

Die Reaktionen von Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexen mit Arylcarbonsäurechloriden: Synthese von Aryl-(perfluoralkyl)ketonen, (Perfluoralkyl-dihydropyridin)-arylcarbonsäureamiden, α, α -Bis(trifluormethyl)benzylalkoholen und Benzoessäure- α, α -bis(trifluormethyl)-benzylestern*

Dieter Naumann**, Martina Finke, Horst Lange, Wolfgang Dukat und Wieland Tyrra

Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, Greinstraße 6, W-5000 Köln 41 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juli 1991; akzeptiert den 17. September 1991)

Professor Peter Sartori zum 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract

Perfluoroalkylcadmium complexes react with aroyl halides in the presence of strong bases such as pyridine to give the corresponding ketones ArCOR_f (which can be isolated in 5–51% yield) and (perfluoroalkyldihydropyridine)aroylamides. The pure substances are obtained by chromatography. Aroyl fluorides and α, α -bis(trifluoromethyl)benzyl alcohols and benzoic acid- α, α -bis(trifluoromethyl)benzyl esters can be isolated as by-products. The dependency of the products formed on the kind of bases used as well as the reaction mechanisms are described. All products were identified by their ^{19}F , ^1H , ^{13}C NMR, mass and IR spectra, and by elemental analysis.

Zusammenfassung

Perfluoroalkylcadmium-Komplexe reagieren mit Arylcarbonsäurechloriden in Gegenwart starker Basen wie Pyridin zu den entsprechenden Ketonen ArCOR_f (die in 5–51%-iger Ausbeute isoliert werden können) und (Perfluoroalkyl-dihydropyridin)arylcarbonsäureamiden. Durch chromatographische Trennung werden die Reinsubstanzen erhalten. Als Nebenprodukte werden neben den Arylcarbonsäurefluoriden auch α, α -Bis(trifluormethyl)benzylalkohole und Benzoessäure- α, α -bis(trifluormethyl)benzylester isoliert. Die Produktverteilung in Abhängigkeit verschiedener Basen sowie der Mechanismus der Reaktionen werden beschrieben. Die Identifizierung der Produkte erfolgt durch ^{19}F -, ^1H -, ^{13}C -NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie Elementaranalysen.

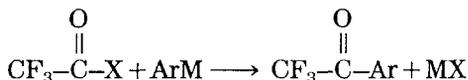
Einleitung

In der Literatur sind eine Vielzahl von Methoden beschrieben, die zur Darstellung von Aryl(perfluoralkyl)ketonen geeignet sind. Darunter sind die

*Teile der Dissertation von M. Finke (1988), H. Lange (1983), W. Dukat (1986), W. Tyrra (1989), Universität Dortmund.

**Autor für Korrespondenz

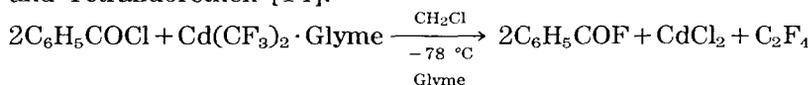
Reaktionen von Perfluoralkancarbonsäuren, insbesondere Trifluoressigsäure, und ihren Derivaten am besten untersucht [1–6].



X = OH, OR, Cl; M = Li [1, 2], MgBr [3, 4], CdAr [5, 6].

Eine klassische Methode ist die Friedel–Crafts-Acylierung von Benzol [7, 8]. Über Halogenid-Perfluoralkylgruppen-Austauschreaktionen an Arylhalogeniden gibt es bisher nur einige wenige Beispiele; dabei werden als Perfluoralkylgruppenüberträger Zink- [9], Lithium- [10] und Magnesium- [11] Derivate sowie CF_3I (durch Kupfer katalysiert) [12] eingesetzt.

Schmeißer und Weidenbruch berichteten über die selektive Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{F}_5$ bei der Reaktion von $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ [13]. Dagegen erhielten Krause und Morrison bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ selbst bei tiefer Temperatur ausschließlich Benzoylfluorid und Tetrafluorethen [14]:



Im Rahmen unserer Untersuchungen über polare Perfluoralkylierungsreaktionen mit Perfluoralkylcadmium-Komplexen (insbesondere $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen) konnten zahlreiche neue oder auf anderen Wegen nur schwer zugängliche Perfluoralkylelement-Verbindungen durch Metathesereaktionen aus den entsprechenden Elementhalogeniden, -nitraten und -trifluoracetaten dargestellt werden [15, 16]. Aus vergleichenden Betrachtungen konnte ein Konzept entwickelt werden, das die Voraussetzungen für den Verlauf einer erfolgreichen polaren Perfluoralkylgruppenübertragung beschreibt [17]. Hierauf aufbauend beschreiben wir in dieser Arbeit unsere Ergebnisse der Reaktionen von Perfluoralkylcadmium-Komplexen mit Arylcarbonsäurehalogeniden.

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln in einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Für die Isolierung der Produkte ist das Arbeiten in der N_2 -Atmosphäre nicht notwendig, der Einsatz wasserfreier Lösungsmittel zur Verhinderung der Ketalbildung allerdings sinnvoll.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit dem FT-NMR-Spektrometer AM 300 der Fa. Bruker (^1H : 300,3 MHz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ intern; ^{19}F : 282,4 MHz; CCl_3F extern; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 75,5 MHz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ intern). Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu niedrigen Frequenzen (hohem Feld). Die Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren erfolgte mit Hilfe von Inkrementen [18], durch Aufnahme von DEPT-Spektren sowie Entkopplungsexperimenten (^1H -NMR).

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer Modell 580 B. Es werden nur C–O-Valenzschwingungen angegeben. MS-Spektren: A. Finnigan MAT 8230 (70 eV); B. GC/MS Varian MATCH 7 (16 eV und 70 eV). Es sind im Folgenden im Regelfall nur Molpeak und Basispeak aufgeführt. GC: präparativ: Perkin-Elmer F21 analytisch: Perkin-Elmer F22. Säulenchromatographie, Silicagel 63-100, 60 Å. CHN-Analysen: Carlo Erba Elemental-Analyser 1106. Schmelzpunktbestimmungen: Büchi SMP 20.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die Menge eingesetzten Säurehalogenids.

Es wurden kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen eingesetzt, die nach Standardmethoden gereinigt wurden. Die Darstellung der weiteren Derivate erfolgte nach Literaturvorschriften: $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot \text{D}$ [19], ArCOCl (mit SOCl_2) [20], $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ [21]. 4-Chlorphenyl(trifluormethyl)keton und 2-Furan(trifluormethyl)keton wurden nicht isoliert.

Die Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)cadmium–Glyme-Komplexes mit Benzoylchlorid in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Acetonitril und N,N-Dimethylformamid

Zu einer Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ in 5 ml des entsprechenden Lösungsmittels werden bei Raumtemperatur 0,35 ml (3,0 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ pipettiert. Die Reaktionsmischung in CH_2Cl_2 trübt sich innerhalb weniger Minuten; die in CH_3CN und DMF erst nach mehreren Stunden. ^{19}F -NMR-spektroskopisch läßt sich nach einer Reaktionszeit von 1–2 Stunden in CH_2Cl_2 , 1 Tag in CH_3CN bzw. 2 Tagen in DMF Benzoylfluorid als einziges fluorhaltiges Derivat nachweisen. ^{19}F -NMR: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$: $\delta + 19,0$ ppm, s.

A. Die Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)cadmium–Glyme-Komplexes mit Arylcarbonsäurechloriden in Pyridin

Zu einer Lösung von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ in Pyridin wird bei 0 °C eine Lösung des entsprechenden Säurechlorids in Pyridin getropft. Die anfangs klare, hellbraune Lösung wird dunkelbraun; nach ca. 30 min kann das Ausfallen von CdCl_2 beobachtet werden. Experimentelle Details und die Produktverteilung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Isolierung des 4-Methylphenyl(trifluormethyl)ketons – Alle leicht flüchtigen Substanzen werden bei Raumtemperatur im Hochvakuum abdestilliert. Das Destillat wird in 50 ml Diethylether aufgenommen, mehrmals mit verdünnter Salzsäure gewaschen und abschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Gemisch aus Säurefluorid, Keton, Glyme und Diethylether wird eingeeengt und anschließend gaschromatographisch getrennt. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ kann als farblose, wohlriechende Flüssigkeit gewonnen werden.

4-Methylphenyl(trifluormethyl)keton: Ausbeute 0,3 g (27%); Fp. +5 °C. MS (70 eV, m/e): 188 (23%, M^+); 119 (100%, ArCO^+). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. [5, 22]). Elementaranalyse: C, 56,90% (57,45%); H, 3,25% (3,75%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Zusammenstellung der NMR-Daten der Aryl(trifluormethyl)ketone ArCOCF₃ (δ in ppm, J in Hz)

Ar	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3-NO ₂ C ₆ H ₄	2-C ₄ H ₉ S
¹⁹ F-NMR in δ (CF ₃)	CDCl ₃ -72,1	(CD ₃) ₂ CO -70,8	(CD ₃) ₂ CO -70,5	CDCl ₃ -71,5	CD ₃ CN -71,5	(CD ₃) ₂ CO -72,1
¹ H-NMR in δ (2-H)	CDCl ₃ 8,1	(CD ₃) ₂ CO 7,9	(CD ₃) ₂ CO 8,0	CDCl ₃ 8,3	CD ₃ CN 8,7	CDCl ₃ -
δ (3-H)	7,7	7,3	7,1	8,5	-	8,0
δ (4-H)	7,5	^a	^b	-	8,6	7,3
δ (5-H)	7,7	7,3	7,1	8,5	7,9	7,9
δ (6-H)	8,1	7,9	8,0	8,3	8,4	-
¹³ C-NMR in δ (CF ₃)	CDCl ₃ 116,7	(CD ₃) ₂ CO 117,7	(CD ₃) ₂ CO 118,0	CDCl ₃ 116,2	CDCl ₃ 116,2	CDCl ₃ 116,6
¹ J(¹⁹ F- ¹³ C)	291,2	291,2	291,0	291,1	290,7	289,9
δ (CO)	180,3	180,4	179,2	179,3	178,8	173,8
² J(¹⁹ F- ¹³ C)	34,4	34,2	34,2	36,9	36,6	36,9
δ (1-C)	129,8	128,1	123,3	134,2	131,1	-
δ (2-C)	129,9	130,7	133,3	131,2	124,8	136,7 ^c
δ (3-C)	129,0	130,7	115,4	124,1	148,6	138,3 ^c
δ (4-C)	135,1	148,2 ^a	166,6 ^b	151,5	130,6	136,7 ^c
δ (5-C)	129,0	130,7	115,4	124,1	129,6	129,4 ^c
δ (6-C)	129,9	130,7	133,3	131,2	135,2	-

^a¹H-NMR: δ (CH₃) 2,4 ppm; ¹³C-NMR: δ (CH₃) 21,6 ppm.^b¹H-NMR: δ (OCH₃) 3,9 ppm; ¹³C-NMR: δ (OCH₃) 56,2 ppm.^cEine genaue Zuordnung kann nicht getroffen werden.

Isolierung von 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton und (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid – Von der Reaktionsmischung wird das gebildete CdCl_2 abfiltriert. Das klare, dunkelbraune Filtrat wird mit 2 g Silicagel versetzt. Alle leichtflüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur destilliert. Der hellbraune pulverige Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule (Länge 500 mm, Durchmesser 30 mm) aufgetragen. Zunächst wird eine rosafarbene Zone mit 500 ml einer Cyclohexan/Diethylether-Mischung (5:1 V/V) eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.2 g (0.5 mmol) des 4-Nitrobenzoesäure- α, α -bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylesters ($4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NO}_2$), der leicht verunreinigt ist.

Durch weiteres Eluieren mit 1000 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches wird eine gelbe Lösung erhalten, aus der 1,3 g eines leuchtend gelben Feststoffes, bestehend aus einem Teil (4'-Trifluormethyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid und zwei Teilen (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid, isoliert wird. Als 3. Fraktion wird mit 1000 ml Cyclohexan/Diethylether (2:1 V/V) das 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton eluiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittelgemisches wird ein öliges, hellbraunes Feststoff erhalten, aus dem innerhalb von 48 Stunden bei Raumtemperatur im Hochvakuum das reine Keton in Form hellgelber Kristalle sublimiert wird.

4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton: Ausbeute 0,9 g (36%); F. 47 °C; MS (70 eV, m/e): 219 (3%, M^+); 150 (100%, ArCO^+). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. [23]). Elementaranalyse: C, 43,55% (43,85%); H, 1,75% (1,84%); N, 6,50% (6,39%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die 2. Fraktion, die das Isomergemisch der beiden Benzamide enthält, wird in 20 ml Diethylether gelöst und auf 2 g Silicagel aufgezogen. Das beladene Silicagel wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und mit Cyclohexan/Diethylether (7:1 V/V) eluiert. Dabei erhält man eine ca. 10 cm lange gelbe Zone. Wird die gelbe Zone in zwei Fraktionen aufgeteilt, besteht die erste Fraktion aus 95% (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid und 5% (4'-Trifluormethyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid; in der zweiten Fraktion liegen beide Isomere im Verhältnis 1:1 vor.

Durch Umkristallisieren aus einem Cyclohexan/Diethylether-Gemisch (1:1 V/V) kann (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid als leuchtend gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

(2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid: Ausbeute: 0,5 g (14,8%); Fp. 91–92 °C. MS (70 eV, m/e): 298 (3%, M^+); 229 (45%, $M^+ - \text{CF}_3$); 150 (100%, ArCO^+). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 51,40% (51,38%); H, 3,05% (3,04%); N, 9,30% (9,40%).

Die NMR-Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. (4'-Trifluormethyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid: $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta -74,1 \text{ ppm}$; $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 7,9 \text{ Hz}$.

Isolierung von 3-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton – Von der Reaktionsmischung wird CdCl_2 abfiltriert; das Filtrat wird mit ca. 3 g Silicagel

versetzt. Alle leichtflüchtigen Komponenten werden bei Raumtemperatur im Hochvakuum abdestilliert. Das mit den Produkten beladene Silicagel wird auf eine Chromatographiesäule gebracht und mit 1000 ml einer Cyclohexan/Diethylether-Mischung (5:1 V/V) eluiert, um das Keton von den Nebenprodukten (Ester, Benzamide) zu reinigen. Durch eine weitere Elution mit 1000 ml Cyclohexan/Diethylether (2:1 V/V) erhält man eine gelbe Lösung, von der nach dem Einengen ein hellbrauner öliges Rückstand verbleibt. Das Keton kann durch Sublimation in Form hellgelber Kristalle gewonnen werden.

3-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton: Ausbeute: 0,9 g (38%). MS (70 eV, m/e): 219 (2%, M^+); 150 (100%, $ArCO^+$). IR (KBr): $\nu(C=O) = 1730\text{ cm}^{-1}$ (vgl. [22, 24]). Elementaranalyse: C, 43,70% (43,85%); H, 1,80% (1,84%); N, 6,70% (6,39%). Die NMR Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

B. Umsetzungen des Bis(pentafluorethyl)cadmium-Diacetonitril-Komplexes, des Bis(heptafluor-n-propyl)cadmium-Glyme-Komplexes und des Bis(heptafluor-i-propyl)cadmium-Diacetonitril-Komplexes mit 4-Nitrobenzoylchlorid

Zu einer Lösung des entsprechenden Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexes wird bei 0 °C eine Lösung von 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin getropft. Die anfangs klare, hellbraune Lösung nimmt nach dem Erwärmen eine dunkelbraune Farbe an, aus der nach ca. 30 min $CdCl_2$ auszufallen beginnt. Experimentelle Details und die Produktverteilung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Isolierung von (2'-Pentafluorethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid – Von der Reaktionsmischung wird $CdCl_2$ abfiltriert. Die verbliebene Lösung wird mit ca. 3 g Silicagel versetzt und bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende hellbraune Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und mit Cyclohexan/Diethylether (5:1 V/V) eluiert. Dabei bildet sich in der Säule eine ca. 10 cm lange gelbe Zone. Der erste Teil dieser Fraktion enthält (4'-Pentafluorethyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid und (2'-Pentafluorethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid im Verhältnis 3:97. Der zweite Teil der Fraktion enthält ebenfalls das Isomerengemisch im Verhältnis 30:70; jedoch konnte das (4'-Pentafluorethyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid durch weiteres Eluieren nicht als Reinsubstanz gewonnen werden. Die Isolierung des 4-Nitrophenyl(pentafluorethyl)ketons durch weiteres Chromatographieren gelang nicht.

(2'-Pentafluorethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid kann durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/Diethylether (1:1 V/V) in Form leuchtend gelber Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 0,35 g (6,5%); Fp. 101–103 °C. MS (70 eV, m/e): 348 (1%, M^+); 150 (100%, $ArCO^+$). IR (KBr): $\nu(C=O) = 1670\text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 47,80% (48,29%); H, 2,70% (2,61%); N, 7,85% (8,04%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Isolierung von 4-Nitrophenyl(heptafluor-n-propyl)keton und (2'-Heptafluor-n-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid – CdCl_2 wird von der Reaktionsmischung abfiltriert. Zu der verbleibenden Lösung werden ca. 3 g Silicagel gegeben. Die Lösung wird bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und mit Cyclohexan/Diethylether (5:1 V/V) eluiert. Dabei bildet sich eine etwa 20 cm lange gelbe Zone, die willkürlich in 6 Fraktionen unterteilt wird. Die 1. Fraktion enthält ausschließlich das (2'-Heptafluor-n-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid, die 2., 3. und 4. Fraktion die isomeren Benzamide in unterschiedlichen Verhältnissen, die 5. Fraktion zusätzlich noch das 4-Nitrophenyl(heptafluor-n-propyl)keton, die 6. Fraktion ausschließlich das Keton.

Das Keton kann aus der 6. Fraktion nach Destillation des Lösungsmittels als Öl erhalten werden. Eine Hochvakuumdestillation des Öls bei Raumtemperatur ermöglicht es, das Keton an einem Kühlfinger ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) als gelbes Öl abzuscheiden.

4-Nitrophenyl(heptafluor-n-propyl)keton: Ausbeute: 0,2 g (5,1%). MS (70 eV, m/e): 319 (1%, M^+); 150 (95%, ArCO^+); 50 (100%, CF_2^+). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O})=1725\text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 37,20% (37,64%); H, 1,10% (1,26%); N, 4,50% (4,39%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

(2'-Heptafluor-n-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid kann durch Einengen der 1. Fraktion und anschließende Umkristallisation aus Cyclohexan/Diethylether (1:1 V/V) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert werden. Ausbeute: 0,6 g (12,2%); Fp. 112–113 $^\circ\text{C}$. MS (70 eV, m/e): 398 (1%, M^+); 76 (100%, C_6H_4^+). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})=1670\text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 45,15% (45,24%); H, 2,30% (2,28%); N, 6,85% (7,03%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Isolierung von (4'-Heptafluor-n-propyl-1',4'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid gelang trotz wiederholten Chromatographierens nicht. ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{CF}_3) - 81,4\text{ ppm}$ (t, $^4J[^{19}\text{F}(\text{CF}_3)-^{19}\text{F}(\alpha\text{-CF}_2)] = 10,2\text{ Hz}$); $\delta(\alpha\text{-CF}_2) - 118,2\text{ ppm}$ (br); $\delta(\beta\text{-CF}_2) - 125,6\text{ ppm}$ [(d), $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 5,6\text{ Hz}$].

Isolierung von 4-Nitrophenyl(heptafluor-i-propyl)keton und (2'-Heptafluor-i-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid – Die nach dem Abfiltrieren von CdCl_2 klare braune Lösung wird mit ca. 3 g Silicagel versetzt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und mit Cyclohexan/Diethylether eluiert. Dabei bildet sich eine ca. 15 cm lange gelbe Zone, die willkürlich in 6 Fraktionen unterteilt wird. Die erste Fraktion enthält das Keton in Reinsubstanz, die zweite besteht zu 95% aus dem Keton und zu 5% aus (2'-Heptafluor-i-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid. Die weiteren Fraktionen bestehen aus Gemischen des Ketons und der isomeren Benzamide. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches läßt sich das Keton durch Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur als gelbes Öl an einem Kühlfinger ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) abscheiden.

4-Nitrophenyl(heptafluor-i-propyl)keton: Ausbeute: 0,3 g (7,6%). MS (70 eV, m/e): 319 (1%, M^+); 104 (100%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O})=1730$

cm^{-1} . Elementaranalyse: C, 37,50% (37,64%); H, 1,00% (1,26%); N, 4,45% (4,39%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Benzamid läßt sich nach Einengen und Umkristallisation aus Cyclohexan/Diethylether (1:1 V/V) bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form hellgelber Kristalle isolieren. (2'-Heptafluor-i-propyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid: Ausbeute: 0,5 g (11%); Fp. 112–113 $^{\circ}\text{C}$. MS (70 eV, m/e): 398 (1%, M^+); 150 (100%, ArCO^+). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})=1660\text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 45,70% (45,24%); H, 2,30% (2,28%); N, 7,00% (7,03%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

C. Die Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)cadmium-Glyme-Komplexes mit Arylcarbonsäurechloriden in Diethylether in Gegenwart von Pyridin

Das Arylcarbonsäurechlorid wird in Diethylether gelöst und mit einem leichten Überschuß Pyridin versetzt, wobei sich die Lösung merklich erwärmt und eine leicht gelbliche Farbe annimmt. Die Lösung wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Suspension von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ in Ether getropft. Bei Raumtemperatur erhält man eine klare gelbe Lösung, die nach 1–2 Stunden eine rosa Farbe annimmt. Das Ausfallen von CdCl_2 kann nach ca. 3 Stunden beobachtet werden. Experimentelle Details und die Produktverteilung sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

D. Die Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)cadmium-Glyme-Komplexes mit Arylcarbonsäurechloriden in Dichlormethan in Gegenwart von 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP)

Zu einer Lösung von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ in CH_2Cl_2 wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung äquimolarer Mengen ArCOCl und DMAP in CH_2Cl_2 getropft. Bei den Reaktionen der Säurechloride kann zwischenzeitlich das entsprechende Pyridiniumsalz ausfallen. Es bilden sich zwei Phasen, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur in eine übergehen. Die Reaktionslösung nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer eine intensiv gelbe Farbe an; nach 8 Stunden ist eine erste Trübung der Reaktionsmischung durch CdCl_2 zu erkennen. Die experimentellen Details und die Produktverteilungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Isolierung von Phenyl(trifluormethyl)keton — CdCl_2 wird von der Reaktionsmischung abfiltriert und CH_2Cl_2 destillativ entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Diethylether aufgenommen, mehrmals mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wird bei Normaldruck über eine Kurzwegdestille fraktioniert. Die erste Fraktion enthält hauptsächlich Diethylether und Glyme. Die zweite Fraktion (Sumpftemperatur $170\text{ }^{\circ}\text{C}$) besteht aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ und Glyme. Durch wiederholte Destillation kann $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$ als farblose Flüssigkeit gewonnen werden, die noch mit ca. 4% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ verunreinigt ist.

Phenyl(trifluormethyl)keton: Ausbeute: 2,5 g (61,3%). MS (70 eV, m/e): 174 (1%, M^+); 105 (100%, ArCO^+). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. [4, 25]). Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Isolierung von 4-Methylphenyl(trifluormethyl)keton — Die Isolierung des 4-Methylphenyl(trifluormethyl)ketons erfolgte analog zur Isolierung des Phenyl(trifluormethyl)ketons. Die Ausbeute beträgt 1,8 g (61%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die weiteren Analysendaten sind an anderer Stelle aufgeführt (Experimentelles A.).

Isolierung von 4-Methoxyphenyl(trifluormethyl)keton — Die Reaktionsmischung wird, wie für das Phenyl(trifluormethyl)keton beschrieben, aufgearbeitet. Diethylether und Glyme werden bei Normaldruck destillativ entfernt. $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ destilliert bei 50°C im Hochvakuum und kann als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

4-Methoxyphenyl(trifluormethyl)keton: Ausbeute: 2,5 g (72%). MS (70 eV, m/e): 204 (34%, M^+); 135 (100%, ArCO^+). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. [22]). Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Isolierung von 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton — Nach dem Abfiltrieren des CdCl_2 wird die Lösung eingeeengt und in 50 ml Diethylether aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Trocknung über MgSO_4 werden 3 g Silicagel hinzugefügt und der Diethylether abdestilliert. Das mit den Produkten beladene Silicagel wird auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und mit 500 ml Cyclohexan/Diethylether (5:1 V/V) eluiert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhält man 0,1 g 4-Nitrobenzoesäure- α, α -bis(trifluormethyl-4'-nitrobenzylester) (Charakterisierung s. Experimentelles G.).

Durch Elution mit weiteren 1000 ml Cyclohexan/Diethylether (3:1 V/V) können 0,2 g α, α -Bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylalkohol abgetrennt werden (Charakterisierung s. Experimentelles F.).

Das 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton läßt sich durch weiteres Eluieren mit Cyclohexan/Diethylether (2:1 V/V) gewinnen. Durch Sublimation des Rückstandes lassen sich 1,0 g (42%) des Ketons isolieren. Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weitere Analysendaten sind an anderer Stelle aufgeführt (s. Experimentelles A.).

Isolierung von 2-Thiophen(trifluormethyl)keton — Die Aufarbeitung erfolgt wie für das Phenyl(trifluormethyl)keton beschrieben. Das Keton destilliert bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die noch mit 3% des entsprechenden Säurefluorids verunreinigt ist.

2-Thiophen(trifluormethyl)keton: Ausbeute: 1,1 g (65%). MS (70 eV, m/e): 180 (7%, M^+); 111 (100%, ArCO^+). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1695 \text{ cm}^{-1}$. Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

E. Die Umsetzung des Bis(pentafluorethyl)cadmium-Diacetonitril-Komplexes mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP)

Eine Lösung von 4,0 g (21,6 mmol) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit 2,8 g (23,0 mmol) DMAP versetzt. Es bildet sich sofort das Pyridiniumchlorid. Zu der Suspension wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 4,8 g (11,1 mmol) $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Es bildet sich dabei eine ölige Phase, die sich innerhalb von 8 h im Reaktionsmedium löst. Die Lösung nimmt mit zunehmender Reaktionszeit eine leuchtend orange Farbe an und beginnt sich nach 12 h zu trüben. Nach 4-tägiger Reaktionsdauer können keine CdC_2F_5 -Derivate mehr detektiert werden. Die Produktverteilung, die aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum ermittelt wird, zeigt, daß 58% Keton, 10% (2'-Pentafluorethyl-4'-N,N-dimethylamino-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid und 32% eines nicht näher identifizierten Produktes gebildet werden.

Zur Aufarbeitung wird zunächst CdCl_2 abfiltriert, die Lösung eingeengt und in 50 ml Diethylether aufgenommen. Um DMAP zu entfernen, wird die Lösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird die Lösung eingeengt. Es verbleibt ein brauner, öliges Rückstand, aus dem 4-Nitrophenyl(pentafluorethyl)keton als gelbes Öl durch Hochvakuumdestillation isoliert werden kann. Ausbeute: 1,8 g (31%); Fp. 18–20 °C. MS (16 eV, m/e): 270 (1%, $M^+ - \text{H}$); 104 (100%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$). IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 39,70% (40,16%); H, 1,30% (1,50%); N, 5,05% (5,20%). Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

F. Darstellung des α, α -Bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylalkohols

Zu einer Lösung von 0,5 g (2,3 mmol) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ in 5 ml Pyridin werden bei 0 °C 0,8 g (2,4 mmol) $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ gegeben. ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsmischung nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur zeigen, daß das entsprechende Cadmiumalkoholat gebildet wurde ($\delta - 74,3 \text{ ppm}$, s). Die Lösung wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure versetzt und die wäßrige Phase wiederholt mit Diethylether extrahiert. Die etherischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend mit 1 g Silicagel versetzt. Danach wird über eine Chromatographiesäule (Länge 200 mm, Durchmesser 20 mm) der Alkohol als gelbe Zone mit Cyclohexan/Diethylether (4:1 V/V) eluiert. Es werden 0,4 g eines gelben Öls erhalten. Nach Lösen des Öls in 5 ml Diethylether und anschließender Zugabe der gleichen Menge Cyclohexan kristallisiert der Alkohol bei -25 °C in Form hellgelber Nadeln. Durch Hochvakuumdestillation des Lösungsmittelgemisches bei -25 °C kann der Alkohol als hellgelbes, kristallines Produkt isoliert werden.

α, α -Bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylalkohol: Ausbeute: 0,3 g (87%); Fp. 79–80 °C. MS (70 eV, m/e): 289 (43%, M^+); 220 (100%, $M^+ - \text{CF}_3$). IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3410 \text{ cm}^{-1}$ (s, br). ^{19}F -NMR[(C_2H_5) $_2\text{O}$]: $\delta - 74,7 \text{ ppm}$ (s). ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta + 8,3 \text{ ppm}$ (3-H und 5-H); $\delta + 7,9 \text{ ppm}$ (2-H und 6-H)

TABELLE 2

Zusammenstellung der NMR-Daten der 4-Nitrophenyl(perfluoralkyl)ketone $4\text{-NO}_2\text{H}_4\text{COR}_f$ (δ in ppm, J in Hz)

R_f	CF_3	CF_2CF_3	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
^{19}F -NMR in	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	CDCl_3	CDCl_3
$\delta(\text{CF}_3)$	-71,5	-81,6	-80,7 ^d t	-74,0 ^h d
$\delta(\alpha\text{-CF}_2)$		-115,8	-114,5	
$\delta(\beta\text{-CF}_2)$			-125,6 ^d q	
$\delta(\text{CF})$				-179,9 ^h sept
^1H -NMR in	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	CDCl_3	CDCl_3
$\delta(2,6\text{-H})$	8,29	8,38	8,27	8,18
$\delta(3,5\text{-H})$	8,46	8,48	8,41	8,40
^{13}C -NMR in	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	CDCl_3	CDCl_3
$\delta(\text{CF}_3)$	116,2 ^a q	119,0 ^b q, t	117,4 ^c q, t	119,2 ^j q, d
$\delta(\alpha\text{-CF}_2)$		109,4 ^c t, q	110,2 ^f t, t	
$\delta(\beta\text{-CF}_2)$			^g	
$\delta(\text{CF})$				92,7 ^k d, sept
$\delta(\text{CO})$	179,3 q	183,2 t	182,2 t	185,9 d
$^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C})$	36,9	27,8	27,8	25,3
$\delta(1\text{-C})$	134,2	136,2	135,8	139,9 ^l d
$\delta(2,6\text{-C})$	131,2	132,3	131,3	131,2
$\delta(3,5\text{-C})$	124,1	125,2	124,1	124,2
$\delta(4\text{-C})$	151,5	152,7	151,4	151,5

^a $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 291,1$ Hz.

^b $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 286,1$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 34,0$ Hz.

^c $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 268,3$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 37,1$ Hz.

^d $^4J[^{19}\text{F}(\text{CF}_3)\text{-}^{19}\text{F}(\alpha\text{-CF}_2)] = 9,1$ Hz.

^e $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 288,2$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 33,2$ Hz.

^f $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 270,3$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 32,1$ Hz.

^gDie ^{13}C -Resonanz der $\beta\text{-CF}_2$ -Gruppe konnte aufgrund der hohen Aufspaltung nicht beobachtet werden.

^h $^3J[^{19}\text{F}(\text{CF}_3)\text{-}^{19}\text{F}(\text{CF})] = 7,6$ Hz.

ⁱ $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 286,1$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 25,4$ Hz.

^k $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 221,2$ Hz; $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 31,8$ Hz.

^l $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 4,1$ Hz.

[AA'BB'-Spin-System]; $\delta + 3,7$ ppm (OH); ^{13}C -NMR[(CD_3) $_2$ CO]: $\delta + 150,1$ ppm (4-C); $\delta + 138,1$ ppm (1-C); $\delta + 129,4$ ppm (2,6-C); $\delta + 124,4$ ppm (3,5-C); $\delta + 123,7$ ppm [qq, $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 288,0$ Hz, (CF_3)]; $\delta + 78,2$ ppm [sept, $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 30,3$ Hz, C(OH)].

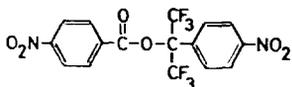
G. Darstellung des 4-Nitrobenzoesäure- α , α -bis(trifluormethyl)-4'-nitrobenzylesters

Zu einer Lösung von 0,5 g (2,3 mmol) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ in 5 ml Pyridin werden bei 0 °C 0,8 g (2,4 mmol) $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ gegeben. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hat die Lösung eine dunkelbraune Farbe angenommen. Sobald der Umsatz zum $\text{Cd}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2$ beendet ist, wird die Lösung bei 0 °C mit 0,45 g (2,4 mmol) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ versetzt.

Nach 4 Stunden ist die Reaktion vollständig unter Bildung des Esters und CdCl_2 abgelaufen.

CdCl_2 wird von der Reaktionsmischung abfiltriert und die Lösung mit ca. 1 g Silicagel versetzt. Nach dem Entfernen des Pyridins bei Raumtemperatur im Hochvakuum wird das mit Produkt beladene Silicagel auf eine Chromatographiesäule (Länge 200 mm, Durchmesser 20 mm) aufgetragen und mit 200 ml einer Cyclohexan/Diethylether-Mischung (6:1 V/V) eluiert. Nach dem Einengen verbleibt als Rückstand ein öliges, gelber Feststoff, aus dem durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/Diethylether (1:1 V/V) der Ester in Form nahezu farbloser Kristalle isoliert werden kann.

4-Nitrobenzoesäure- α , α -bis(trifluormethyl)-4'-nitrobenzylester:



Ausbeute: 0,7 g (69%); Fp. 162–163 °C. MS (70 eV, m/e): 338 (3%, M^+), 150 (100%, ArCO^+). IR(KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1765 \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: C, 43,94% (43,84%); H, 2,10% (1,84%); N, 6,30% (6,40%). ^{19}F -NMR($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta -69,9 \text{ ppm}$, s. ^1H -NMR($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta +8,38 \text{ ppm}$ (3,5-H); $\delta +8,31 \text{ ppm}$ (3',5'-H); $\delta +8,28 \text{ ppm}$ (2,6-H); $\delta +7,66 \text{ ppm}$ (2',6'-H). Die Aufspaltungsmuster der Signale bei $\delta +8,38 \text{ ppm}$ und $\delta +8,28 \text{ ppm}$ sowie $\delta +8,31 \text{ ppm}$ und $\delta +7,66 \text{ ppm}$ entsprechen denen von AA'BB'-Spin-Systemen. ^{13}C -NMR($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta +161,3 \text{ ppm}$ (CO); $\delta +152,7 \text{ ppm}$; $\delta +150,3 \text{ ppm}$ (4-C und 4'-C); $\delta +133,5 \text{ ppm}$ (1-C und 1'-C); $\delta +132,6 \text{ ppm}$; $\delta +129,5 \text{ ppm}$ (2,6-C und 2',6'-C); $\delta +125,5 \text{ ppm}$ [qq, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 289,2 \text{ Hz}$, CF_3]; $\delta +125,0 \text{ ppm}$; $\delta +124,7 \text{ ppm}$ (3,5-C und 3',5'-C); $\delta +84,4 \text{ ppm}$ [sept, $^2J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 30,6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$]. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Aromatenkohlenstoffatomen kann nicht getroffen werden.

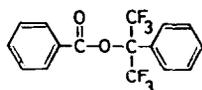
H. Die Umsetzung des Bis(trifluormethyl)cadmium-Glyme-Komplexes mit Benzoylfluorid in Pyridin

Zu einer hellbraunen Lösung von 2,0 g (5,9 mmol) $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ in 20 ml Pyridin wird bei 0 °C eine Lösung von 1,4 g (11,4 mmol) Benzoylfluorid in 5 ml Pyridin getropft. Nach 2-tägigem Rühren bei Raumtemperatur ist eine Trübung der gelbbraunen Reaktionsmischung zu beobachten. Nach 6 Tagen hat sich $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ vollständig zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (83%) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$ (17%) umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird CdF_2 abfiltriert. Das Filtrat wird mit 100 ml verdünnter Salzsäure versetzt und die gelbbraune Emulsion mehrmals mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Einengen werden 1,1 g eines grünen Öls erhalten. Das Phenyl-(trifluormethyl)keton kann durch Hochvakuumdestillation abgetrennt werden.

Benzoessäure- α , α -bis(trifluormethyl)benzylester kann durch Säulenchromatographie mit einer Cyclohexan/Diethylether-Mischung eluiert werden. Es werden 0,8 g (20,2%) eines farblosen Öls erhalten. Bei längerem Stehenlassen nimmt das isolierte Öl eine grüne Farbe an; es fallen farblose Kristalle aus.

Durch eine GC/MS-Kopplung kann bestimmt werden, daß sich das grüne Öl aus 4 Komponenten zusammensetzt, wovon 84% aus $C_6H_5COOC(CF_3)_2C_6H_5$ bestehen.

Benzoessäure- α, α -bis(trifluormethyl)benzylester:



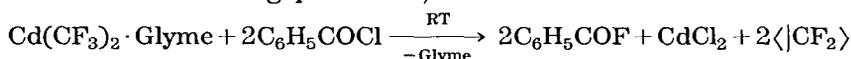
Ausbeute: 0,8 g (20,2%). ^{19}F -NMR($CDCl_3$): δ - 70,5 ppm. 1H -NMR($CDCl_3$): δ + 8,1 bis + 7,2 ppm. ^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ + 161,9 ppm (C=O); δ + 134,5 ppm (1-C und 1'-C); δ + 122,1 ppm [CF_3 , q, $^1J(^{19}F-^{13}C)$ = 289,6 Hz]; δ + 83,8 ppm [$C(CF_3)_2$, sept, $^2J(^{19}F-^{13}C)$ = 29,9 Hz]. Die Signale der weiteren Ringkohlenstoffatome liegen im Bereich zwischen δ + 136 ppm und δ + 127 ppm.

I. Darstellung des 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)ketals

Eine Lösung von 0,3 g (1,4 mmol) $4-NO_2C_6H_4COCF_3$ in 5 ml Aceton wird mit 0,1 ml (5,5 mmol) H_2O versetzt. Die gelbe Lösung wird farblos. Nach 10-minütigem Rühren wird das Lösungsmittel destilliert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)ketal kann als farbloses Pulver gewonnen werden. Ausbeute: 0,3 g (ca. 100%); Fp. 105–107 °C. MS (70 eV, m/e): 237 (2%, M^+); 150 (100%, $ArCO^+$). IR(KBr): $\nu(OH)$ = 3450 cm^{-1} . Elementaranalyse: C, 40,40% (40,52%); H, 2,40% (2,55%); N, 6,00% (5,91%). ^{19}F -NMR(CD_3CN): δ - 83,4 ppm, s. 1H -NMR[(CD_3) $_2CO$]: δ + 8,31 ppm (3-H und 5-H); δ + 8,03 ppm (2-H und 6-H)[AA'BB'-Spin-System]; δ + 3,14 ppm (br, OH).

Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

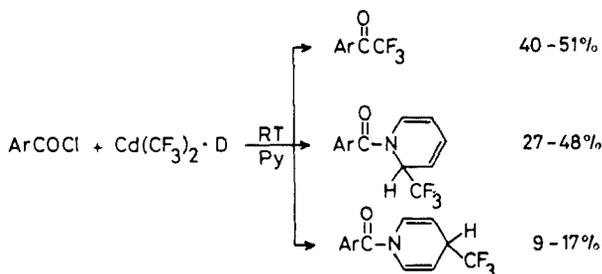
In Analogie zu der von Krause und Morrison [17] beschriebenen Reaktion von $Cd(CF_3)_2 \cdot Glyme$ mit C_6H_5COCl in CH_2Cl_2 werden auch bei den Umsetzungen in CH_3CN und DMF keine Hinweise auf die Bildung von $C_6H_5COCF_3$ gefunden. Die Reaktion verläuft selektiv unter Bildung von C_6H_5COF , $CdCl_2$ und Difluorcarbenfolgeprodukten, die nicht näher identifiziert wurden.



Andere Ergebnisse werden dagegen in oder in Gegenwart von Pyridin erhalten, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben.

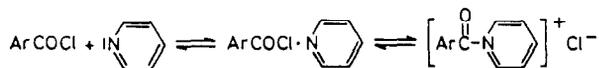
Die Reaktionen von Bis(trifluormethyl)cadmium-Glyme-Komplexen mit Arylcarbonsäurechloriden in Pyridin

Bei den Umsetzungen verschiedener Arylcarbonsäurechloride ($ArCOCl$) mit $Cd(CF_3)_2 \cdot D$ in Pyridin werden neben dem entsprechenden Aryltrifluormethylketon in etwa gleicher Menge (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)arylcarbonsäureamid und (4'-Trifluormethyl-1',4'-dihydropyridin)arylcarbonsäureamid gebildet.



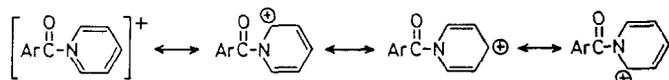
Die genauen Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen lassen sich aus Tabelle 3 entnehmen.

Pyridin besitzt wie alle Amine stark basische Eigenschaften und reagiert im Gegensatz zu CH_3CN und DMF mit halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen unter Bildung quarternärer Ammoniumsalze [26–28].



Die Dissoziation des 1:1-Adduktes in das 1-Carboxypyridinium-Kation und das Chloridion kann mit einem Energiegewinn durch eine Mesomeriestabilisierung erklärt werden. Das so gebildete Kation muß im Sinne der HSAB-Theorie als weiche Lewis-Säure betrachtet werden, das bevorzugt mit der 'weichen' Lewis-Base $\langle \text{CF}_3 \rangle$ reagiert.

Die Bildung der Arylcarbonsäureamide läßt sich über die Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen des 1-Carboxypyridinium-Kations erklären.



Daraus ist ersichtlich, daß die Positionen 2, 4 und 6 des Pyridinrings die Stellen geringster Elektronendichte sind, deren Elektronenmangel durch die Addition eines CF_3 -Nucleophils kompensiert wird.

Aus den Reaktionsansätzen mit 4-Nitrobenzoylchlorid gelang die Isolierung des (2'-Trifluormethyl-1',2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamides, das mit Hilfe der ^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie massenspektrometrisch, schwingungsspektroskopisch und durch eine Elementaranalyse charakterisiert wird. ^{19}F -NMR-Spektren belegen durch Zumischversuche von CF_3 -Pyridinisomeren deutlich, daß es sich bei dem isolierten Produkt um ein Derivat mit einer 1',2'-Dihydropyridingruppe handelt; als weiteres Kriterium sei die mit $\delta + 50,8$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum gemessene Resonanz des C-2'-Atoms genannt, welche im Bereich aliphatischer Kohlenstoffatome mit stark elektronenziehenden Substituenten liegt (Tabelle 5).

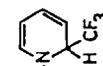
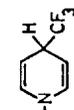
Die Isolierung des Derivates mit dem Substituenten 4'-Trifluormethyl-1',4'-dihydropyridin gelingt nicht.

Aryl(trifluormethyl)ketone konnten mit Aryl=4-Methylphenyl, 4-Nitrophenyl und 3-Nitrophenyl isoliert werden (s. Tabelle 3). Nebenprodukte bei den Umsetzungen in Pyridin sind das Säurefluorid ArCOF sowie ein Ester

TABELLE 3

Experimentelle Daten und Produktverteilung für die Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme mit ArCOCl in Pyridin

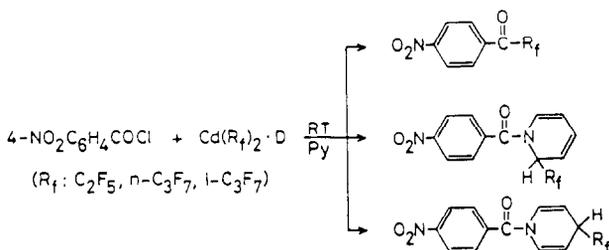
Ar	C_6H_5	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	$2\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$
ArCOCl	0,7 ml	0,8 ml	1,1 g	1,0 ml	2,1 ml	2,0 g	0,6 ml	0,6 ml
	6,0 mmol	6,0 mmol	6,5 mmol	7,9 mmol	11,3 mmol	10,8 mmol	5,6 mmol	5,6 mmol
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g	2,0 g	2,0 g	1,0 g	1,0 g
	2,9 mmol	2,9 mmol	2,9 mmol	2,9 mmol	5,9 mmol	5,9 mmol	2,9 mmol	2,9 mmol
Pyridin	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	30 ml	30 ml	15 ml	15 ml
Reaktionszeit	6–8 h	6 h	8 h	6 h	6 h	8 h	6 h	6 h
<i>Produktverteilung</i>								
ArCOCF_3	44%	41%	51%	41%	40% ^a	51%	47%	47%
$2'\text{-CF}_3\text{BA}^b$	35%	39%	34%	34%	34%	27%	48%	44%
$4'\text{-CF}_3\text{BA}^c$	17%	17%	10%	15%	15%	12%	–	9%
$\text{ArCOOC}(\text{CF}_3)_2\text{Ar}$	1%	2%	4%	6%	6%	8%	–	–
ArCOF	3%	1%	1%	4%	4%	2%	5%	–

^a $\text{ArC}(\text{CF}_3)(\text{OH})_2$, 1%. ${}^b 2'\text{-BA} =$  ${}^c 4'\text{-BA} =$

der Form $\text{ArCOOC}(\text{CF}_3)_2\text{Ar}$. Der Ester wird als Folgeprodukt der Reaktion des Ketons mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ und ArCOCl auf Seiten 234–236 beschrieben.

Die Reaktionen von Bis(pentafluorethyl)-, Bis(heptafluor-n-propyl)- und Bis(heptafluor-i-propyl)cadmium-Komplexen mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin

Am Beispiel des 4-Nitrobenzoylchlorids wird gezeigt, daß auch die längerkettigen Perfluoralkylcadmium-Komplexe $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot \text{D}$ ($\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$) analog den CF_3 -Verbindungen reagieren. In allen Fällen wird ein Produktgemisch aus dem entsprechenden 4-Nitrophenyl(perfluoralkyl)keton und dem Isomerengemisch der Benzamide gebildet (Tabelle 4).



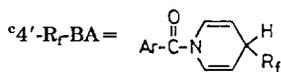
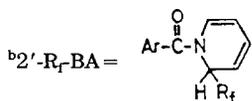
Hauptprodukt dieser Reaktionen ist in allen Fällen das (2'-Perfluoralkyl-1'-2'-dihydropyridin)-4-nitrobenzamid mit ca. 45%. Aus den Reaktionsansätzen

TABELLE 4

Experimentelle Daten und Produktverteilung für die Reaktionen von $\text{Cd}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{Cd}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_2 \cdot \text{Glyme}$ und $\text{Cd}(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ mit $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ in Pyridin

R_f	C_2F_5	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	$i\text{-C}_3\text{F}_7$
$\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot \text{D}$	3,0 g 6,9 mmol	3,0 g 5,6 mmol	3,0 g 5,6 mmol
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	2,5 g 15,5 mmol	2,2 g 11,8 mmol	2,2 g 11,8 mmol
Pyridin	35 ml	35 ml	35 ml
Reaktionszeit	8 h	6 h	3 h
<i>Produktverteilung</i>			
ArCOR_f	22% ^a	26%	31%
2'- $\text{R}_f\text{-BA}$ ^b	46%	40%	47%
4'- $\text{R}_f\text{-BA}$ ^c	24%	27%	16%
ArCOF		7%	6%

^aWeitere Nebenprodukte = 8%.



lassen sich die (2'-Perfluoralkyl-1',2'-dihydropyridin)4-nitrobenzamide, sowie 4-Nitrophenyl(heptafluor-n-propyl)- und -(heptafluor-i-propyl)keton isolieren.

Bemerkenswert sind die ^{19}F -NMR-Spektren der isolierten Benzamide. Im (2'-Pentafluorethyl-1',2'-dihydropyridin)4-nitrobenzamid sind die beiden Fluoratome der CF_2 -Gruppe diasterotop, da sie einem chiralen Zentrum benachbart sind. Es resultiert daraus ein ABM_3X -Spin-System mit einer geminalen Fluor-Fluor-Kopplung von $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 270,2$ Hz. Durch Wechselwirkung mit dem vicinalen Proton tritt eine weitere Dublettierung der Signale auf. Eine Kopplung der Fluoratome der CF_2 -Gruppe mit denen der CF_3 -Gruppe wird nicht beobachtet.

Das Heptafluor-n-propylderivat zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum eine ähnliche Aufspaltung wie das Pentafluorethylderivat. Aufgrund der Diastereotopie der Fluoratome der α - CF_2 -Gruppe ergibt sich ein $\text{ABM}_2\text{X}_3\text{Y}$ -Spin-System. Die Kopplung zwischen den beiden geminalen Fluoratomen hat einen Betrag von 272,2 Hz. Eine weitere Aufspaltung kann nicht beobachtet werden; die $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H})$ -Kopplungen sowie die $^4J(^{19}\text{F}(\alpha\text{-CF}_2)-^{19}\text{F}(\text{CF}_3))$ -Kopplungen können aus den ^1H -NMR-Spektren bzw. der CF_3 -Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum ermittelt werden (Tabelle 5).

Im Heptafluor-i-propylderivat sind die CF_3 -Gruppen diastereotop. Daraus resultiert für die $\text{i-C}_3\text{F}_7$ -Gruppierung ein $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Spin-System. A- und B-Teil des Spektrums sind in Quintetts entsprechend der Intensitätenverteilung nach dem Pascal'schen Dreieck aufgespalten. Die Quintettaufspaltung der Signale ist durch Kopplungen gleicher Größe sowohl mit der inäquivalenten CF_3 -Gruppe als auch der CF -Gruppe zu erklären.

Diese Spinsysteme in den ^{19}F -NMR-Spektren sowie die Hochfeldverschiebung der Resonanz des C-2'-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum belegen eindeutig die Bildung von Benzamiden mit einem 1',2'-Dihydropyridinsubstituenten (Tabelle 5).

Die Reaktionen von Bis(trifluormethyl)cadmium-Komplexen mit Arylcarbonsäurechloriden in Diethylether, Acetonitril und Dichlormethan in Gegenwart von Pyridin

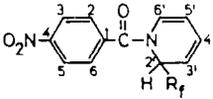
Um eine Selektivitätserhöhung zu erzielen, wurden Umsetzungen des 1-Carboxypyridiniumchlorids mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ in den Lösungsmitteln Diethylether, Acetonitril und Dichlormethan durchgeführt. Die Reaktionen in diesen drei Lösungsmitteln führen zu einer Erhöhung der Ausbeute an Aryl(trifluormethyl)keton bei einer gleichzeitigen erheblichen Verlängerung der Reaktionszeit. Diese Effekte können mit der im Vergleich zu Pyridin schlechteren Solvation des 1-Carboxypyridiniumchlorids in den entsprechenden Lösungsmitteln erklärt werden.

Die höchste Selektivität in Bezug auf die Bildung des Aryl(trifluormethyl)ketons wird in Diethylether erzielt (Tabelle 6).

Der prozentuale Anteil des Ketons in den Reaktionsansätzen steigt von ca. 45% für Reaktionen in Pyridin auf ca. 60%. Die Amidbildung wird dabei reduziert; die Säurefluoridbildung hingegen nimmt zu.

TABELLE 5

Zusammenstellung der NMR-Daten der (2'-Perfluoralkyl-1'-2'-dihydropyridin)4-nitrobenzamide



R _f	CF ₃	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF(CF ₃) ₂
¹⁹ F-NMR	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	CDCl ₃
δ(CF ₃)	-77,5 ^b d	-82,1	-81,1 ^l t	-73,3 qi/-74,5 qi ^r
δ(α-CF ₂)		-123,3/-125,2 ^e	-120,0/-124,2 ^k	
δ(β-CF ₂)			-127,1	
δ(CF)				-185,1 ^s
¹ H-NMR ^a	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	CDCl ₃
δ(2,6-H)	7,60	7,80	8,18	7,64
δ(3,5-H)	8,30	8,39	8,25	8,33
δ(2'-H)	5,89	6,16	6,08 ⁱ	6,42
δ(3'-H)	5,74	5,82	5,64	5,69
δ(4'-H)	6,35	6,47	6,31	6,34
δ(5'-H)	5,47	5,57	5,42	5,52
δ(6'-H)	6,37	6,61	6,32	6,42
¹³ C-NMR	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	CDCl ₃
δ(CF ₃)	124,0 ^c q	119,9 ^f q, t	117,6 ^m q, t	120,6 ^t q, d
δ(α-CF ₂)		114,2 ^g t, q	114,8 ⁿ t, t	
δ(β-CF ₂)			109,3 ^p t, sext	
δ(CF)				91,2 ^u
δ(CO)	168,2	169,2	168,9	168,8
δ(1-C)	139,5	140,6	140,0	139,6
δ(2,6-C)	129,3	130,1	129,8	128,1
δ(3,5-C)	124,0	124,7	124,0	124,0
δ(4-C)	149,2	150,0	149,7	149,0
δ(2'-C)	50,8 ^d q	49,8 ^h	50,1 ^q	49,0 ^v d
δ(3'-C)	108,1	109,3	109,5	109,0
δ(4'-C)	114,2	114,1	114,7	114,4
δ(5'-C)	126,3	128,0	127,2	126,6
δ(6'-C)	126,9	128,1	127,7	126,6

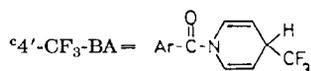
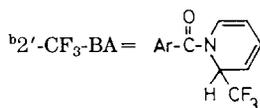
^aDie Zuordnung basiert auf den Ergebnissen von Einstrahlexperimenten.^b³J(¹⁹F-¹H)=6,2 Hz.^c¹J(¹⁹F-¹³C)=286,8 Hz.^d²J(¹⁹F-¹³C)=33,1 Hz.^eABM₃X-Spin-System; ²J(¹⁹F_A-¹⁹F_B)=270,2 Hz; ³J(¹⁹F_A-¹H)=11,8 Hz; ³J(¹⁹F_B-¹H)=14,6 Hz.^f¹J(¹⁹F-¹³C)=286,1 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=35,6 Hz.^g¹J(¹⁹F-¹³C)=261,1 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=35,6 Hz.^hMultiplett; keine eindeutige Bestimmung der ²J(¹⁹F-¹³C) und ³J(¹⁹F-¹³C) Kopplungskonstanten.ⁱ⁴J(¹⁹F(CF₃)-¹⁹F(α-CF₂))=10,2 Hz.^kABM₂X₃Y-Spin-System; ²J(¹⁹F_A-¹⁹F_B)=272,1 Hz; weitere Kopplungen aufgrund der Signaltbreite nicht bestimmbar.^l³J(¹⁹F_A-¹H)=19,4 Hz; ³J(¹⁹F_B-¹H)=6,3 Hz.^m¹J(¹⁹F-¹³C)=288,7 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=31,9 Hz.ⁿ¹J(¹⁹F-¹³C)=264,0 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=31,4 Hz.^p¹J(¹⁹F-¹³C)=268,0 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=37,2 Hz.^qMultiplett; keine eindeutige Bestimmung der ²J(¹⁹F-¹³C) und ³J(¹⁹F-¹³C) Kopplungskonstanten.^rA₃B₃MX-Spin-System; ^{3/4}J(¹⁹F-¹⁹F)=8,6 Hz.^sMultiplett (q, q) keine eindeutigen Kopplungsinformationen.^t¹J(¹⁹F-¹³C)=287,5 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=27,7 Hz.^ud, sext; ¹J(¹⁹F-¹³C)=214,9 Hz; ²J(¹⁹F-¹³C)=31,8 Hz.^v²J(¹⁹F-¹³C)=19,6 Hz.

TABELLE 6

Experimentelle Daten und Produktverteilung für die Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme mit ArCOCl in Diethylether in Gegenwart von Pyridin

Ar	C_6H_5	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
ArCOCl	0,7 ml 6,0 mmol	0,8 ml 6,0 mmol	2,0 g 10,8 mmol
Pyridin	0,5 ml 6,2 mmol	0,5 ml 6,2 mmol	1,0 ml 12,5 mmol
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme	1,0 g 2,9 mmol	1,0 g 2,9 mmol	1,9 g 5,6 mmol
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	20 ml	20 ml	40 ml
Reaktionszeit	24 h	24 h	3 d
<i>Produktverteilung</i>			
ArCOCF_3	61%	55%	63% ^a
2'- CF_3 -BA ^b	23%	23%	20%
4'- CF_3 -BA ^c	7%	4%	3%
$\text{ArCOOC}(\text{CF}_3)_2\text{Ar}$	1%	4%	3%
ArCOF	8%	14%	10%

^a $\text{ArC}(\text{CF}_3)(\text{OH})_2$, 1%.



Die Reaktionen von Bis(trifluormethyl)- und Bis(pentafluorethyl)cadmium-Komplexen mit Arylcarbonsäurechloriden in Gegenwart von anderen starken Basen

Mit der Zielsetzung, die Selektivität der Aryl(trifluormethyl)ketonbildung zu erhöhen, wurden als weitere starke Basen Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingesetzt. Während im Falle von HMPT extrem lange Reaktionszeiten (ca. 21 Tage) bei einer vergleichbaren Selektivität wie bei den Umsetzungen des 1-Carboxypyridiniumchlorids in Diethylether beobachtet werden, verlaufen die Reaktionen in Gegenwart der tertiären Amine, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und DABCO, sehr unselektiv.

Bei den Reaktionen in Dichlormethan in Gegenwart von DMAP kann die Bildung des Aryl(trifluormethyl)ketons bis zu 85% gesteigert werden. Die Bildung von Amidien, die bei den Reaktionen in pyridinhaltigen Systemen in hohen Ausbeuten entstehen, wird unterdrückt. Die Reaktionszeiten nehmen jedoch deutlich zu (Tabelle 7).

Die Verlängerung der Reaktionsdauer kann zum einen mit der geringen Löslichkeit der 1-Carboxyl-4-*N,N*-dimethylpyridiniumchloride erklärt werden. Zum anderen bewirkt der +M-Effekt der Dimethylaminogruppe in 4-Position eine Abnahme der Carbonylaktivität.

TABELLE 7

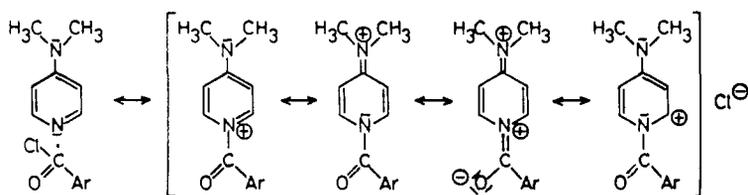
Experimentelle Daten und Produktverteilung für die Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ mit ArCOCl in CH_2Cl_2 in Gegenwart von 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP)

Ar	C_6H_5	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$
ArCOCl	4,0 ml 23,5 mmol	2,2 ml 16,6 mmol	2,9 g 17,0 mmol	2,0 g 10,8 mmol	1,0 ml 9,4 mmol
DMAP	2,9 g 23,7 mmol	2,1 g 17,2 mmol	2,2 g 18,0 mmol	1,4 g 11,5 mmol	1,2 g 9,8 mmol
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$	4,1 g 12,0 mmol	2,9 g 8,5 mmol	2,9 g 8,5 mmol	1,9 g 5,6 mmol	1,6 g 4,7 mmol
CH_2Cl_2	50 ml	40 ml	40 ml	70 ml	20 ml
Reaktionszeit	40 h	48 h	48 h	3 d	24 h
<i>Produktverteilung</i>					
ArCOCF ₃	85%	78%	85% ^a	57% ^b	81% ^c
ArCOOC(CF ₃) ₂ Ar			9%	11%	11%
ArCOF	5%	15%	1%	17%	3%
ArC(CF ₃)(OH) ₂	5%	7%		2%	

^aNebenprodukte 5%.

^bArC(CF₃)₂O⁻ 10%; weitere Nebenprodukte 3%.

^cNebenprodukte 5%.



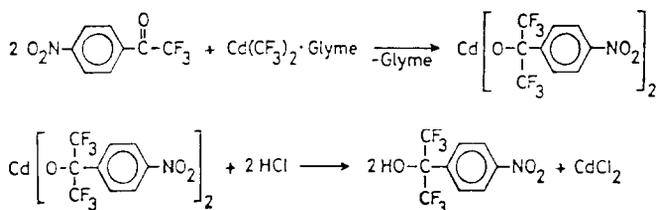
Der +M-Effekt der Dimethylaminogruppierung kann hier nur in 4-Position wirksam werden. Dadurch werden die Ringpositionen 2 und 6 geringer positiviert, und der Angriff der nukleophilen CF_3 -Gruppe unterbleibt.

Aus den Reaktionsmischungen wurden Phenyl(trifluormethyl)keton, 4-Methylphenyl(trifluormethyl)keton, 4-Methoxyphenyl(trifluormethyl)keton, 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton, 2-Thiophen(trifluormethyl)keton und 4-Nitrophenyl(pentafluorethyl)keton isoliert.

Untersuchungen zu Folgereaktionen der Aryl(trifluormethyl)ketone und Arylcarbonsäurefluoride

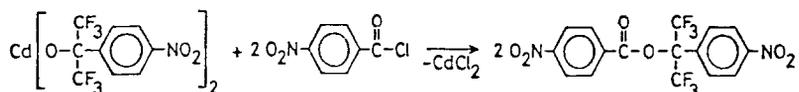
Um eine genauere Identifizierung der bei den Reaktionen gebildeten Nebenprodukte zu ermöglichen, wurden separate Umsetzungen der Aryl(trifluormethyl)ketone mit den einzelnen Synthons durchgeführt.

Bei der Reaktion von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ mit 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton in Pyridin wird innerhalb von 24 Stunden ein einziges neues Produkt gebildet, das aufgrund von Folgereaktionen als Cadmium-bis[α, α -bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylalkoholat] identifiziert wird.



Durch Hydrolyse mit wäßriger Salzsäure wird der α, α -Bis(trifluormethyl)-4-nitrobenzylalkohol gewonnen, der durch ^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Massen- und IR-Spektren sowie eine Elementaranalyse charakterisiert wird.

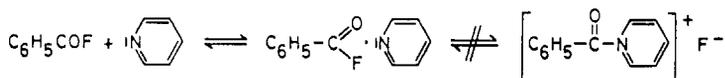
Wird eine Lösung von $\text{Cd}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]_2$ mit 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt, bildet sich der 4-Nitrobenzoesäure- α, α -bis(trifluormethyl)-4'-nitrobenzylester, der durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen wird.



Bei der Reaktion von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ mit Benzoylfluorid in Pyridin wird neben geringen Mengen Phenyl(trifluormethyl)keton der Benzoesäure- α, α -bis(trifluormethyl)benzylester gebildet, während die Bildung der Carbonsäureamide unterbleibt.

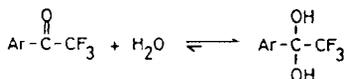
Leitfähigkeitsmessungen belegen, daß die geringe spezifische Leitfähigkeit des Säurefluorids ($\kappa_{20} \text{ } ^\circ\text{C} = 6 \times 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$) durch Zugabe von Pyridin nur geringfügig erhöht wird [29].

Dies kann damit begründet werden, daß zwischen Benzoylfluorid und Pyridin nur Assoziate der Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ entstehen und eine Dissoziation in das mesomeriestabilisierte Benzoylpyridinium-Kation und das Fluoridion nicht stattfindet.



Die Bildung des Esters verläuft analog zu der oben beschriebenen Reaktion von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ mit 4-Nitrobenzoylchlorid.

Im Unterschied zu Aldehyden und Ketonen, die keine fluorierten Gruppen enthalten, bilden Trifluormethylketone mit Wasser stabile Ketale [22, 30]. Die stark elektronenziehende CF_3 -Gruppe bewirkt eine Verschiebung des Keton-Ketal-Gleichgewichtes auf die Seite des Ketals und erhöht dessen Stabilität.



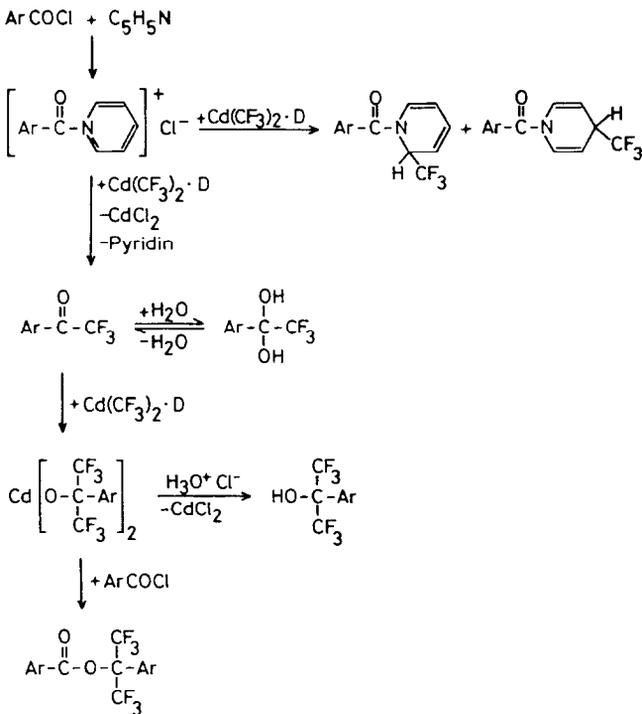
Wird eine Lösung von 4-Nitrophenyl(trifluormethyl)keton in Aceton mit H_2O versetzt, entfärbt sich die ursprünglich gelbe Lösung. Die Resonanz des Ketons im ^{19}F -NMR-Spektrum ($\delta -70,9 \text{ ppm}$) wird deutlich zu hohem Feld

verschoben ($\delta - 82,2$ ppm), was mit der Ketalbildung zu erklären ist. Die Entfärbung der Lösung ist verständlich, da die Konjugation des aromatischen π -Systems mit der Carbonylfunktion aufgehoben wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnte das Reaktionsverhalten von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ gegenüber Arylcarbonsäurechloriden vollständig geklärt werden. Durch die Charakterisierung der Nebenprodukte gelingt es, Bedingungen zu schaffen, in denen eine nahezu selektive Bildung der Aryl(trifluormethyl)-ketone möglich ist.

Die Ergebnisse der Umsetzungen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$ mit ArCOCl in Pyridin sind im folgenden Reaktionsschema dargestellt:



Danksagung

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

Referenzen

- 1 L. S. Chen, G. J. Chen und C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 18 (1981) 117.
- 2 L. S. Chen und C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 19 (1981/2) 43.
- 3 R. Fuchs und G. J. Park, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 993.
- 4 A. Sykes, J. C. Tatlow und C. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1956) 835.
- 5 J. D. Park, H. A. Brown und J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 709.
- 6 R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 143.
- 7 J. H. Simons und E. O. Ramlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 389.
- 8 S. G. Cohen, H. T. Wolosinsky und P. J. Scheurer, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3439.
- 9 A. Sekiya und N. Ishikawa, *Chem. Lett.*, (1977) 81.
- 10 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1748.
- 11 P. Moreau, N. Naji und A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 34 (1986) 421.
- 12 Y. Kobayashi, K. Yamamoto und I. Kumadaki, *Tetrahedron Lett.*, 42 (1979) 4071.
- 13 M. Schmeißer und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2306.
- 14 L. J. Krause und J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2995.
- 15 z.B. D. Naumann und W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 323, und dort zitierte Literatur.
- 16 z.B. H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 309.
- 17 D. Naumann, W. Strauß und W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 1.
- 18 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- 19 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.
- 20 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Auflage, Berlin, 1976, S. 527.
- 21 F. Seel und J. Langer, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2553.
- 22 R. Stewart und J. van Linden, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 399.
- 23 Y. L. Yagupol'skii, A. Y. Il'chenko, N. G. Korzhenevskaya und L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. USSR*, 12 (1976) 161.
- 24 E. E. Senissmann, J. Pengman Li und Z. H. Israeli, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 4231.
- 25 R. Pinson Jr. und S. L. Fries, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5333.
- 26 A. K. Sheinkman, S. I. Suminov und A. N. Kost, *Russ. Chem. Rev.*, 42 (1973) 642.
- 27 A. Einhorn und F. Hollandt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 301 (1898) 95.
- 28 D. Cook, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 2362.
- 29 G. Jander und L. Schwegk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 310 (1961) 1.
- 30 R. Stewart und J. D. van Dyke, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3961.