

Received March 10, 1989; accepted April 12, 1989

TRIFLUORMETHYLIERUNGSREAKTIONEN VON  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , UND  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$  MIT FURAN, THIOPHEN, PYRROL UND p-BENZOCHINON [ 1 ]

DIETER NAUMANN und JÜRGEN KISCHKEWITZ

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

SUMMARY

The trifluoromethylation reactions of  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ·glyme,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ , and  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  with furan, thiophene, pyrrol, and p-benzoquinone are compared under similar conditions. During the photochemical reactions the reactivity increases in the series  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ·glyme <  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  <  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  <  $\text{CF}_3\text{I}$  <  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ .  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$  complexes do not react to form trifluoromethylated compounds either by photochemical or by thermal initiation. The best reagents for thermal reactions are  $\text{CF}_3\text{I}$  and  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ . The yields and the compositions of the products depend on the time of irradiation and on the temperature. The reactions with the heterocyclic compounds mainly yield 2-trifluoromethylfuran, 2-trifluoromethylthiophene, and 2-trifluoromethylpyrrol, respectively.  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  and furan or thiophene additionally give dihydro-trifluoromethylfuran and -thiophene compounds. With p-benzoquinone surprisingly the trifluoromethylhydroquinones are formed. In all reactions  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  is the most suitable trifluoromethylation reagent. The  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR, the i.r. and mass spectra are described.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Trifluormethylierungseigenschaften von  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme}$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  werden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen am Beispiel der Umsetzungen mit Furan, Thiophen, Pyrrol und p-Benzochinon verglichen. Bei den photochemischen Reaktionen ist eine Reaktivitätszunahme in der Reihe  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme} < \text{Hg}(\text{CF}_3)_2 < \text{Sb}(\text{CF}_3)_3 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$  festzustellen. Mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen werden weder bei den photochemischen noch bei den thermischen Reaktionen Hinweise auf trifluormethylierte Produkte gefunden. Für thermische Umsetzungen sind nur  $\text{CF}_3\text{I}$  und noch besser  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  geeignet. Die Ausbeuten und Art der Produkte hängen von der Bestrahlungsdauer und der Temperatur ab. Bei den Umsetzungen mit den Heterocyclen werden überwiegend die Substitutionsprodukte 2-Trifluormethylfuran, 2-Trifluormethylthiophen und 2-Trifluormethylpyrrol gebildet. Die Reaktionen von  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  mit Furan und Thiophen ergeben darüber hinaus als Additionsprodukte Dihydrotrifluormethylfuran- und Thiophenverbindungen. Bei den Umsetzungen mit p-Benzochinon werden überraschenderweise trifluormethylierte Hydrochinone erhalten. In allen Fällen ist auch hier  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  das wirksamste Trifluormethylierungsmittel. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, IR- und Massenspektren werden beschrieben.

## EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit haben wir mit der systematischen Untersuchung der Trifluormethylierungseigenschaften von  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  gegenüber Cyclohexen, Benzol und Pyridin begonnen [2]. Es zeigte sich, daß mit Cyclohexen ausschließlich Additionsprodukte gebildet werden [2,3], während mit Pyridin nur Substitutionsreaktionen stattfinden. Bei den Umsetzungen mit Benzol wurden nur mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  als Trifluormethylierungsmittel neben Substitutionsprodukten auch Additionsprodukte unter Aufhebung des aromatischen Charakters gebildet. Die Reaktivität der Trifluormethylierungsmittel nahm dabei in der Reihe  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$  deutlich zu.

In dieser Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der photochemischen und thermischen Reaktionen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  mit den elektronenreichen fünfgliedrigen Heterocyclen Furan, Thiophen und Pyrrol sowie mit p-Benzochinon. Am Beispiel der Reaktionen mit Furan haben wir die Trifluormethylierungseigenschaften von  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  und  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$  ebenfalls untersucht. Perfluoralkylierungsreaktionen von Furan, Thiophen und Pyrrol mit höheren homologen Perfluoralkyliodverbindungen sind bereits untersucht worden [4,5]. Dagegen ist über die Darstellung von  $\text{CF}_3$ -Derivaten dieser Verbindungen durch direkte Einführung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe nur wenig bekannt. Kobayashi et al. beschreibt z. B. die Synthese von 2-Trifluormethylpyrrol durch photochemische Umsetzung von Pyrrol mit  $\text{CF}_3\text{I}$  in der Gasphase [6].

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von Furan, Thiophen, Pyrrol und p-Benzochinon mit $\text{CF}_3\text{I}$ , $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ , $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme}$

Stellvertretend für die fünfgliedrigen Heterocyclen wurde zunächst am Beispiel der Reaktionen mit Furan der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Wirksamkeit der Trifluormethylierungsmittel im Vergleich zur Reaktion ohne Lösungsmittel untersucht (Tab. 1). Qualitativ sind die Ergebnisse der Umsetzungen mit und ohne Lösungsmittel gleich. Die Reaktivitätsreihenfolge der Trifluormethylierungsmittel bleibt ebenfalls unverändert. Die insgesamt niedrigeren Ausbeuten der Reaktionen mit Lösungsmittel erklären sich durch kleinere Molverhältnisse Furan/ $\text{CF}_3$ -Verbindung. Konkurrenzreaktionen mit dem Lösungsmittel werden nur bei Umsetzungen mit  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  beobachtet, wobei als Reaktionsprodukte gemischt-substituierte  $\text{CF}_3$ - $\text{CH}_3$ -Antimonverbindungen nachweisbar sind.

Ausgenommen die Umsetzungen mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$  ergeben alle Reaktionen trifluormethylierte Produkte. Bei allen eingesetzten Substraten ist eine deutliche Reaktivitätszunahme in der Reihe  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme} < \text{Hg}(\text{CF}_3)_2 < \text{Sb}(\text{CF}_3)_3 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$  festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Mit den Heterocyclen Furan, Thiophen und Pyrrol reagieren alle Trifluormethylierungsmittel mit Ausnahme der Cadmium-Verbindung erwartungsgemäß zu unterschiedlichen Substitutionsprodukten.

Furan wird in guten Ausbeuten ausschließlich in 2-Position unter Bildung von 2-Trifluormethylfuran substituiert. Darüber hinaus entstehen aber bei den Reaktionen mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  unter Aufhebung des aromatischen Charakters neue Additionsprodukte, die durch  $^{19}\text{F}$ -,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, Massenspektrum eindeutig als 2,5-Dihydro-2-trifluormethylfuran und 2,3-Dihydro-2-trifluormethylfuran identifiziert wurden.  $\text{CF}_3\text{I}$  zeigt diese Reaktion nicht.

Mit Thiophen reagieren alle Trifluormethylierungsmittel in unterschiedlichen Ausbeuten zu 2-Trifluormethylthiophen. In geringeren Mengen wird mit  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  auch die 3-Position substituiert. Das Isomerenverhältnis von 2- und 3-Trifluormethylthiophen beträgt jeweils 6:1 bzw. 5:1. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten. Nur mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  wird darüber hinaus ein Additionsprodukt gebildet, das aufgrund der chemischen Verschiebung im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (-72,7 ppm (d)) und der charakteristischen Fluor-Protonen-Heterokopplung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit dem vicinalen Wasserstoffatom ( $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 7,2 \text{ Hz}$ ) als 2,5-Dihydro-2-trifluormethylthiophen identifiziert werden konnte. Weiterhin existieren aufgrund der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren deutliche Hinweise auf die Bildung tellurhaltiger Verbindungen.

Während bei den Umsetzungen mit Furan und Thiophen neben Substitutionsprodukten auch Additionsprodukte gebildet werden, entstehen bei den Reaktionen mit Pyrrol ausschließlich Substitutionsprodukte:  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  reagieren zu 2-Trifluormethylpyrrol, mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  wird darüber hinaus in geringer Ausbeute auch 3-Trifluormethylpyrrol erhalten. Additionsprodukte oder ein Angriff auf das Heteroatom wurden in keinem Fall beobachtet.

Auch die Reaktionen mit p-Benzochinon zeigen die bei den Heterocyclen beobachtete Reaktivitätszunahme in der Reihe  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , wobei mit der Quecksilberverbindung überhaupt keine trifluormethylierten Produkte nachgewiesen

TABELLE 1

Photochemische Trifluormethylierung von Furan mit  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ·glyme ohne und mit Lösungsmittel

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis Furan/ $\text{CF}_3$ -Verb. ohne Lösungsm.	Reaktionszeit (h)	Produkte (Ausbeute %)
$\text{CF}_3\text{I}$	10,5	168	A(39,6) <sup>a</sup>
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	20	264	A(51,3) + B(10,0) <sup>a</sup> + C(6,7) <sup>a</sup>
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	10	168	A(5,0) <sup>a</sup> + B(Spur)
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ·glyme	20,7	240	---

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis Furan/ $\text{CF}_3$ -Verb. in DMF	Reaktionszeit (h)	Produkte (Ausbeute %)
$\text{CF}_3\text{I}$	1,9	168	A(24,1) <sup>a</sup>
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	1,9	264	A(24,3) <sup>a</sup> + B(n.b.) + C(n.b.)
$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$	3,3	72	A(12,1) <sup>a</sup> + B(n.b.) + C(n.b.)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	2,1	168	A(2,0) <sup>a</sup> + B(Spur)
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ ·glyme	2,1	168	---

<sup>a</sup> Ausbeutebestimmung durch quantitative GC, n.b. = nicht bestimmt

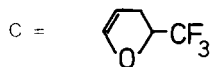
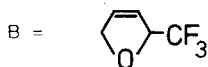
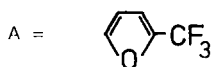
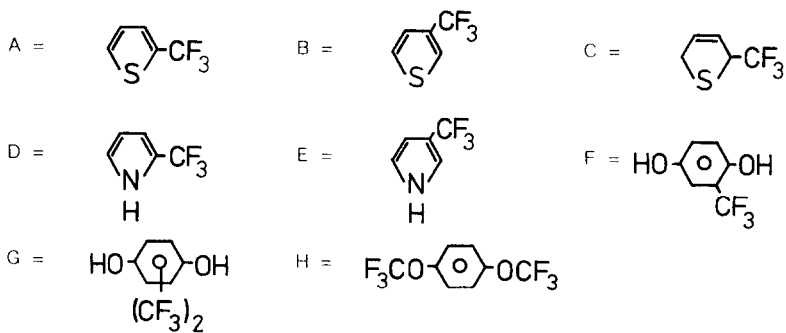


TABELLE 2

Photochemische Trifluormethylierung von Thiophen, Pyrrol und p-Benzochinon mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis C-H/ $\text{CF}_3$ -Verb.	Reaktionszeit (h)	Produkte (rel. Int.) <sup>a</sup>
Thiophen			
$\text{CF}_3\text{I}$	20	240	A(0,6) + B(0,1)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	20	240	A(1,0) + B(0,2) + C(0,1)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	20	240	A(Spur)
Pyrrol			
$\text{CF}_3\text{I}$	1,00	144	D(0,64)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	0,98	143	D(1,00) + E(0,04)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	1,00	140	D(0,04)
p-Benzochinon			
$\text{CF}_3\text{I}$	0,96	360	F(0,27)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	1,02	22	FO,50)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	1,02	312	F(1,00) + G(0,33) + G(0,30) + H(0,27)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	1,01	120	---

<sup>a</sup> relative Intensitäten der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale der trifluormethylierten Produkte, jeweils bezogen auf die höchste absolut auftretende Intensität bei einem Substrat



werden konnten. Überraschenderweise entsteht bei den Umsetzungen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  aber nicht wie erwartet 2-Trifluormethyl-p-Benzochinon. Vielmehr wird als Hauptprodukt 2-Trifluormethylhydrochinon gebildet, was durch  $^{19}\text{F}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR-, IR- und Massenspektren eindeutig nachgewiesen wurde. Wie die Reduktion des p-Benzochinons zum Hydrochinon geschieht, konnte experimentell bisher nicht geklärt werden. Als reaktivstes Reagens führt  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  eindeutig zu den höchsten Ausbeuten an 2-Trifluormethylhydrochinon. Bereits nach 22 Stunden Reaktionszeit ist die Ausbeute höher als bei der Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{I}$  nach 360 Stunden. Darüber hinaus bilden sich bei längerer Belichtungszeit auch Disubstitutionsprodukte in geringen Ausbeuten. Ein Signal im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-57,3$  ppm (s) deutet auf die Bildung eines Trifluormethylarylethers hin, der durch den Angriff von  $\text{CF}_3$ -Radikalen auf die Chinonsauerstoffatome erklärt werden kann.

Bei allen durchgeführten Belichtungsreaktionen entstehen als Nebenprodukte  $\text{CF}_3\text{H}$ , das durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen wurde, Polymerisationsprodukte des Substrats und je nach eingesetzter  $\text{CF}_3$ -Verbindung elementares Cadmium, Quecksilber, Antimon, Iod oder Tellur.















Thermische Trifluormethylierungsreaktionen von Furan, Thiophen, Pyrrol und p-Benzochinon mit  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme}$

Noch deutlicher als bei den photochemischen Reaktionen nimmt die Reaktivität der Trifluormethylierungsmittel bei den thermischen Umsetzungen in der Reihe  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme} = \text{Hg}(\text{CF}_3)_2 = \text{Sb}(\text{CF}_3)_3 < \text{CF}_3\text{I} < \text{Te}(\text{CF}_3)_2$  zu. Die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen sind in Tab. 4 dargestellt.

Die Reaktionen mit Furan ergeben dieselben Produkte wie die photochemischen Umsetzungen. Während mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{glyme}$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  keine Trifluormethylierung erreicht wird, reagieren  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  in guten bis sehr guten Ausbeuten zu trifluormethylierten Produkten.

TABELLE 3

 $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der trifluormethylierten Produkte

Verbindung	$\delta(\text{CF}_3)$ (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonstante	
	a	-64,8	s	-
	a	-78,4	d	$^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 6,55 \text{ Hz}$
	a	-80,1	dt	$^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 7,24 \text{ Hz}$ $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 0,68 \text{ Hz}$
	b	-55,1	s	
	b	-59,5	s	
	b	-72,7	d	$^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 7,2 \text{ Hz}$
	b	-23,2	s	
	b	-24,1	s	
	c	-58,2	s	
	c	-59,2	s	
	c	-61,4	s	
	c	-60,7	s	
	c	-62,4	s	
	c	-57,3	s	

Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$  intern; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet  
 Lösungsmittel: <sup>a</sup>  $\text{CD}_3\text{CN}$ , <sup>b</sup> Thiophen, <sup>c</sup> DMF

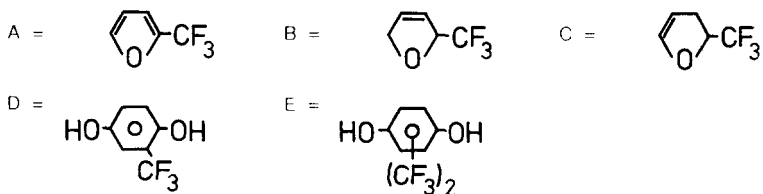


TABELLE 4

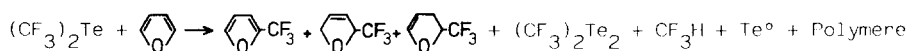
Thermische Trifluormethylierung von Furan und p-Benzochinon mit  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -glyme

$\text{CF}_3$ -Verb.	Molverhältnis C-H/ $\text{CF}_3$ -Verb.	Reaktions- zeit (h)	Temp. (°C)	Produkte (Ausbeute %)
	Furan			
$\text{CF}_3\text{I}$	9,4	240	80	---
	14,9	240	120	A(9,5) <sup>a</sup>
	7,9	240	160	A(19,1) <sup>a</sup>
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	17,4	240	80	---
	19,2	96	120	A(45,9) <sup>a</sup> +B(n.b.)+C(n.b.)
	2,1	30	150	A(74,2) <sup>b</sup> +B(n.b.)
	19,8	240	160	A(64,4) <sup>b</sup> +B(n.b.)+C(n.b.)
$\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$	10,2	240	120	---
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	20	240	80	---
	20	240	120	---
	19,4	240	160	---
$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -glyme	17,8	240	80	---
	p-Benzochinon			
$\text{CF}_3\text{I}$	0,46	72	150	D(0,45) <sup>c</sup>
	0,44	132	150	D(0,72) <sup>c</sup> +E(0,50) <sup>c</sup> bzw. (0,24) <sup>c</sup>
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	0,43	68	150	D(0,71) <sup>c</sup>
	0,41	48	180	D(1,00) <sup>c</sup>
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	0,49	190	150	D(0,08) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> durch quantitative GC; <sup>b</sup> isoliert; n.b. = nicht bestimmt; <sup>c</sup> relative Intensität der <sup>19</sup>F-NMR-Signale



$\text{CF}_3\text{I}$  reagiert ab  $120\text{ }^\circ\text{C}$  zu 2-Trifluormethylfuran. Bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  ist die Ausbeute aber immer noch niedriger als bei den photochemischen Reaktionen. Additionsprodukte werden in keinem Fall gebildet. Als Nebenprodukte entstehen  $\text{CF}_3\text{H}$ , Iod und Polymere. Auch nach 240 Stunden Reaktionszeit verläuft die Umsetzung nicht quantitativ. Als reaktivste Verbindung reagiert  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  mit Furan schon bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  in 46 % Ausbeute zu 2-Trifluormethylfuran. Darüber hinaus entstehen die Additionsprodukte 2,3- und 2,5-Dihydro-2-trifluormethylfuran sowie  $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  und elementares Tellur. Bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  verläuft die Umsetzung in nur 30 Stunden quantitativ, und 2-Trifluormethylfuran kann in 74 % Ausbeute isoliert werden. Die folgende Bruttoreaktionsgleichung verdeutlicht die Bildung der verschiedenen Produkte:

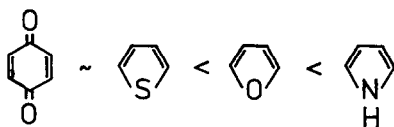


Völlig abweichend hiervon ergeben die Reaktionen mit Thio-phen und Pyrrol erstaunlicherweise nur bei der Umsetzung von Pyrrol mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  die erwarteten  $\text{CF}_3$ -Derivate in geringer Ausbeute. Selbst durch Variation der Reaktionstemperaturen werden keine besseren Ergebnisse erzielt. Bei Temperaturen unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  finden keine Umsetzungen statt, wohingegen bei höheren Reaktionstemperaturen nur gasförmige Zerstellungsprodukte und hochpolymere teerartige Substanzen erhalten werden, die nicht näher charakterisiert wurden. Ähnliche Beobachtungen sind bei der thermischen Umsetzung von Pyrrol mit  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  bei  $165\text{ }^\circ\text{C}$  gemacht worden [7].

Die thermischen Umsetzungen mit p-Benzochinon ergeben wie die photochemischen Reaktionen trifluormethylierte Hydrochinon-Verbindungen. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich die geringe Reaktivität der Quecksilberverbindung. Erst bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht nach 190 Stunden in sehr geringer Ausbeute 2-Trifluormethylhydrochinon, höhere Temperaturen führen zur Zersetzung der gebildeten Produkte. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{I}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  und 72 Stunden Reaktionszeit 2-Trifluormethylhydrochinon als einziges Produkt in mäßiger Ausbeute. Nach 132 Stunden werden bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zusätzlich zwei Disubstitutionsprodukte gebildet, die auch bei den photochemischen Reaktionen

nachgewiesen wurden. Die Umsetzung von  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  mit p-Benzochinon führt bereits bei 150 °C zu einer wesentlich höheren Ausbeute als die vergleichbare Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{I}$ . Nach Verkürzung der Reaktionszeit auf 48 Stunden bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf 180 °C reagiert  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  quantitativ zu 2-Trifluormethylhydrochinon. Die Bildung von Disubstitutionsprodukten wird hierdurch völlig unterdrückt.

Bei Betrachtung der Ergebnisse aller durchgeführten Reaktionen mit Furan zeigt sich, daß  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$  deutlich bessere Resultate bei den Belichtungsreaktionen - verglichen mit den thermischen Umsetzungen - ergeben, während  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  deutlich reaktiver bei den thermischen Umsetzungen ist. Insgesamt zeigt sich deutlich, daß von den untersuchten Trifluormethylierungsmitteln nur  $\text{CF}_3\text{I}$  und noch besser  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  zur Darstellung organischer Trifluormethylverbindungen geeignet sind. Ein Vergleich der Ergebnisse der photochemischen Umsetzungen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$  ermöglicht auch die Aufstellung einer Reaktivitätsreihe für die eingesetzten Substrate. Die Reaktivität nimmt in folgender Reihe zu:



In Tab. 3 sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der hergestellten  $\text{CF}_3$ -Verbindungen zusammengestellt.

#### EXPERIMENTELLES

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Routine-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät R32 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen ( $^1\text{H}$ -NMR bei 90 MHz,  $^{19}\text{F}$ -NMR bei 84,6 MHz). Die Aufnahme der Fourier-Transform-NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät AM 300 der Firma Bruker ( $^1\text{H}$ -NMR bei 300,3 MHz,  $^{19}\text{F}$ -NMR bei 282,4 MHz). Als interne Standards dienten  $\text{CCl}_3\text{F}$  und TMS. Negative Werte der chemischen Verschiebung bedeuten Hochfeldverschiebung. Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen, GC/MS-Kopp-

lungen mit dem MATCH 7 der Firma Varian. Bruchstücke, die aus der Fragmentierung des C-Gerüsts entstanden, sind nicht gesondert angegeben. Die IR-Messungen erfolgten mit dem Perkin-Elmer-Gerät 580B. Präparative gaschromatographische Trennungen wurden mit dem Gerät F21, quantitative Messungen mit dem Gerät F22 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die photochemischen Umsetzungen wurden in einer Belichtungsapparatur aus Duranglas, bestehend aus Schlenkrohr, Intensivkühler mit Argonaufsatz sowie einem extern angebrachten Quecksilberhochdruckstrahler TQ 150 der Fa. Heraeus durchgeführt. Der Abstand der Strahlungsquelle zum Reaktionsgefäß betrug 5 cm. Es wurde nur die flüssige Phase bestrahlt. Thermische Reaktionen erfolgten in geschlossenen Duranglas-Bombenrohren (4 mm Wandstärke, 10 cm<sup>3</sup> Leervolumen).

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

Photochemische Trifluormethylierungsreaktionen von Furan, Thio-  
phen, Pyrrol und p-Benzochinon mit  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ ,  
 $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -glyme

Reaktionen mit Furan (vgl. Tab. 1)

Ansätze:

- 1a) 1,37 g (6,99 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$ , 5,00 g (73,44 mmol) Furan;
- 1b) 2,65 g (9,98 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 13,6 g (199,76 mmol) Furan;
- 1c) 2,47 g (7,29 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , 4,96 g (72,86 mmol) Furan;
- 1d) 1,63 g (4,79 mmol)  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -glyme, 6,75 g (99,15 mmol) Furan;
- 1e) 2,00 g (10,2 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$ , 1,32 g (19,39 mmol) Furan, 10 ml DMF;
- 1f) 2,65 g (9,98 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 1,32 g (19,39 mmol) Furan, 10 ml DMF;
- 1g) 1,00 g (3,04 mmol)  $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ , 0,68 g (10,0 mmol) Furan, 10 ml DMF;
- 1h) 0,34 g (1,00 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , 0,14 g (2,06 mmol) Furan, 10 ml DMF;
- 1i) 0,34 g (1,00 mmol)  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -glyme, 0,14 g (2,06 mmol) Furan, 10 ml DMF;

Produkte:

**2-Trifluormethylfuran** (aus 1a,b,c,e,f,g,h)

**MS** (60 °C, 70 eV) m/e: Molekülpeak 136 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{OF}_3^+$ , 100 %), 117 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{OF}_2^+$ , 95 %), 108 ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3^+$ , 25 %), 107 ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_3^+$ , 30 %), 88

( $C_4H_2F_2^+$ , 32 %), 86 ( $C_4H_3OF^+$ , 90 %), 69 ( $CF_3^+$ , 100 %), 57 ( $C_3H_2F^+$ , 70 %)

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = -64,8$  ppm (s) (in  $CD_3CN$ , vgl. [8])

$^1H$ -NMR:  $\delta(H_3) = 6,97$  ppm,  $\delta(H_4) = 6,58$  ppm,  $\delta(H_5) = 7,69$  ppm (in  $CD_3CN$ , vgl. [8])

**IR-Spektrum** (zwischen KBr-Platten): ( $cm^{-1}$ ): 2968, 2940, 2884, 2870 C-H; 1730; 1609, 1503, 1401 Ring; 1320; 1243  $\delta$ C-H; 1189  $\delta$ C-F; 1169 C-H; 1140, 1089 C-F; 1072, 1013, 922, 888, 832  $\delta$ C-H; 755  $\delta$ CF<sub>3</sub>; 741 C-H; 599 Ring

**CF<sub>3</sub>H** (aus 1a-i):

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = -79,5$  ppm (d),  $^2J(F,H) = 80$  Hz (in Furan, (vgl. [9])

**IR-Spektrum** (Gasküvette l = 10 cm, KBr-Fenster): ( $cm^{-1}$ ): 700 s ( $\delta$ CF<sub>3</sub>), 1152 vs, 1208 s (vC-F), 3030 m (vC-H); (vgl. [10])

**2,5-Dihydro-2-trifluormethylfuran** (aus 1b,c)

**MS** (80 °C, 70 eV) m/e: Molekülpeak 138 ( $C_5H_5OF_3^+$ , 85 %), 137 ( $C_5H_4OF_3^+$ , 10 %), 117 ( $C_5H_3OF_2^+$ , 7 %), 109 ( $C_4H_4F_3^+$ , 5 %), 99 ( $C_5H_4OF^+$ , 8 %), 90 ( $C_4H_4F_2^+$ , 27 %), 89 ( $C_4H_3F_2^+$ , 21 %), 71 ( $C_4H_4F^+$ , 22 %), 70 ( $C_4H_3F^+$ , 7 %), 69 ( $CF_3^+$ , 100 %)

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = -78,4$  ppm (d),  $^3J(^{19}F, ^1H) = 6,55$  Hz

$^1H$ -NMR:  $\delta(H_2) = 4,99$  ppm (q),  $^3J(^{19}F, ^1H) = 6,55$  Hz,  $\delta(H_3) = 5,75$  ppm (m),  $\delta(H_4) = 5,97$  ppm (m),  $\delta(H_5) = 4,71$  ppm (m),  $\delta(H_6) = 4,71$  ppm (m) (in  $CCl_4/TMS$  int.)

**2,3-Dihydro-2-trifluormethylfuran** (aus 1b)

**MS** (80 °C, 70 eV) m/e: Molekülpeak 138 ( $C_5H_5OF_3^+$ , 25), 137 ( $C_5H_4OF_3^+$ , 3 %), 136 ( $C_5H_3OF_3^+$ , 2 %), 117 ( $C_5H_3OF_2^+$ , 4 %), 110 ( $C_4H_5F_3^+$ , 3 %), 91 ( $C_4H_5F_2^+$ , 7 %), 90 ( $C_4H_4F_2^+$ , 7 %), 89 ( $C_4H_3F_2^+$ , 8 %), 69 ( $CF_3^+$ , 100 %), 40 ( $C_3H_4^+$ , 83 %)

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = -80,1$  ppm (dt),  $^3J(^{19}F, ^1H) = 7,24$  Hz,  $^4J(^{19}F, ^1H) = 0,68$  Hz

**Iod** (1a,e), **Tellur** (1b,f), **Antimon** (1g), **Quecksilber** (1c,h), **Cadmium** (1d,i), **Additionsprodukte** (1b,c), **Polymerisationsprodukte** (1a-i)

#### Reaktionen mit Thiophen (vgl. Tab. 2)

##### Ansätze:

2a): 1,95 g (10 mmol)  $CF_3I$ , 16,83 g (200 mmol) Thiophen

2b): 2,65 g (10 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 16,83 g (200 mmol) Thiophen

2c): 3,39 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , 16,83 g (200 mmol) Thiophen

Produkte:

**2-Trifluormethylthiophen** (aus 2a,b,c):

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = -55,1$  ppm (s), (in Thiophen, vgl. [11])

**3-Trifluormethylthiophen** (aus 2a,b)

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = -59,5$  ppm (s), (in Thiophen, vgl. [11])

$\text{CF}_3\text{H}$  (2a-c), **Iod** (2a), **Tellur** (2b), **Quecksilber** (2d), **Additionsprodukte** (2b), **Polymerisationsprodukte** (2a-c), **tellurhaltige Derivate** (2b)

Reaktionen mit Pyrrol (vgl. Tab. 2)

Ansätze:

3a): 1,96 g (10 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$ , 0,67 g (10 mmol) Pyrrol, 10 ml DMF

3b): 2,72 g (10,2 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 0,67 g (10 mmol) Pyrrol, 10 ml DMF

3c): 3,38 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , 0,67 g (10 mmol) Pyrrol, 10 ml DMF

Produkte:

**2-Trifluormethylpyrrol** (aus 3a-c):

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = -58,2$  ppm (s), (in DMF, vgl. [6])

$\text{CF}_3\text{H}$  (3a-c), **Iod** (3a), **Tellur** (3b), **Quecksilber** (3c), **Polymerisationsprodukte** (3a-c), **tellurhaltige Derivate** (3b)

Reaktionen mit p-Benzochinon (vgl. Tab. 2)

Ansätze:

4a): 2,04 g (10,4 mmol)  $\text{CF}_3\text{I}$ , 1,08 g (10 mmol) p-Benzochinon, 10 ml DMF

4b): 1,33 g (5 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 0,55 g (5,1 mmol) p-Benzochinon, 5 ml DMF

4c): 1,33 g (5 mmol)  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , 0,55 g (5,1 mmol) p-Benzochinon, 5 ml DMF

4d): 3,00 g (8,9 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , 0,97 g (9,0 mmol) p-Benzochinon, 10 ml DMF

Produkte:

**2-Trifluormethylhydrochinon** (aus 4a-c):

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = -61,4$  ppm (s), (in DMF, vgl. [12])

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{H}) = 6,9-7,1$  ppm (m),  $\delta(\text{H}) = 8,02$  ppm (s), (in Et-OH, vgl. [12])

**IR-Spektrum** (zwischen KBr-Platten): ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3210 s, 1650 m,

1610 w, 1510 s, 1495 m, 1470 w, 1330 s, 1245 m, 1210 s, 1190 s, 1180 m, 1135 w, 1040 s

**MS** (80 °C, 70 ev) m/e: Molekülpeak 178 ( $C_7H_5F_3O_2^+$ , 78 %), 159 ( $C_7H_5F_2O_2^+$ , 9 %), 158 ( $C_7H_4F_2O_2^+$ , 32 %), 130 ( $C_6H_4F_2O^+$ , 32 %), 110 ( $C_6H_6O_2^+$ , 100 %), 109 ( $C_6H_5O_2^+$ , 7 %)

**CF<sub>3</sub>H** (4a-d): <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(CF_3) = -78,5$  ppm (d),  $^2J(F,H) = 80$  Hz, (in DMF)

**Te<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (4b): <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(CF_3) = -27,1$  ppm (s),  $^2J(^{125}Te, ^{19}F) = 118,9$  Hz, (in DMF)

**1,4-Bis(trifluormethoxy)benzol** (4c): <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(CF_3) = -57,3$  ppm (s), (in DMF, (vgl. [13])

**Bis(trifluormethyl)hydrochinon** (4c): <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta(CF_3) = -60,7$  ppm (s),  $\delta(CF_3) = -62,4$  ppm (s), (in DMF)

**Iod** (4a), **Tellur** (4b,c), **Quecksilber** (4d), **Polymerisationsprodukte** (4a-d)

Thermische Trifluormethylierungsreaktionen von Furan, Thiophen, Pyrrol und p-Benzochinon mit CF<sub>3</sub>I, Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sb(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·glyme

Reaktionen mit Furan (vgl. Tab. 4)

Ansätze:

5a1): 80 °C: 0,44 g (2,25 mmol) CF<sub>3</sub>I, 1,44 g (21,15 mmol) Furan

5a2): 120 °C: 0,30 g (1,53 mmol) CF<sub>3</sub>I, 1,55 g (22,77 mmol) Furan

5a3): 160 °C: 0,43 g (2,19 mmol) CF<sub>3</sub>I, 1,18 g (17,33 mmol) Furan

5b1): 80 °C: 0,36 g (1,36 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,61 g (23,65 mmol) Furan

5b2): 120 °C: 0,27 g (1,02 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,33 g (19,54 mmol) Furan

5b3): 150 °C: 2,50 g (9,40 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,36 g (19,98 mmol) Furan

5b4): 160 °C: 0,25 g (0,94 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,27 g (18,65 mmol) Furan

5c): 120 °C: 0,64 g (1,95 mmol) Sb(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1,36 g (19,98 mmol) Furan

5d1): 80 °C: 0,34 g (1,00 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,36 g (19,98 mmol) Furan

5d2): 120 °C: 0,34 g (1,00 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,36 g (19,98 mmol) Furan

5d3): 160 °C: 0,34 g (1,00 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,32 g (19,39 mmol) Furan

5e): 80 °C: 0,34 g (1,00 mmol) Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·gl., 1,21 g (17,77 mmol) Furan

Produkte:

**2-Trifluormethylfuran** (aus 5a2,3, 5b2,3,4), Analytik: wie 1

**2,5-Dihydro-2-trifluormethylfuran** (aus 5b2,3,4) Analytik: wie 1

**2,3-Dihydro-2-trifluormethylfuran** (aus 5b2,4) Analytik: wie 1  
**CF<sub>3</sub>H** (aus 5a2,3, 5b2,3,4, 5d2,3, 5e), Analytik: wie 1  
**Iod** (5a2,3), **Tellur** (5b2,3,4), **Quecksilber** (5d,2,3), **Cadmium**  
 (5e), **Additionsprodukte** (5b2,3,4), **Polymerisationsprodukte**  
 (5d2,3, 5e)

Reaktionen mit Pyrrol:

Ansätze:

6a1): 100 °C: 1,00 g (5,1 mmol) CF<sub>3</sub>I, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol  
 6a2): 150 °C: 1,00 g (5,1 mmol) CF<sub>3</sub>I, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol  
 6b1): 100 °C: 1,33 g (5,0 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol  
 6b2): 150 °C: 1,33 g (5,0 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol  
 6c1): 100 °C: 1,69 g (5,0 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol  
 6c2): 150 °C: 1,69 g (5,0 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,34 g (5,0 mmol) Pyrrol

Produkte:

**2-Trifluormethylpyrrol** (aus 6b1), Analytik: wie 3  
**CF<sub>3</sub>H** (aus 6a2, 6b1,2, 6c2), Analytik: wie 3  
**Iod** (6a2), **Tellur** (6b1,2), **Quecksilber** (6c2), **Polymerisations-**  
**produkte** (6a2, 6b1,2, 6c2)

Reaktionen mit p-Benzochinon (vgl. Tab. 4)

Ansätze:

7a1): 150 °C: 0,80 g (4,1 mmol) CF<sub>3</sub>I, 0,21 g (1,9 mmol)  
 p-Benzochinon, 1,5 ml DMF  
 7a2): 150 °C: 0,80 g (4,1 mmol) CF<sub>3</sub>I, 0,20 g (1,8 mmol)  
 p-Benzochinon, 1,5 ml DMF  
 7b1): 150 °C: 1,06 g (4,0 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,18 g (1,7 mmol)  
 p-Benzochinon, 1,5 ml DMF  
 7b2): 180 °C: 1,09 g (4,1 mmol) Te(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,18 g (1,7 mmol)  
 p-Benzochinon, 1,5 ml DMF  
 7c) : 150 °C: 1,31 g (3,9 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,21 g (1,9 mmol)  
 p-Benzochinon, 1,5 ml DMF

Produkte:

**2-Trifluormethylhydrochinon** (aus 7a1,2, 7b1,2, 7c), Analytik:  
 wie 4  
**Bis(trifluormethyl)hydrochinon** (aus 7a2), Analytik: wie 4



$\text{CF}_3\text{H}$  (aus 7a1,2, 7b1,2, 7c), Analytik: wie 4  
**Iod** (7a1,2), **Tellur** (7b1,2), **Quecksilber** (7c)

#### DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Kali-Chemie AG,  
Hannover, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von J. Kischkewitz, Universität Dortmund, 1986.
- 2 D. Naumann, B. Wilkes und J. Kischkewitz, J. Fluorine Chem. 30 (1985) 73.
- 3 D. Naumann, J. Kischkewitz und B. Wilkes, Z. anorg. allg. Chem. 560 (1988) 141.
- 4 A.B. Cowell und C. Tamborski, J. Fluorine Chem. 17 (1981) 345.
- 5 T. Umemoto, Y. Kuriu und H. Shuyama, Chem. Letters (1981) 1663.
- 6 Y. Kobayashi, I. Kumadaki und A. Ohsawa, Chem. Pharm. Bull. 26(4) (1978) 1247.
- 7 I. Cantacuzene, C. Wakselman und R. Korme, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1977) 1365.
- 8 A.P. Stefani, Fluorine Chemistry Reviews 5 (1971) 115.
- 9 C.H. Dungan und J.R. van Wazer, Compilation of Reported  $^{19}\text{F}$ -NMR Chemical Shifts,
- 10 H. Bürger und S. Biedermann, Spectrochim. Acta 27 A (1971) 1359.
- 11 J. Leroy, M. Rubinstein und C. Wakselman, J. Fluorine Chem. 27 (1984) 291.
- 12 A.E. Feiring und W.A. Sheppard, J. Org. Chem. 40(17) (1975) 2543.
- 13 A.E. Feiring, J. Org. Chem. 44(16) (1979) 2907.