (7)
	7,97	168	6,3 --- 3,2	o m p  (15)
	7,75	244	4,0 4,5 6,2	o m p  (23)
	7,30	268	--- 9,8 8,0	o m p  (28)
	6,59	264	n.b.	 (Spur)
	47	120	1,0 0,9 1,3	o m p  (32) ^a
	47	120	3,5	 (37) ^a
	40	150	0,5	 (7) ^a
	2	240	1,0	 (Spur)

^a Ausbeuten und Isomerenverhältnisse wurden durch Intensitätsvergleich der ^{19}F -NMR-Signale mit einer normierten Probe ermittelt.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen der photochemischen Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Benzol [2], bei der Benzotrifluorid in 20 % Ausbeute erhalten wird, zeigt, daß Benzol reaktiver als Fluor- und Chlorbenzol ist, aber weniger reaktiv als Brom- und Iodbenzol.

Folgende Übersicht der relativen Reaktionsraten bei der radikalischen Trifluormethylierung von Benzol und Halogenbenzolen zeigt die gute Übereinstimmung mit Literaturdaten [7,8], wobei die genannten Autoren die CF_3 -Radikale durch Photolyse von Hexafluoraceton erzeugten:

Relative Reaktionsraten der Trifluormethylierung
von Benzol im Vergleich zu Halogenbenzolen:

	[7]	[8]	eigene Ergebnisse
Benzol :	1,00	1,00	1,00
Iodbenzol :	-	1,65	1,40
Brombenzol :	0,89	0,77	1,15
Chlorbenzol:	-	0,65	0,75
Fluorbenzol:	0,35	0,48	0,35

Eine interessante Gesetzmäßigkeit ergibt sich bei der Untersuchung der Regioselektivität, die sich im unterschiedlichen Besetzungsverhältnis der isomeren Ringpositionen bei der Bildung der trifluormethylierten Produkte widerspiegelt. Während Fluorbenzol überwiegend in der meta-Position angegriffen wird, nimmt in der Reihe Chlorbenzol - Brombenzol - Iodbenzol die Besetzung der ortho-Position deutlich zugunsten der meta- und para-Position ab.

Die Bildung von Additionsprodukten ist durch ^{19}F -NMR-Spektren grundsätzlich nachgewiesen. Im Vergleich zu den Substitutionsprodukten sind die Ausbeuten aber so gering, daß in keinem Fall eine eindeutige Identifizierung möglich war. Die ^{19}F -NMR-Signale der Additionsprodukte liegen im Bereich von -68 ppm bis -75 ppm und zeigen erwartungsgemäß Aufspaltungen zu Dubletts.

Ein Angriff der CF_3 -Radikale auf die Halogenatome konnte bei keiner Belichtungsreaktion nachgewiesen werden.

Der bei den Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Halogenbenzolen beobachtete Einfluß sterischer, mesomerer

und induktiver Effekte der Halogenatome auf Ausbeute und Regio-selektivität zeigt sich auch bei den photochemischen Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Methylbenzolen. Mit zunehmender Substituentenzahl treten sterische Einflüsse in den Vordergrund. Die Reaktivität der Methylbenzole nimmt dabei in folgender Reihe ab (siehe Tab. 1):

p-Xylol > Toluol > Mesitylen > Hexamethylbenzol

Die Ausbeute der Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Methylbenzolen steigt zunächst mit zunehmender Methylgruppenzahl aufgrund der Verstärkung der mesomeren und induktiven Effekte der Methylgruppen an, erreicht bei p-Xylol ein Maximum und fällt bei der Reaktion mit Mesitylen trotz günstiger mesomerer und induktiver Voraussetzungen infolge sterischer Hinderung der raumerfüllenden Methylgruppen drastisch ab.

Die naheliegende Substitution in der Seitenkette wurde erstaunlicherweise in keinem Fall beobachtet.

Hexamethylbenzol nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als daß alle Ringpositionen durch Methylgruppen besetzt sind. Überraschenderweise findet aber auch hier keine Substitution in der Seitenkette statt. Vielmehr gibt es aufgrund der ^{19}F -NMR-Spektren ($\delta\text{CF}_3 = -64,8$ ppm (m)) deutliche Hinweise auf einen $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ -Austausch.

Thermische Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Fluor-, Chlor-, Brom-, Iodbenzol, Benzotrifluorid, Toluol, p-Xylol, Mesitylen und Hexamethylbenzol
















Die bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführten Reaktionen ergeben die gleichen Produkte wie die photochemischen Umsetzungen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 u. 3 zusammengefaßt.

Bei den thermischen Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Halogenbenzolen nimmt der Umsatzgrad wie bei den photochemischen Reaktionen in der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$ zu, wobei unter thermischen Bedingungen insgesamt deutlich höhere Umsätze erreicht werden (Tab. 2).

Während Fluor-, Trifluormethyl-, Chlor- und Brombenzol erst oberhalb 150°C mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zu den entsprechenden Trifluorme-

TABELLE 2



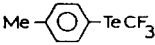




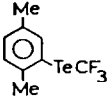


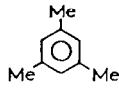
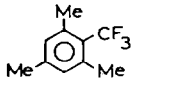
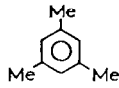
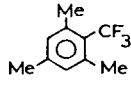
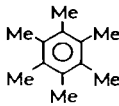
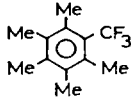
Thermische Trifluormethylierung von Halogenbenzolen mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$

Substrat	Molverh. Substrat/ $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	Temp. (°C)	Zeit (h)	Produkte (Umsatz (%)) ^a
	1	110	240	 (22)
	1	168	48	o:m:p = 0,5:1:0,3
	1	168	120	 (73) o:m:p = 0,54:1:0,33
	1	150	72	 (71)
	1	168	48	o:m:p = 1:0,06:1
	1	168	120	 (87) o:m:p = 1:0,26:0,9
	1	150	24	 (81)
	1	168	48	o:m:p = 0,6:0,3:1
	1	168	120	 (100) o:m:p = 0,9:0,5:1
	1	110	336	 (76)
	1	150	264	o:m:p = 0,15:0,8:1
	1	150	264	 (88) o:m:p = 0,06:0,7:1
	1	168	48	 (49)
	1	168	48	o:m:p = 0,1:1:1
	1	168	192	 (75) o:m:p = 0,1:1:1

^a Umsatzermittlung durch gravimetrische Bestimmung des gebildeten elementaren Tellurs, bezogen auf eingesetztes $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$. Die Isomerenverhältnisse wurden durch Intensitätsvergleich der ¹⁹F-NMR-Signale bestimmt.

TABELLE 3

Thermische Trifluormethylierung von Methylbenzolen mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$

Substrat	Molverh. Substrat/ $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit (h)	Produkte	(Ausbeute(%))
	2	150	50	o m p	 (40) ^b
					 (Spur)
	2	175	96	o m p	 (56) ^a
	1	150	72		 (44) ^b
					 (7) ^c
	1	175	48		 (73) ^a
	0,8	150	48		 (Spur)
	0,8	175	72		 (10) ^c
	1	175	68		 (5) ^c

^a gravimetrische Ausbeutebestimmung des isolierten Produkts;^b Ausbeutebestimmung durch quantitative GC, bezogen auf $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$; ^c Ausbeutebestimmung durch Intensitätsvergleich der¹⁹F-NMR-Signale mit den Signalen einer quantitativ analysierten Probe.

thylhalogenbenzolen reagieren, wird mit Iodbenzol schon bei 110°C ein Umsatzgrad von 76 % erreicht.

Darüber hinaus entstehen nur bei der Umsetzung mit Iodbenzol in geringer Ausbeute tellurhaltige Derivate, die ^{19}F -NMR-spektroskopisch als 1-Iod-3-trifluormethyltellurbenzol ($\delta(\text{CF}_3) = -26,0$ ppm (s)) und 1-Iod-4-trifluormethyltellurbenzol ($\delta(\text{CF}_3) = -25,5$ ppm (s)) identifiziert wurden. Da derartige Verbindungen thermisch instabil sind [2], können vergleichbare tellurhaltige Verbindungen bei den Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit den übrigen Halogenbenzolen aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen nicht nachgewiesen werden.

Im Unterschied zu den Belichtungsreaktionen werden bei allen thermischen Umsetzungen mit Halogenbenzolen außer der H-Substitution untergeordnet auch die Halogenatome durch CF_3 -Gruppen substituiert. Entsprechend der Abnahme der C-X-Bindungsstärken der Halogenbenzole nimmt dabei die Substitutionshäufigkeit von X durch CF_3 in der Reihe $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu. Als Reaktionsprodukte entstehen dabei Trifluormethylbenzol und je nach eingesetztem Substrat CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br oder CF_3I . Die Identifizierung dieser Verbindungen erfolgte ^{19}F -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit Literaturdaten bzw. durch Zuzusatzversuche mit authentischem Material.

Der Substituenteneinfluß auf die Regioselektivität der angreifenden CF_3 -Radikale ist wie bei den photochemischen Reaktionen klar erkennbar. Während bei Benzotrifluorid, Chlor-, Brom- und Iodbenzol eindeutig der para-Angriff der CF_3 -Radikale dominiert, überwiegt beim Fluorbenzol aufgrund der stark desaktivierenden Wirkung des Fluors die meta-Substitution.

Ebenfalls sehr deutlich nimmt die Besetzung der ortho-Position in der Reihe Chlor-, Brom-, Iod-Benzol und Benzotrifluorid ab. Hier spiegelt sich die mit der Substituentengröße zunehmende sterische Hinderung wider.

Bei den thermischen Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Methylbenzolen zeigt sich die gleiche Reaktivitätsreihenfolge wie bei den photochemischen Reaktionen:

p-Xylol > Toluol > Mesitylen > Hexamethylbenzol

Die Ausbeuten sind allerdings bei allen thermischen Umsetzungen deutlich höher (Tab. 3).

Schon bei 150°C und vergleichsweise kurzer Reaktionsdauer reagiert $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Toluol in befriedigenden Ausbeuten zu isomeren CF_3 -Toluolen. Darüber hinaus entstehen unter diesen Bedingungen in geringer Ausbeute eine bisher nicht beschriebene tellurhaltige Verbindung, die ^{19}F -NMR-spektroskopisch als p-Trifluormethyltellurtoluol ($\delta(\text{CF}_3) = -24,5$ ppm (s)) identifiziert werden konnte, sowie zwei Additionsprodukte (1. $\delta(\text{CF}_3) = -69,5$ ppm (d), $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz; 2. $\delta(\text{CF}_3) = -73,1$ ppm (d), $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 9,0$ Hz, die vermutlich folgende Strukturen besitzen:



Bei 175°C und etwas längerer Reaktionszeit werden nur isomere Trifluormethyltoluole (o:m:p = 0,9:0,4:1) nachgewiesen. Tellurhaltige Verbindungen oder Additionsprodukte zersetzen sich bei dieser Temperatur wegen ihrer geringeren Temperaturstabilität. Die Trifluormethyltoluole werden mittels präparativer Gaschromatographie in 56 % Ausbeute isoliert. Auf eine Isomerentrennung wurde verzichtet.

Die Umsetzungen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit p-Xylol führen zu noch besseren Resultaten. Bei 150°C beträgt die Ausbeute an Trifluormethyl-p-Xylol bereits 44 %. Als Nebenprodukt entsteht Trifluormethyltellur-p-Xylol. Diese ebenfalls neue Verbindung konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert werden ($\delta(\text{CF}_3) = -24,3$ ppm (s)). Additionsprodukte werden nur in Spuren gebildet, die Identifizierung gelang nicht. Bei 175°C verläuft die Reaktion ebenso glatt wie die Umsetzung mit Toluol. Als Hauptprodukt wird neben sehr geringen Verunreinigungen Trifluormethyl-p-Xylol nach nur 48 Stunden in 73 % Ausbeute erhalten.

Auch die thermischen Umsetzungen mit Mesitylen und Hexamethylbenzol führen selbst bei 175°C nur in geringen Ausbeuten

TABELLE 4

 ^{19}F NMR-Daten der trifluormethylierten Produkte

Verbindung	Isomeres	$\delta(\text{CF}_3)$ (ppm)	Multiplizität
	e	ortho meta para	$d \quad {}^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 18,8 \text{ Hz}$
	e	ortho meta para	s s s
	e	ortho meta para	s s s
	e	ortho meta para	s s s
	e	meta para	s s
	e	ortho meta para	s s s
	a	ortho meta para	s s s
	a		${}^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 8,0 \text{ Hz}$
	a		${}^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 9,0 \text{ Hz}$
	a	para	s
	b		s
	b		s
	c		m
	d		m

Standard: CCl_3F intern; s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett;
 Lösungsmittel: ^a Toluol, ^b p-Xylol, ^c Mesitylen, ^d DMF,
 e entsprechendes Halogenbenzol.

zu Trifluormethylmesitylen (10%) bzw. Pentamethylbenzotri-fluorid (5%).

In Tab. 4 sind die ^{19}F -NMR-Daten aller hergestellten Ver-bindungen zusammengestellt.

EXPERIMENTELLES

Analysengeräte

Die ^1H - und ^{19}F -Routine-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät R32 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen (^1H -NMR bei 90 MHz, ^{19}F -NMR bei 84,6 MHz). Die Aufnahme der Fourier-Transform-NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät AM 300 der Firma Bruker (^1H -NMR bei 300,3 MHz, ^{19}F -NMR bei 282,4 MHz). Als interne Standards dienten CCl_3F und TMS. Negative Werte der chemischen Verschiebung bedeuten Hochfeldverschiebung. Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen, GC/MS-Kopp-lungen mit dem MATCH 7 der Firma Varian. Bruchstücke, die aus der Fragmentierung des C-Gerüsts entstanden, sind nicht geson-dert angegeben. Die IR-Messungen erfolgten mit dem Perkin-Elmer-Gerät 580B. Präparative gaschromatographische Trennungen wurden mit dem Gerät F21, quantitative Messungen mit dem Gerät F22 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Ramanmessungen erfolgten mit dem Gerät PHO der Firma Coderg in Verbindung mit dem Exciter der Firma Spectra Physics.

Versuchsapparaturen

Die photochemischen Umsetzungen wurden in einer Belich-tungsapparatur aus Duranglas, bestehend aus Schlenkrohr, In-tensivkühler mit Argonaufsatz sowie einem extern angebrachten Quecksilberhochdruckstrahler TQ 150 der Fa. Heraeus (Hanau) durchgeführt. Der Abstand der Strahlungsquelle zum Reaktions-gefäß betrug 5 cm. Es wurde nur die flüssige Phase bestrahlt.

Thermische Reaktionen erfolgten in geschlossenen Duran-glas-Bombenrohren (4 mm Wandstärke, 10 cm^3 Leervolumen).

Die eingesetzten Substrate wurden getrocknet, Flüssigkeiten zusätzlich destilliert. Alle Umsetzungen fanden unter Schutzgasatmosphäre statt.

Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Fluor-, Chlor-, Brom-, Iodbenzol, Benzotrifluorid und Toluol, p-Xylol, Mesitylen, Hexamethylbenzol

Photochemische Umsetzungen mit Halogenbenzolen (vgl. Tab. 1)

Ansätze:

- 1 2,85 g (10,7 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 8,9 g (92,6 mmol) Fluorbenzol
- 2 2,85 g (10,7 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 9,6 g (85,3 mmol) Chlorbenzol
- 3 2,85 g (10,7 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 13,0 g (82,9 mmol) Brombenzol
- 4 2,85 g (10,7 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 15,9 g (78,1 mmol) Iodbenzol
- 5 2,85 g (10,7 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 10,3 g (70,5 mmol) Benzotrifluorid

Photochemische Umsetzungen mit Methylbenzolen (vgl. Tab. 1)

Ansätze:

- 6 0,265 g (1,0 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 4,34 g (47,0 mmol) Toluol
- 7 0,265 g (1,0 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 4,99 g (47,0 mmol) p-Xylol
- 8 0,265 g (1,0 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 4,80 g (40,0 mmol) Mesitylen
- 9 0,265 g (1,0 mmol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$, 0,32 g (2,0 mmol) Hexamethylbenzol, 5 ml CCl_3F

Thermische Trifluormethylierungsreaktionen von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Fluor-, Chlor-, Brom-, Iodbenzol, Benzotrifluorid und Toluol, p-Xylol, Mesitylen, Hexamethylbenzol

Thermische Umsetzungen mit Halogenbenzolen (vgl. Tab. 2)

Ansätze: Nr.	T/°C	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ g (mmol)	Halogenbenzol g (mmol)
10a	110	2,85 (10,7)	1,0 (10,7) Fluorbenzol
10b	168	2,85 (10,7)	1,0 (10,7) Fluorbenzol
10c	168	2,85 (10,7)	1,0 (10,7) Fluorbenzol
11a	150	2,85 (10,7)	1,2 (10,7) Chlorbenzol
11b	168	2,85 (10,7)	1,2 (10,7) Chlorbenzol
11c	168	2,85 (10,7)	1,2 (10,7) Chlorbenzol
12a	150	2,85 (10,7)	1,7 (10,7) Brombenzol

Thermische Umsetzungen mit Halogenbenzolen (Fortsetzung)

Ansätze: Nr.	T°C	Te(CF ₃) ₂ g (mmol)	Halogenbenzol g (mmol)
12b	168	2,85 (10,7)	1,7 (10,7) Brombenzol
12c	168	2,85 (10,7)	1,7 (10,7) Brombenzol
13a	110	2,85 (10,7)	2,2 (10,7) Iodbenzol
13b	150	2,85 (10,7)	2,2 (10,7) Iodbenzol
14a	168	2,85 (10,7)	1,57 (10,7) Benzotrifluorid
14b	168	2,85 (10,7)	1,57 (10,7) Benzotrifluorid

Thermische Umsetzungen mit Methylbenzolen (vgl. Tab. 3)

Ansätze: Nr.	T°C	Te(CF ₃) ₂ g (mmol)	Methylbenzol g (mmol)
15a	150	2,65 (10,0)	1,84 (20,0) Toluol
15b	175	2,65 (10,0)	1,84 (20,0) Toluol
16a	150	2,65 (10,0)	1,06 (10,0) p-Xylol
16b	175	2,65 (10,0)	1,06 (10,0) p-Xylol
17a	150	2,65 (10,0)	0,96 (8,0) Mesitylen
17b	175	2,65 (10,0)	0,96 (8,0) Mesitylen
18a	175	2,65 (10,0)	1,62 (10,0) Hexamethylbenzol

Produkte:

1-Fluor-2-trifluormethylbenzol: (aus 1,10b,10c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -62,2 ppm (d), ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 18,8 Hz [5]

δ(F) = -113,6 ppm (m)

1-Fluor-3-trifluormethylbenzol: (aus 1)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -63,9 ppm (s); δ(F) = -110,0 ppm (m) [5]

1-Fluor-4-trifluormethylbenzol: (aus 1)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -63,0 ppm (s); δ(F) = -106,7 ppm (m) [5]

1-Chlor-2-trifluormethylbenzol: (aus 2,11b,11c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -64,0 ppm (s) [5]

1-Chlor-3-trifluormethylbenzol: (aus 2,11b,11c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -64,2 ppm (s) [5]

1-Chlor-4-trifluormethylbenzol: (aus 2,11b,11c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -63,6 ppm (s) [5]

1-Brom-2-trifluormethylbenzol: (aus 3,12b,12c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -63,1 ppm (s) [5]

1-Brom-3-trifluormethylbenzol: (aus 3,12b,12c)

¹⁹F-NMR: δ(CF₃) = -63,2 ppm (s) [5]

- 1-Brom-4-trifluormethylbenzol: (aus 3,12b,12c)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -62,9$ ppm (s) [5]
- 1-Iod-2-trifluormethylbenzol: (aus 13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -60,2$ ppm (s)
- 1-Iod-3-trifluormethylbenzol: (aus 4,13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -63,3$ ppm (s)
- 1-Iod-4-trifluormethylbenzol: (aus 4,13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -63,8$ ppm (s)
- 1-Iod-3-trifluormethyltellurbenzol: (aus 13a)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -26,0$ ppm (s)
- 1-Iod-4-trifluormethyltellurbenzol: (aus 13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -25,5$ ppm (s)
- 1,2-Bis(trifluormethyl)benzol: (aus 14a,14b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -59,8$ ppm (s) [6]
- 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol: (aus 14a,14b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -63,8$ ppm (s) [6]
- 1,4-Bis(trifluormethyl)benzol: (aus 14a,14b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -64,1$ ppm (s) [6]
- 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol: (aus 14b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -60,2$ ppm (s)
- Benzotrifluorid: (aus 10c,11b,11c,12b,12c,13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -63,8$ ppm (s) [5]
- CF_4 : (aus 10c)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{F}) = -64,6$ ppm (s) [9]
- CF_3Br : (aus 12c)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -18,2$ ppm (s) [10]
- CF_3I : (aus 13a,13b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -5,2$ ppm (s)
- o-Trifluormethyltoluol: (aus 6,15a,15b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -63,2$ ppm (s) [11]
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2,31$ ppm (s); $\delta(\text{H}) = 7,6$ ppm (m)
- m-Trifluormethyltoluol: (aus 6,15a,15b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -62,9$ ppm (s) [11]
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2,20$ ppm (s); $\delta(\text{H}) = 7,5$ ppm (m)
- p-Trifluormethyltoluol: (6,15a,15b)
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -62,2$ ppm (s) [11]
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2,10$ ppm (s); $\delta(\text{H}) = 7,4$ ppm (m)
- p-Trifluormethyltellurtoluol: (aus 15a)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -24,5$ ppm (s)

3-Methyl-6-trifluormethyl-1,3-cyclohexadien: (aus 15a)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -69,5$ ppm (d), $^3\text{J}(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz

1-Methyl-6-trifluormethyl-1,3-cyclohexadien: (aus 15a)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -73,1$ ppm (d), $^3\text{J}(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 9,0$ Hz

Trifluormethyl-p-Xylol: (aus 7,16a,16b)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -60,87$ ppm (q), $^5\text{J}(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1,5$ Hz (in

Aceton d_6)

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3)$ (C1) = 2,28 ppm (m); $\delta(\text{CH}_3)$ (C4) = 2,22 ppm (m);

δH (C2) = 7,14 ppm (d), $\text{J}(^1\text{H}(\text{C2}), ^1\text{H}(\text{C3})) = 7,9$ Hz; $\delta\text{H}(\text{C3}) =$

7,19 ppm (d), $\text{J}(^1\text{H}(\text{C3}), ^1\text{H}(\text{C2})) = 7,9$ Hz; $\delta\text{H}(\text{C5}) = 7,32$ ppm (s)

IR-Spektrum (KBr-Platten) (cm^{-1}): 2939 m, 1515 s, 1460 m,

1421 s, 1380 w, 1325 vs; 1286 vs, 1220 m, 1204 vs, 1171 vs,

1140 vs, 1123 vs, 1060 vs ($\nu\text{C-F}$); 990 w, 888 s, 821 vs, 739 w;

672 s (δCF_3), 522 w, 456 w

Raman-Spektrum (cm^{-1}): 1625 w; 1380 w, 1320 w, 1280 w, 1200 s,

1060 w ($\nu\text{C-F}$); 888 s, 760 vs (δCF_3); 670 w, 470 vs

Massenspektrum (70 eV, 80°C) m/e: Molekülpeak 174 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3^+$,

82 %) 173 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3^+$, 16 %), 159 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3^+$, 71 %), 155 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_2^+$,

10 %), 105 (C_8H_9^+ , 75 %), 69 (CF_3^+ , 100 %)

Trifluormethylmesitylen: (aus 8,17a17b)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -64,2$ ppm (m)

Pentamethylbenzotrifluorid: (aus 9,18a)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = -64,8$ ppm (m)

Darüber hinaus wurden bei allen Umsetzungen $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ ($\delta(\text{CF}_3) = -27,0$ ppm (s) [12], CF_3H ($\delta(\text{CF}_3) = -79,2$ ppm (d), $^2\text{J}(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 80$ Hz [13]) elementares Tellur sowie Polymerisationsprodukte gebildet.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Kalichemie AG, Hannover, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von J. Kischkewitz, Universität Dortmund, 1986.
- 2 D. Naumann, B. Wilkes und J. Kischkewitz, J. Fluorine Chem., 30 (1985) 73.
- 3 D. Naumann und J. Kischkewitz, J. Fluorine Chem., 46 (1990) 265.
- 4 H. Lange, Dissertation Universität Dortmund, 1983.
- 5 G.A. Olah und Y.K. Mo, J. Org. Chem., 38 (1973) 2686.
- 6 V.A. Grinberg, V.R. Polishchuk, L.S. German, L.S. Kanevskii und Yu.B. Vasil'ev, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 27 (1978) 673.
- 7 S.W. Charles, J.T. Pearson und E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 1156.
- 8 I.M. Whittemore, A.P. Stefani und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 3799.
- 9 G.A. Webb, Annual Reports on NMR-Spectroscopy 10b, (1980).
- 10 N. Müller und D.T. Carr, J. Phys. Chem., 67 (1963) 112.
- 11 R. Brownlee und D.J. Craik, Aust. J. Chem., 33 (1980) 2555.
- 12 J. Kischkewitz und D. Naumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 547 (1987) 167.
- 13 C.H. Dungan und J.R. van Wazer, Compilation of Reported ¹⁹F-NMR Chemical Shifts, Wiley 1970.