

Received: February 12, 1985; accepted: March 10, 1985

VERGLEICH DER TRIFLUORMETHYLIERUNGSEIGENSCHAFTEN VON  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  UND  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  AM BEISPIEL DER REAKTIONEN MIT CYCLOHEXEN, BENZOL UND PYRIDIN

DIETER NAUMANN, BERND WILKES und JÜRGEN KISCHKEWITZ

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500 500,  
D-4600 Dortmund 50 (B.D.R.)

SUMMARY

The trifluoromethylation reactions of  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  with cyclohexene, benzene and pyridine are compared under similar conditions. Photochemical as well as thermal reactions result in an increase of the reactivity in the series  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg} < \text{CF}_3\text{I} \ll (\text{CF}_3)_2\text{Te}$ . The yields and the kind of products vary depending on the time of irradiation and the temperature. In all cases the best yields are obtained from the thermal reactions with  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ . With cyclohexene only trifluoromethylated addition products are observed. The substitution reactions with pyridine yield a mixture of isomeric trifluoromethylpyridines.  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  and  $\text{CF}_3\text{I}$  react with benzene to yield only benzotrifluoride  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ . The main product of the reaction of  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  with benzene is also benzotrifluoride; in addition to this the disubstituted bis(trifluoromethyl)benzene isomers and trifluoromethylcyclohexadienes are formed.  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  n.m.r. and mass spectra are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trifluormethylierungsreaktionen von  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  mit Cyclohexen, Benzol und Pyridin werden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen verglichen. Sowohl bei den

Bestrahlungs- als auch bei den thermischen Reaktionen ist eine Zunahme der Reaktivität in der Reihe  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg} < \text{CF}_3\text{I} \ll (\text{CF}_3)_2\text{Te}$  festzustellen. Die Ausbeuten und die Art der Reaktionsprodukte hängen von der Bestrahlungsdauer und der Temperatur ab. In allen Fällen geben die thermischen Reaktionen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  die besten Ausbeuten an trifluormethylierten Produkten. Mit Cyclohexen werden ausschließlich trifluormethylierte Additionsprodukte erhalten. Bei den Substitutionsreaktionen mit Pyridin entsteht ein Gemisch isomerer Trifluormethylpyridine.  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  reagieren mit Benzol ausschließlich zu Benzotrifluorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ , das ebenfalls das Hauptprodukt bei der Umsetzung mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  ist; daneben werden noch disubstituierte Bis(trifluormethyl)benzole und als Additionsprodukte Trifluormethylcyclohexadiene gebildet. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und Massenspektren werden beschrieben.

## EINLEITUNG

Trifluormethylierungsreaktionen finden zunehmend Interesse in der anorganischen und organischen Chemie. Als Trifluormethylierungsmittel werden hauptsächlich  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  eingesetzt; darüber hinaus aber gibt es zahlreiche weitere, z.T. spezifische Verfahren zur Einführung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen [1]. Eine vergleichende Übersicht über die Reaktivität der verschiedenen Trifluormethylierungsmittel gegenüber denselben Systemen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen fehlt unseres Wissens bisher.

Nachdem wir  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  erstmals in präparativem Maßstab hergestellt haben [2] und sich  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  als weiteres potentiellles Trifluormethylierungsmittel erwiesen hat, haben wir begonnen, systematisch die Trifluormethylierungseigenschaften von  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  zu untersuchen. In dieser Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der photochemischen und thermischen Reaktionen mit Cyclohexen, Benzol und Pyridin.

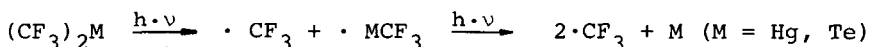
Die photochemische Addition von  $\text{CF}_3\text{I}$  an Olefine wurde schon 1950 von Banus et al. [3] beschrieben. Haszeldine und Steele entwickelten ein detailliertes Reaktionsschema für diese Reaktionen unter der Annahme eines radikalischen Verlaufs [4]. Bei

der Addition von  $\text{CF}_3\text{I}$  an Cyclohexen entsteht 1-Iod-2-trifluormethyl-cyclohexan [5]. Tiers berichtete über eine allgemeine Reaktion zur Einführung einer Perfluoralkylgruppe in aromatische Systeme [6]:  $\text{Ar-H} + 2 \text{R}_f\text{I} \rightarrow \text{Ar-R}_f + \text{R}_f\text{H} + \text{I}_2$ . Arbeiten von Kobayashi et al. [7] sowie Cowell et al. [8] zeigten ebenfalls, daß  $\text{CF}_3\text{I}$  mit den aromatischen Verbindungen Benzol und Pyridin zu trifluormethylierten Aromaten reagiert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ , $\text{CF}_3\text{I}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

Als Primärschritt dieser Reaktionen kann die Bildung reaktiver  $\text{CF}_3$ -Radikale formuliert werden.  $\text{CF}_3\text{I}$  dissoziiert in  $\text{CF}_3$ - und Iod-Radikale, während für  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  zwei Reaktionsstufen angenommen werden können:



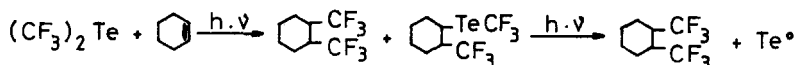
Für  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  kann dieser zweistufige Mechanismus als gesichert angesehen werden. Bei allen Belichtungsreaktionen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  entsteht als isolierbare Zwischenstufe  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$  ( $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum:  $\delta = -26,7$  ppm;  $J(\text{Te}, \text{F}) = 101$  Hz; MS:  $\text{M}^+$  398/394 (19/39 %)), das als Dimerisationsprodukt der primär gebildeten  $\text{CF}_3\text{Te}$ -Radikale anzusehen ist. Bei längerer Belichtungszeit zerfällt  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$  weiter in  $\text{CF}_3$ -Radikale und elementares Tellur, das sich als Metallspiegel an den Gefäßwänden niederschlägt. Ein dem  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$  entsprechendes Dimerisationsprodukt der Hg-Verbindung ( $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}_2$ ) konnten wir nicht beobachten; seine intermediäre Bildung ist jedoch nicht auszuschließen.

Alle untersuchten Belichtungsreaktionen ergeben trifluormethylierte Produkte. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es ist eine deutliche Reaktivitätszunahme in der Reihe  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg} < \text{CF}_3\text{I} < (\text{CF}_3)_2\text{Te}$  festzustellen. Die etwas geringere Ausbeute bei der Reaktion von Pyridin mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  im Vergleich zu  $\text{CF}_3\text{I}$  ist auf die Bildung eines Tellurspiegels an der Gefäßwand zurückzuführen, der das Reaktionsgemisch vor weiterer Belichtung abschirmt.

Mit Cyclohexen reagieren alle drei Trifluormethylierungsmittel zu unterschiedlichen Additionsprodukten.  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  addiert in sehr geringer Ausbeute zwei  $\text{CF}_3$ -Gruppen unter Bildung von cis/trans-1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan und elementarem Quecksilber. Bis(trifluormethyl)cyclohexan wurde bereits von Dmowski und Kolinski [5] erwähnt, aber nur massenspektrometrisch nachgewiesen. Wir konnten die auch bei der Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  entstandenen Isomeren eindeutig durch  $^{19}\text{F}$ -,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen und Massenspektren identifizieren und gaschromatographisch quantitativ trennen.

Die Reaktion von Cyclohexen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  ergibt in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [z.B. 5] die isomeren 1:1-Additionsprodukte cis/trans-1-Iod-2-Trifluormethylcyclohexan.

Schon nach einer kurzen Bestrahlungszeit reagiert  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  mit Cyclohexen zu einem 1:1-Gemisch aus cis/trans-1-Trifluormethyltellur-2-Trifluormethylcyclohexan und cis/trans-1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan. Beide Verbindungen sind thermisch stabil und können im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Die  $\text{CF}_3\text{Te}$ -haltigen Derivate sind jedoch lichtempfindlich und zersetzen sich langsam schon bei Tageslicht zur elementaren Tellur und  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CF}_3)_2$ . Dementsprechend entsteht auch bei längerer Bestrahlungszeit ausschließlich cis/trans-1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan:















Während mit Cyclohexen ausschließlich Additionsprodukte gebildet werden, überwiegen bei den Reaktionen mit Benzol und Pyridin erwartungsgemäß die Substitutionsprodukte. Darüber hinaus entsteht aber bei der Reaktion von  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  mit Benzol überraschenderweise auch ein Additionsprodukt. Dies demonstriert die hohe Reaktivität von  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ .

$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  reagieren mit Benzol zu Benzotrifluorid (Tab. 1). Disubstituierte Produkte oder Additionsprodukte werden nicht beobachtet. Bei der Reaktion von  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  mit Benzol wird neben Benzotrifluorid unter Aufhebung des aromatischen Charakters 5-Trifluormethyl-1,3-Cyclohexadien gebildet, das durch  $^{19}\text{F}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und Massenspektren eindeutig

TABELLE 1

Photochemische Trifluormethylierung von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis C-H-Verb./ $\text{CF}_3$ -Verb.	Reaktions- zeit [h]	Produkte (Ausbeute) <sup>a</sup>
<b>Cyclohexen</b>			
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	3,3	96	 (< 1 %)
$\text{CF}_3\text{I}$	1,9	72	 (24,6 %)
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	1,4	24	 +  (1:1)
		63	 (80 %)
<b>Benzol</b>			
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	12,81	72	 (4 %)
$\text{CF}_3\text{I}$	0,93	144	 (18 %)
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	8,83	32	 (20 %)
			 (4 %)
<b>Pyridin</b>			
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	2,36	96	 (4 %) <sup>c</sup> (Isomerenverhältnis <sup>c</sup> o:m:p = 6:4:1)
$\text{CF}_3\text{I}$	1,4	96	 (24 %) <sup>c</sup> (o:m:p = 6:4:1) <sup>c</sup>
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	0,84	96	 (17 %) <sup>c</sup> (o:m:p = 5:5:1) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ausbeutebestimmung durch GC-Untersuchung, bezogen auf Substrate; <sup>b</sup> Umsatz bezogen auf eingesetztes  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ : 100 %; <sup>c</sup> Ausbeutebestimmung und Isomerenverhältnis durch Intensitätsvergleiche der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale mit den Signalen einer quantitativ analysierten Probe

identifiziert wurde. Das hierzu gegenüber Benzol zusätzlich addierte H-Atom kann aus der Abstraktion eines Benzol-Wasserstoffatoms durch ein intermediär gebildetes Trifluormethylcyclohexadien-Radikal erklärt werden.

Bei allen Reaktionen mit Benzol werden die Elemente Quecksilber, Iod bzw. Tellur gebildet. Als flüchtiges Reaktionsprodukt entsteht jeweils  $\text{CF}_3\text{H}$ , das durch Gas-IR-Spektren nachgewiesen wurde. Die Bildung eines Dimerisierungsprodukts  $\text{C}_2\text{F}_6$  wurde nicht beobachtet.

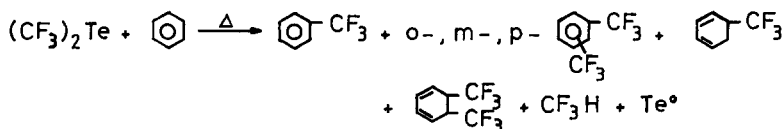
Während bei Benzol keine der Ringpositionen für eine Substitution bevorzugt ist, beeinflusst bei Pyridin das elektronegative N-Atom die Reaktivität der einzelnen Ringpositionen. Die ermittelten Isomerenverhältnisse der Trifluormethylpyridine (Tab. 1) reihen sich unter Berücksichtigung der elektrophilen Eigenschaften des angreifenden Radikals in die Ergebnisse früherer Untersuchungen ein [9]. Bei allen Reaktionen werden ausschließlich die isomeren Trifluormethylpyridine gebildet. (Erst eine Verkürzung des Belichtungsabstands von 10 cm auf 2 cm führt bei der Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{I}$  zusätzlich zu den disubstituierten 2,6- und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyridinen). Ein Angriff der  $\text{CF}_3$ -Radikale auf das Stickstoffatom wurde in keinem Fall beobachtet. Die quantitative Trennung und Isolierung der Isomeren gelingt durch präparative Dünnschichtchromatographie. Alle isolierten Produkte sind durch NMR- (Tab. 3) und Massenspektren identifiziert.

#### Thermische Trifluormethylierungsreaktionen von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ , $\text{CF}_3\text{I}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

Bei den thermischen Reaktionen kann ebenfalls die Erzeugung von  $\text{CF}_3$ -Radikalen als primärer Reaktionsschritt angesehen werden. Damit hängt die Reaktivität der Trifluormethylierungsmittel unmittelbar davon ab, in welchem Maße thermisch eine homolytische Spaltung erreicht werden kann. Bei allen untersuchten Reaktionen nimmt die Reaktivität deutlich in der Reihe  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg} < \text{CF}_3\text{I} \ll (\text{CF}_3)_2\text{Te}$  zu. Dies zeigt, daß  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  auch ein äußerst wirksames thermisches Trifluormethylierungsmittel ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Reaktionen mit Cyclohexen ergeben dieselben Produkte wie die photochemischen Umsetzungen.  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  reagiert nur in geringer Ausbeute zu 1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan, mit  $\text{CF}_3\text{I}$  entsteht 1-Iod-2-Trifluormethylcyclohexan. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen ist die Produktzusammensetzung bei der Umsetzung mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  stark temperaturabhängig. Bei niedriger Temperatur von ca.  $80^\circ\text{C}$  entsteht in hoher Ausbeute cis/trans-1-Trifluormethyltellur-2-Trifluormethylcyclohexan. Temperaturen von ca.  $120^\circ\text{C}$  ergeben ein 2:1-Gemisch von 1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan und 1-Trifluormethyltellur-2-Trifluormethylcyclohexan jeweils in cis- und trans-Form. Bei  $155^\circ\text{C}$  schließlich entsteht ausschließlich 1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan in hoher Ausbeute.



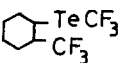





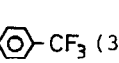
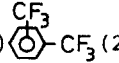
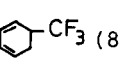
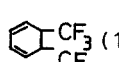


Unabhängig von der Temperatur verlaufen nur die Umsetzungen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  quantitativ bezogen auf das eingesetzte Trifluormethylierungsmittel. Dies trifft ebenso auf die Reaktionen mit Benzol zu.  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  bilden bei  $150^\circ\text{C}$  nur geringe Mengen Benzotrifluorid. Bei der Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  entstehen bei gleicher Temperatur dagegen eine ganze Reihe verschiedener Substitutions- und Additionsprodukte (Tab. 2). Neben Benzotrifluorid werden die drei isomeren Disubstitutionsprodukte o-, m- und p-Bis(trifluormethyl)benzol in 2 %, 10 % bzw. 8 % Ausbeute gebildet. Als Additionsprodukte konnten 5-Trifluormethyl-1,3-Cyclohexadien, das auch bei der photochemischen Reaktion erhalten wurde, sowie cis/trans-5,6-Bis(trifluormethyl)-1,3-Cyclohexadien in je 8 % Ausbeute gewonnen werden. Die folgende Bruttoreaktionsgleichung verdeutlicht die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte:



Die Identifizierung erfolgte durch  $^{19}\text{F}$ -,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und Massenspektren. Darüber hinaus existieren deutliche spektroskopische Hinweise auf die Bildung Te-haltiger Verbindungen wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-TeCF}_3$  und cis/trans  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \text{TeCF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array}$

TABELLE 2





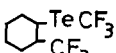
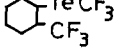
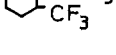
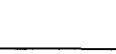










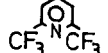
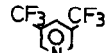
Thermische Trifluormethylierung von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis C-H-Verb./ $\text{CF}_3$ -Verb.	Reak- tions- zeit[h]	Temp. [°C]	Produkte (Ausbeute) <sup>a</sup>
<b>Cyclohexen</b>				
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	1,5	120	150	 (< 1 %)
$\text{CF}_3\text{I}$	1,96	96	100	 (21,4 %)
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	1,16	72	80	 (91 %)
	1,07	72	120	 +  (2:1)
	1,1	72	155	 (85,2 %)
<b>Benzol</b>				
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	12,82	168	150	 (< 1 %)
$\text{CF}_3\text{I}$	0,93	72	150	 (1 %)
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	1,53	144	150	 (31%)  (20%)  (8%)  (16%) + Te-haltige Produkte
<b>Pyridin</b>				
$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$	4,13	168	150	-
$\text{CF}_3\text{I}$	1,06	240	150	 (19 %) <sup>c</sup> (Isomerenverhältnis o:m:p = 8:2,5:1) <sup>c</sup>
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}^b$	1,69	48	150	 (57 %) <sup>a</sup> (o:m:p = 3,3:3,3:1)

<sup>a</sup> Ausbeutebestimmung durch GC-Untersuchung bezogen auf Substrate; <sup>b</sup> Umsatz bezogen auf eingesetztes  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ : 100 %; <sup>c</sup> Ausbeutebestimmung und Isomerenverhältnis durch Intensitätsvergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale mit den Signalen einer quantitativ analysierten Probe.

TABELLE 3

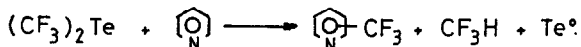
<sup>19</sup>F-NMR-Daten der trifluormethylierten Produkte

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	J [Hz]
 <u>trans</u>	-72,7 d	$^3J(\text{F,H}) = 9,6$
 <u>cis</u>	-74,1 d	$^3J(\text{F,H}) = 8,7$
 <u>trans</u>	-68,9 d	$^3J(\text{F,H}) = 9,4$
 <u>cis</u>	-71,9 d	$^3J(\text{F,H}) = 7,5$
 <u>trans</u>	-23,1 q	$J(\text{F,F}) = 2,0^*$
 <u>cis</u>	-23,7 q	$J(\text{F,F}) = 2,6^*$
 <u>trans</u>	-64,0 dq	$^3J(\text{F,H}) = 9,0, J(\text{F,F}) = 2,0^*$
 <u>cis</u>	-65,8 dq	$^3J(\text{F,H}) = 7,2, J(\text{F,F}) = 2,6^*$
 <u>o</u>	-63,7 s	
 <u>m</u>	-60,1 s	
 <u>p</u>	-64,0 s	
 <u>p</u>	-64,3 s	
 <u>o</u>	-73,0 d	$^3J(\text{F,H}) = 9,1$
 <u>trans</u>	-71,7 d	$^3J(\text{F,H}) = 9,9 \text{ Hz}$
 <u>cis</u>	-74,4 d	$^3J(\text{F,H}) = 8,7 \text{ Hz}$
 <u>o</u>	-67,5 s	
 <u>m</u>	-62,1 s	
 <u>p</u>	-64,5 s	
 <u>o</u>	-67,8 s	
 <u>m</u>	-62,3 s	

Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$  intern; \* through space-Kopplung; d = Dublett, q = Quartett, s = Singulett.

Höhere und tiefere Temperaturen als 150 °C führen zu unbefriedigenden Ergebnissen. Bei unter 100 °C findet keine nachweisbare Trifluormethylierung mehr statt. Eine Temperaturerhöhung auf über 200 °C hat unkontrollierbare Polymerisationsreaktionen und die Zersetzung der Produkte zur Folge.

Die Umsetzungen mit Pyridin ergeben ausschließlich Substitutionsprodukte. Dies ist auf die desaktivierende Wirkung des elektronegativen Stickstoffatoms zurückzuführen. Während bei der Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  keine trifluormethylierten Produkte nachgewiesen werden können, werden mit  $\text{CF}_3\text{I}$  und noch besser mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  bei 150 °C die monosubstituierten Pyridine in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. (Die Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  verläuft quantitativ bezogen auf eingesetzte Te-Verbindung). Bei einer Temperaturerhöhung auf 180 °C entstehen bei gleichen Reaktionsansätzen nur bei der Umsetzung mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  zusätzlich die Disubstitutionsprodukte 2,6- und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyridin in geringen Ausbeuten von je etwa 2 %. Eine quantitative Untersuchung der Reaktion von  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  mit Pyridin bei 150 °C steht im Einklang mit folgender Stöchiometrie:



Betrachtet man die Ergebnisse aller durchgeführten Reaktionen, ergibt sich daraus eine weitere Gesetzmäßigkeit. Während  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  deutlich bessere Resultate bei den Belichtungsreaktionen - verglichen mit den thermischen Umsetzungen - ergeben, zeigt sich bei  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  eine deutliche Reaktivitätssteigerung bei den thermischen Umsetzungen.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten aller trifluormethylierten Produkte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

## EXPERIMENTELLES

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R 32 gemessen ( $^{19}\text{F}$  bei 84,6 MHz,  $^1\text{H}$  bei 90 MHz). Die protonenentkoppelten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen erfolgten mit dem Bruker-Gerät AM 300 (282,01 MHz). Standards: TMS bzw.  $\text{CCl}_3\text{F}$  intern. Negative Werte der chemischen Verschiebungen bedeuten

Hochfeldverschiebung. GC-MS-Messungen: mit dem Varian-Aerograph 1740-1 in Verbindung mit einem CH 7 der Fa. Varian (70 eV, Temperaturbereich: 30 °C - 260 °C). Bruchstücke, die aus der Fragmentierung des C-Gerüsts entstanden, sind nicht gesondert angegeben. Tellurhaltige Bruchstücke beziehen sich auf  $^{130}\text{Te}$ ; das Isotopengatter ist jeweils vollständig vorhanden.

Um vergleichbare Reaktionsbedingungen einzuhalten wurden alle Umsetzungen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt, obwohl dies nur für  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  erforderlich war. Alle eingesetzten Substrate wurden getrocknet und destilliert. Die photochemischen Reaktionen erfolgten in einer einfachen Duranglasapparatur aus Schlenkrohr und Rückflußkühler, der je nach Erfordernis gekühlt wurde, sowie einem Argonaufsatz. Als Lichtquelle diente ein Quecksilberhochdruckstrahler Typ TQ 150 der Fa. Hanau; Entfernung der externen Lichtquelle vom Reaktionsgefäß 10 cm, wenn nicht anders vermerkt. Die Apparatur wurde so abgeschirmt, daß nur die flüssige Phase bestrahlt wurde. Die thermischen Umsetzungen wurden in geschlossenen Duranglas-Bombenrohren (4 mm Wandstärke, 10 cm<sup>3</sup> Leervolumen) durchgeführt.

Die in den Tabellen 1 bis 3 enthaltenen Daten werden im folgenden nicht nochmals aufgeführt.

#### Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ , $\text{CF}_3\text{I}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

##### a) Reaktionen mit Cyclohexen (vgl. Tab. 1 und 3)

Ansätze: a1) 2,5 g (7,38 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  + 2,0 g (24,4 mmol) Cyclohexen; a2) 2,5 g (12,8 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$  + 2,0 g (24,4 mmol) Cyclohexen; a3) 2,2 g (8,28 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 1,0 g (12,2 mmol) Cyclohexen.

Produkte: cis/trans-Bis(trifluormethyl)cyclohexan (aus a1 und a3); MS: 219 ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_6^+$ , 1 %), 218 ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6^+$ , 3 %), 201 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_5^+$ , 2 %), 200 ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_5^+$ , 11 %), 199 ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_5^+$ , 3 %), 181 ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_4^+$ , 15 %), 161 ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_3^+$ , 6 %), 151 ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3^+$ , 55 %), 149 ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3^+$ , 35 %), 136 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3^+$ , 57 %), 131 ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2^+$ , 100 %), 111 ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}^+$ , 39 %). Cis/trans-1-Iod-2-Trifluormethylcyclohexan (aus a2): identisch mit Lit.-spektrum [5]. Cis/trans-1-Tri-fluormethyltellur-2-Trifluormethylcyclohexan (aus a3); MS:

350 ( $C_8H_{10}F_6Te^+$ , 29 %), 281 ( $C_7H_{10}F_3Te$ , 2 %), 199 ( $TeCF_3^+$ , 5 %), 180 ( $TeCF_2^+$ , 1 %), 151 ( $C_7H_{10}F_3$ , 69 %), 131 ( $C_7H_9F_2$ , 100 %), 130 ( $Te^+$ , 5 %), 111 ( $C_7H_8F^+$ , 38 %), 69 ( $CF_3^+$ , 14 %).

b) Reaktionen mit Benzol (vgl. Tab. 1 und 3)

Ansätze: b1) 0,7 g (2,1 mmol)  $(CF_3)_2Hg$  + 2,1 g (26,9 mmol) Benzol; b2) 2,36 g (12,05 mmol)  $CF_3I$  + 0,87 g (11,15 mmol) Benzol; b3) 1,0 g (3,77 mmol)  $(CF_3)_2Te$  + 2,6 g (33,3 mmol) Benzol.

Produkte: Benzotrifluorid (aus b1, b2, b3); MS: 146 ( $C_7H_5F_3^+$ , 100 %), 127 ( $C_7H_5F_2^+$ , 51 %), 96 ( $C_6H_5F^+$ , 55 %), 69 ( $CF_3^+$ , 7 %). 5-Trifluormethyl-1,3-Cyclohexadien (aus b3);  $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: -73,0 ppm (s);  $^1H$ -NMR-Spektrum: 2,4 ppm (m), 3,0 ppm q ( $^3J(H,F)$  9,1 Hz), 5,55 ppm (m); MS: 148 ( $C_7H_7F_3^+$ , 13 %), 127 ( $C_7H_5F_2^+$ , 30 %), 109 ( $C_7H_6F^+$ , 10 %), 96 ( $C_6H_5F^+$ , 7 %), 79 ( $C_6H_7^+$ , 100 %), 78 ( $C_6H_6^+$ , 33 %), 77 ( $C_6H_5^+$ , 53 %), 69 ( $CF_3^+$ , 11 %).

c) Reaktionen mit Pyridin (vgl. Tab. 1 und 3)

Ansätze: c1) 2,0 g (5,91 mmol)  $(CF_3)_2Hg$  + 0,98 g (12,41 mmol) Pyridin; c2.1) 4,6 g (23,5 mmol)  $CF_3I$  + 2,6 g (32,9 mmol) Pyridin; c2.2) wie c2.1), Belichtungsabstand 2 cm, Reaktionszeit 144 h; c3) 3,9 g (14,68 mmol)  $(CF_3)_2Te$  + 0,98 g (12,41 mmol) Pyridin.

Produkte: Trifluormethylpyridine (o-, m-, p-; aus c1, c2.1, c2.2 und c3);  $^1H$ -NMR-Spektren (TMS extern): Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den bekannten Spektren der Chlorpyridine [10]  $5 \begin{smallmatrix} 4 \\ \text{O} \\ 6 \end{smallmatrix} \text{N} \text{ } 3$ , 2- $CF_3$ - $C_5H_4N$ :  $\delta(H_3)$  7,67 ppm (m),  $\delta(H_4)$

8,04 ppm (m),  $\delta(H_5)$  7,70 ppm (m),  $\delta(H_6)$  8,79 ppm (m); 3- $CF_3$ - $C_5H_4N$ :  $\delta(H_2)$  8,79 ppm (m),  $\delta(H_4)$  7,99 ppm (m),  $\delta(H_5)$  7,75 ppm (m),  $\delta(H_6)$  8,68 ppm (m); 4- $CF_3$ - $C_5H_4N$ :  $\delta(H_2, H_6)$  8,59 ppm (m),  $\delta(H_3, H_5)$  7,43 ppm (m); MS (aus GC-MS-Kopplung, identisch für alle 3 Isomeren): 147 ( $C_6H_4NF_3^+$ , 100 %), 128 ( $C_6H_4NF_2^+$ , 33 %), 127 ( $C_6H_3NF_2^+$ , 46 %), 120 ( $C_7H_3NF^+$ , 15 %), 101 ( $C_7H_3N^+$ , 8 %), 100 ( $C_7H_2N^+$ , 12 %), 97 ( $C_5H_4NF^+$ , 12 %), 78 ( $C_5H_4N^+$ , 36 %), 69 ( $CF_3^+$ , 25 %); die Massen 120, 101 und 100 sind entweder auf Reaktionen im Gerät oder durch unvoll-

ständige Trennung der Substanzen zu erklären, Die präparative Trennung der 3 Isomeren erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Fließmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Sorptionsschicht: Kieselgel  $\text{G}_{\text{F}254}$  (1 mm Dicke); nach der Beschickung der Platte mit einer Etherlösung des Isomerengemischs wurden die 3 Zonen mittels UV-Licht sichtbar gemacht, isoliert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Das Lösungsmittel wurde bei  $60^\circ\text{C}$  abdestilliert.

Bis(trifluormethyl)pyridin (2,6- und 3,5-Isomere; aus c2.2); MS: 215 ( $\text{C}_7\text{H}_3\text{NF}_6^+$ , 16 %), 196 ( $\text{C}_7\text{H}_3\text{NF}_5^+$ , 10 %), 147 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NF}_3^+$ , 12 %), 146 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{NF}_3^+$ , 35 %), 126 ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{NF}_2^+$ , 13 %), 79 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ , 100 %), 78 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$ , 31 %), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 14 %). Die Massen 147, 79 und 78 sind durch unvollständige Auftrennung des Substanzgemischs zu erklären.

#### Thermische Trifluormethylierung von Cyclohexen, Benzol und Pyridin mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ , $\text{CF}_3\text{I}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$

##### d) Reaktionen mit Cyclohexen (vgl. Tab. 2 und 3)

Ansätze: d1) 5,1 g (15,1 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  + 2,0 g (24,4 mmol) Cyclohexen; d2) 2,8 g (14,3 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$  + 2,3 g (28,1 mmol) Cyclohexen; d3.1) 2,8 g (10,5 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 1,0 g (12,2 mmol) Cyclohexen,  $T = 80^\circ\text{C}$ ; d3.2) 2,4 g (9,04 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 0,8 g (9,7 mmol) Cyclohexen,  $T = 120^\circ\text{C}$ ; d3.3) 3,2 g (12,1 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 1,1 g (13,4 mmol) Cyclohexen,  $T = 150^\circ\text{C}$ .

Produkte: cis/trans-1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan (aus d1, d3.2 und d3.3): vgl. a). Cis/trans-1-Iod-2-Trifluormethylcyclohexan (aus d2): vgl. a). Cis/trans-1-Trifluormethyltellur-2-Trifluormethylcyclohexan (aus d3.1 und 3.2): vgl. a).

##### e) Reaktionen mit Benzol (vgl. Tab. 2 und 3)

Ansätze: e1) 2,0 g (5,9 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  + 1,76 g (22,56 mmol) Benzol; e2) 2,36 g (12,05 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$  + 0,87 g (11,15 mmol) Benzol; e3) 2,0 g (7,5 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 0,9 g (11,5 mmol) Benzol.

Produkte: Benzotrifluorid (aus e1, e2 und e3), vgl. b). Bis(trifluormethyl)benzole (o-, m-, p-) (aus e3);  $^{19}\text{F}$ -NMR-Zuordnung nach [11]. 5-Trifluormethyl-1,3-Cyclohexadien (aus e3),

vgl. b). Cis/trans-5,6-Bis(trifluormethyl)-1,3-Cyclohexadien (aus e3);  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: trans -71,7 ppm (s), cis -74,4 ppm (s); MS: 216 ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_6^+$ , 7 %), 147 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3^+$ , 25 %), 127 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_2^+$ , 100 %), 96 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ , 5 %), 78 ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ , 27 %), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 17 %).

f) Reaktionen mit Pyridin (vgl. Tab. 2 und 3)

Ansätze: f1) 1,0 g (3,0 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  + 0,98 g (12,41 mmol) Pyridin; f2) 1,61 g (8,22 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$  + 0,69 g (8,73 mmol) Pyridin; f3.1) 3,9 g (14,7 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 1,96 g (24,81 mmol) Pyridin, T = 150 °C, 48 h; f3.2) 3,9 g (14,7 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  + 1,96 g (24,81 mmol) Pyridin, T = 180 °C, 92 h.

Produkte: Trifluormethylpyridine (o-, m-, p-); aus f2, f3.1 und f3.2), vgl. c). Bis(trifluormethyl)pyridine (2,6- und 3,5-Isomere; aus f3.2), vgl. c).

DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 z.B. M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood, Chichester 1976; R.J. Lagow und J.A. Morrison, Adv. Inorg. Radiochem. 23, 177 (1980).
- 2 S. Herberg und D. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 492, 95 (1982).
- 3 J. Banus, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1950, 3041.
- 4 R.N. Haszeldine und B.R. Steele, J. Chem. Soc. 1953, 1199.
- 5 W. Dmowski und R.A. Kolinski, Pol. J. Chem. 52, 71 (1978).
- 6 G.V.D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5513 (1960).

- 7 Y. Kobayashi, I. Kumadaki und A. Ohsawa, Chem. Pharm.Bull. 26, 1247 (1978).
- 8 A.B. Cowell und C. Tamborski, J. Fluorine Chem. 17, 345 (1981).
- 9 R.A. Abramovitch und K. Kenaschuk, Can. J. Chem. 45, 509 (1967).
- 10 P.D. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden,' Springer-Verlag, Berlin etc., 1981, H 315.
- 11 V.A. Grinberg, V.R. Polishchuk, L.S. German, L.S. Karnevskii und Yu.B. Vasilev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim 27, 673 (1978).