

Über Reaktionen von 3-trifluormethylphenylsubstituierten silicium- und zinnorganischen Verbindungen

Reactions of 3-Trifluoromethylphenyl Substituted Silicon and Tin Organic Compounds

Herbert W. Roesky und Klaus Ambrosius

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

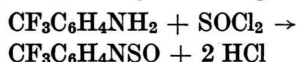
Z. Naturforsch. **33b**, 759-762 (1978); eingegangen am 24. April 1978

Fluoro Compounds, Cycles, Silicon, Tin, Metal Organic Derivatives

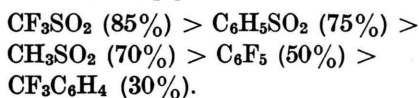
Several routes were investigated for the preparation of 3-CF₃C₆H₄N[Si(CH₃)₃]₂ **2** and 3-CF₃C₆H₄N[Sn(CH₃)₃]₂ **3**. The latter compound reacts with 3-CF₃C₆H₄NCO to yield [3-CF₃C₆H₄(CH₃)₃SnN]₂CO **4**. A substituted urea **5** is also formed from [(CH₃)₃Si]₂NCH₃ and 3-CF₃C₆H₄NCO. **5** is used for the preparation of cyclic compounds, with S₂Cl₂ the ten-membered ring (3-CF₃C₆H₄NCONCH₃S₂)₂ **6** is formed. **5** and HN(SO₂Cl)₂ yield the six-membered ring 3-CF₃C₆H₄NCONCH₃(SO₂)₂NH **7**. SeOCl₂ and **5** react under formation of a spiro compound (3-CF₃C₆H₄NCONCH₃)₂Se **8**. The compounds were characterized on the basis of mass and ¹⁹F NMR spectra.

Am Beispiel des CF₃SO₂N[Sn(CH₃)₃]₂ und seiner Folgeprodukte haben wir zeigen können, daß diese Verbindungen sich vorteilhaft für die Synthese heterocyclischer Systeme erwiesen [1]. Die Frage, ob die elektronenziehende Wirkung der CF₃SO₂-Gruppe hierfür verantwortlich ist, wollen wir durch Versuche mit geeigneten Modellsstoffen beantworten.

Für die Untersuchungen wählten wir aus zwei Gründen 3-Trifluormethylanilin aus, einmal weil die CF₃C₆H₄-Gruppe nur einen mäßig aktivierenden Einfluß auf die funktionellen Gruppen ausübt, und zum anderen dient die CF₃-Gruppe als Sonde im ¹⁹F-NMR-Spektrum. Dies erlaubt eine bequeme Kontrolle sowohl des Reaktionsverlaufs als auch der Reinheit dargestellter Verbindungen. Ausgehend von CF₃C₆H₄NH₂ haben wir diese Verbindung mit SOCl₂ zum Sulfinylimin umgesetzt.



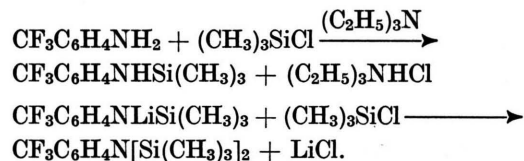
Vom CF₃SO₂NSO war uns bekannt, daß diese Verbindung mit [(CH₃)₃Sn]₃N in guter Ausbeute zum disubstituierten Trimethylstannylderivat reagiert. Wir stellten jedoch fest, daß diese Reaktion abhängig ist vom unterschiedlichen induktiven Charakter der Substituenten. Man findet eine deutliche Abstufung in der Reaktivität und in den erzielten Ausbeuten [2]:



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky, Anorganisch-chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt.

Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Ausbeute.

Die direkte Umsetzung des Anilins mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triethylamin führt zum Monosubstitutionsprodukt. Die weitere Reaktion mit *n*-Butyllithium und Trimethylchlorsilan ergibt das Disilylamin nur in 50-proz. Ausbeute.

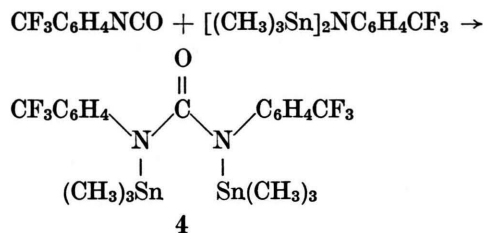


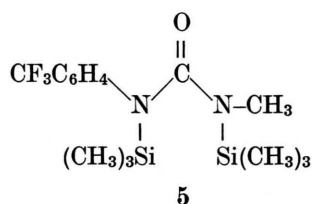
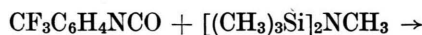
Das entsprechende Distannylamin,



konnten wir durch Transaminierung mit (CH₃)₃Sn-N(C₂H₅)₂ bei 100 °C in 90-proz. Ausbeute gewinnen oder durch die Umsetzung von CF₃C₆H₄NCO mit [(CH₃)₃Sn]₃N in Methylenchlorid in 85-proz. Ausbeute.

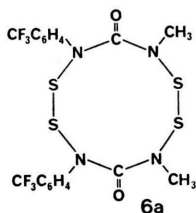
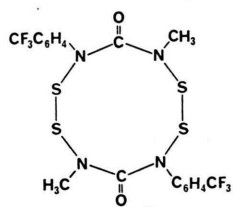
Für die Synthese heterocyclischer Systeme erwies es sich als vorteilhaft, durch Addition der Silyl- oder Stannyllamine an aktivierte Doppelbindungen zunächst 1.3-substituierte Silicium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Verbindungen herzustellen.





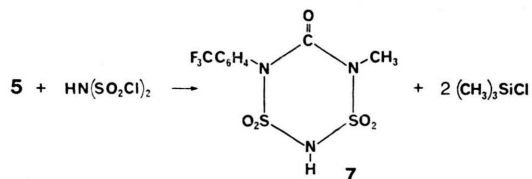
Wegen der leichten Zugänglichkeit von **5** haben wir das disilylierte Harnstoffderivat mit Nichtmetallhalogeniden umgesetzt. Im folgenden werden Beispiele für die Synthese von zehn-, sechs- und viergliedrigen Ringsystemen gegeben.

Da im Falle höherer Konzentrationen der Edukte Polymerenbildung vorherrscht, ist es unerlässlich, nach dem Verdünnungsprinzip zu arbeiten. Aus **5** und S_2Cl_2 entsteht in CH_2Cl_2 eine klare Lösung. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile und Umkristallisieren aus wenig Benzol erhielten wir einen weißen kristallinen Feststoff, dem nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{F}_6\text{S}_4\text{O}_2$ zukommt.

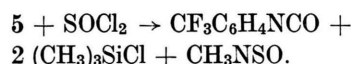


Bei dieser Reaktion kann sowohl **6** als auch **6a** entstehen. Aus den Kernresonanzspektren geht hervor, daß nur eines der beiden Isomeren vorliegt. Aus sterischen Gründen ist es wenig wahrscheinlich, daß ausschließlich **6a** entstanden sein sollte. Wir ordnen deshalb der Verbindung die Struktur **6** zu.

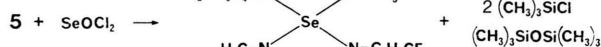
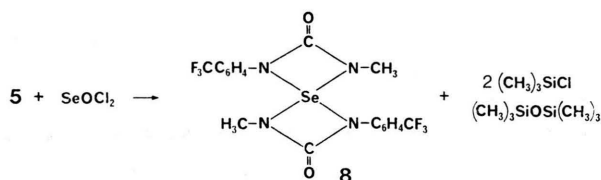
Die Umsetzung von **5** mit Imido(bis)schwefelsäurechlorid führt nahezu quantitativ zum sechsgliedrigen Heterocyclus.



Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft unter allmählicher Zersetzung. Beim Versuch aus **5** und SOCl_2 einen achtgliedrigen Ring zu erhalten, konnten nur Zersetzungsprodukte isoliert werden.



Im Gegensatz hierzu reagiert SeOCl_2 schwach exotherm unter Fällung eines farblosen, feinkristallinen Niederschlages. Unabhängig vom Molverhältnis der Edukte erhalten wir stets die gleiche Spiroverbindung



CF_3 und CH_3 erscheinen im NMR-Spektrum als jeweils ein scharfes Signal.

Die Isolierung sowie alle Untersuchungen der Substanz in Lösung müssen sehr rasch durchgeführt werden, da sich die im trockenen Zustand stabile Verbindung bei Kontakt mit herkömmlichen Lösungsmitteln innerhalb weniger Minuten zu zersetzen beginnt. Dabei erfolgt zunächst Gelbfärbung und anschließend die Fällung roten Selens. Obwohl sichtbare Zersetzung beim Trocknen erst ab 120°C eintritt, erscheinen im Massenspektrum der Molpeak und andere höhere Bruchstücke mit kaum nachweisbarer Intensität.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die Ausgangsverbind. $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ und $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ wurden uns freundlicherweise von der Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

3-Trifluormethylphenylsulfnylimin (**1**)

Zu 16,1 g (0,1 mol) $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ werden langsam 24 g (0,015 mol) SOCl_2 getropft. Anschließend wird auf 100°C erhitzt, bis unter HCl -Entwicklung

eine klare Lösung entstanden ist. Das Produkt wird im Vakuum destilliert. Sdp. 57 °C, 0,1 mm Hg. Ausbeute: 19 g (91%).

$C_7H_4F_3NSO$ (207,15)

Ber. C 40,58 H 1,92 F 27,54 N 6,76 S 15,46,
Gef. C 40,7 H 2,0 F 27,3 N 6,7 S 15,6.

1H -NMR: $\delta_H = 7,47$ ppm; 7,82 ppm, ^{19}F -NMR: $\delta_F = 63,59$ ppm, IR: 3095 ss, 1615 ss, 1490 s, 1439 m, 1335 sst, 1320 m, 1294 s, 1280 s, 1172 sst, 1138 sst, 1103 m, 1080 m, 1051 m, 1008 ss, 910 m, 852 m, 837 ss, 810 m, 738 s, 698 m, 673 s cm^{-1} .
MS: (m/e) 207: M (100%), 191: M-O (5%), 188: M-F (15%), 161: $CF_3C_6H_4NH_2$ (21%).

3-Trifluormethyl-bis(trimethylsilyl)anilin (2)

Zu 16,1 g (0,1 mol) $CF_3C_6H_4NH_2$ in 200 ml Ether werden bei -78 °C zunächst 120 ml (0,2 mol) *n*-Butyllithiumlösung (15%), und nach 2 h 22 g (0,2 mol) $(CH_3)_3SiCl$ langsam zugepft. Man läßt 10 h rühren. Anschließend wird filtriert, die Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum destilliert. Sdp. 52 °C, 1 mm Hg, Ausbeute: 13 g (43%).

$C_{13}H_{22}F_3NSi_2$ (305,46)

Ber. C 51,15 H 7,21 F 18,69 N 4,51,
Gef. C 51,5 H 7,1 F 19,1 N 4,8.

1H -NMR: $\delta_{SiR_3} = 0,18$ ppm; $\delta_{C_6H_4} = 7,32$ ppm, ^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 62,93$ ppm.
IR: 3070 ss, 2975 m, 2920 s, 1620 m, 1612 m, 1600 m, 1492 m, 1480 m, 1437 m, 1388 s, 1340 sst, 1313 m, 1280 m, 1263 st, 1228 m, 1179 sst, 1140 sst, 1102 m, 1080 st, 1015 ss, 1009 ss, 990 m, 974 sst, 948 sst, 923 s, 893 m, 880 st, 854 sst, 836 st, 808 m, 798 s, 767 s, 716 m, 697 s, 663 m cm^{-1} .
MS: (m/e) 305: M (6,5%).

3-Trifluormethyl-bis(trimethylstannyl)anilin (3)

8 g (0,05 mol) $CF_3C_6H_4NH_2$ und 23,6 g (0,1 mol) $(CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2$ werden auf 100 °C erhitzt. Nach 3 h wird das entstandene Diethylamin abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 74 °C, 0,1 mm Hg. Ausbeute: 22,5 g (93%).

$C_{13}H_{22}F_3NSn_2$ (486,69)

Ber. C 32,07 H 4,52 N 2,88 F 11,72 Sn 48,81,
Gef. C 32,2 H 4,5 N 2,9 F 11,8 Sn 47,9.

1H -NMR: $\delta_{SnR_3} = 0,66$ ppm, $J_{H-^{117}Sn} = 27$ Hz, $\delta_{C_6H_4} = 7,26$ ppm, ^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 62,15$ ppm.
IR: 3065 ss, 3000 m, 2930 m, 1605 st, 1579 st, 1485 st, 1468 m, 1438 st, 1427 m, 1361 s, 1332 sst, 1278 m, 1255 st, 1200 m, 1168 sst, 1137 sst, 1100 m, 1077 st, 999 st, 925 sst, 880 m, 782 sst, 771 sst, 750 sst, 702 st, 664 m cm^{-1} .

Die Umsetzung von $CF_3C_6H_4NCO$ mit $((CH_3)_3Sn)_3N$ in CH_2Cl_2 verläuft mäßig exotherm. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation bei 60 °C/1 mm Hg kann $(CH_3)_3SnNCO$ quantitativ gewonnen werden. Die anschließende Destillation ergibt 85% an 3.

N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl-trimethylstannyl)-harnstoff (4)

Zu 9,73 g (0,02 mol) (3) in 50 ml CH_2Cl_2 werden langsam 3,74 g (0,02 mol) $CF_3C_6H_4NCO$ getropft. Nach 2 h zieht man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand, ein hochviskoses Öl, erstarrt im Laufe mehrerer Tage kristallin. Schmp. 58 °C, Ausbeute: 13,4 g (99%).

$C_{21}H_{26}F_6N_2OSn_2$ (673,78)

Ber. C 37,43 H 3,86 F 16,93 N 4,16,
Gef. C 37,6 H 3,8 F 17,1 N 4,3.

1H -NMR: $\delta_{C_6H_4} = 6,75$ –6,89 ppm; $\delta_{SnR_3} = 0,32$ ppm; $J_{H-^{117}Sn} = 29$ Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 62,87$ ppm.

IR: 3080 ss, 2995 s, 2935 s, 1650 m, 1613 m, 1597 m, 1540 sst, 1500 st, 1451 sst, 1380 sst, 1340 sst, 1300 s, 1273 m, 1238 st, 1181 sst, 1138 sst, 1105 m, 1080 st, 1053 s, 1012 ss, 965 m, 904 m, 889 ss, 822 m, 798 sst, 772 m, 723 m, 711 st, 690 s, 666 ss.

MS: (m/e) 676: M (1%), 661: M- CH_3 (15%), 646: M-2 CH_3 (15%).

N-3-Trifluormethylphenyl-trimethylsilyl-*N'*-methyl-trimethylsilylharnstoff (5)

17,5 g (0,01 mol) $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ und 18,7 g (0,1 mol) $CF_3C_6H_4NCO$ werden langsam zusammengetropft. In stark exothermer Reaktion entsteht eine klare Flüssigkeit, die anschließend im Vakuum destilliert wird. Sdp. 91 °C, 0,1 mm Hg, Ausbeute: 30 g (83%).

$C_{15}H_{22}F_3N_2OSi_2$ (362,51)

Ber. C 49,72 H 6,91 F 15,74 N 7,73,
Gef. C 50,3 H 6,9 F 15,9 N 7,6.

1H -NMR: $\delta_{SiR_3} = 0,08$ ppm; 0,28 ppm, $\delta_{CH_3} = 2,52$ ppm; $\delta_{C_6H_4} = 7,16$ ppm.

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 62,93$ ppm.

IR: 3055 ss, 2950 m, 2900 s, 1620 sst, 1600 sst, 1587 sst, 1473 s, 1440 m, 1316 sst, 1278 m, 1250 sst, 1166 sst, 1127 sst, 1092 m, 1068 m, 1002 s, 991 m, 890 m, 845 sst, 798 m, 777 m, 751 m, 697 m, 685 m cm^{-1} .

MS: (m/e) 362: M (10%), 347: M-R (11%).

1.6-Dimethyl-4.9-bis(3-trifluormethylphenyl)-1.4.6.9-tetraaza-2.3.7.8-tetrathia-cyclodecan-5.10-dion (6) und 1-Methyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-1.3.5-triaza-2.4-dithia-cyclohexan-6-on-2.2.5.5-tetroxid (7)

18,1 g (0,05 mol) (5) und 7,65 g (0,05 mol) S_2Cl_2 (6) bzw. 10,7 g (0,05 mol) $HN(SO_2Cl)_2$ 7, in je 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, werden langsam und gleichzeitig zu 250 ml CH_2Cl_2 getropft. 7 fällt innerhalb eines Tages kristallin aus. Die Substanz wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 14 g (79%), Schmp. 151 °C (Zers.).

Für 6 werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen. Das Produkt kristallisiert im Kühlschrank aus. Es wird abgesaugt, mit wenig kaltem Benzol gewaschen und getrocknet. Schmp. 185–186 °C, Ausbeute: 6 g (43%).

$C_{18}H_{14}F_6N_4O_2S_4$ (560,58)

Ber. C38,57 H2,50 N10,00 F20,36 S22,86,
Gef. C38,7 H2,5 N10,0 F20,1 S22,8.

1H -NMR: $\delta_{CH_3} = 3,24$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 7,50$ ppm,

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 61,91$ ppm.

IR: 3070 ss, 2955 s, 2880 ss, 1770 ss, 1700 sst, 1680 st, 1600 m, 1500 m, 1442 st, 1419 s, 1341 st, 1326 s, 1304 st, 1279 st, 1254 st, 1241 s, 1190 s, 1163 sst, 1135 sst, 1110 st, 1094 s, 1082 st, 992 s, 950 st, 924 s, 892 st, 815 m, 805 st, 744 s, 706 st cm^{-1} .

MS: (*m/e*) 560: M (7%).

$C_9H_8F_3N_3O_5S_2$ (359,30)

Ber. C30,09 H2,24 F15,86 N11,70 S17,85,
Gef. C30,2 H2,4 F16,0 N11,5 S17,8.

1H -NMR: $\delta_{CH_3} = 3,38$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 7,78$ ppm,
 $\delta_{NH} = 10,94$ ppm, ^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 63,26$ ppm.

IR: 3100 s, 2980 st, 2860 s, 2750 s, 2640 s, 1730 s,
1690 sst, 1668 sst, 1536 ss, 1493 s, 1451 st, 1423 sst,
1331 sst, 1245 st, 1217 st, 1200 st, 1185 sst, 1180 m,

1148 sst, 1100 s, 1073 st, 1052 st, 1012 ss, 953 s,
940 s, 872 s, 867 m, 818 s, 787 st, 732 s, 704 m,
679 s cm^{-1} .

MS: (*m/e*) 359: M (11%).

1.5-Bis(3-trifluormethylphenyl)-3.7-dimethyl-1.3.5.7-tetraaza-4-seleninyl-spiro[3.3]heptan-2.6-dion (8)

18,1 g (0,05 mol) 5 werden in 100 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und unter Eiskühlung 4,15 g (0,025 mol) $SeOCl_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 rasch zugetropft. Innerhalb 5–10 min entsteht ein feinkristalliner Niederschlag. Das Produkt wird sofort abgesaugt, mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zersp. 120 °C, Ausbeute: 6 g (47%).

$C_{18}H_{14}F_6N_4O_2Se$ (511,29)

Ber. C42,27 H2,74 F22,31 N10,98 Se15,46,
Gef. C41,2 H2,8 F22,0 N11,2 Se14,5.

1H -NMR: $\delta_{CH_3} = 3,22$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 7,45$ bis 7,68 ppm, ^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 63,42$ ppm.

IR: 3050 ss, 2940 s, 2880 ss, 1729 st, 1690 sst, 1613 m, 1590 m, 1496 m, 1452 st, 1408 s, 1370 st, 1351 m, 1326 sst, 1310 m, 1278 sst, 1187 s, 1172 sst, 1135 sst, 1120 sst, 1111 sst, 1099 m, 1077 st, 1002 s, 943 sst, 913 s, 900 m, 887 m, 873 m, 810 st, 802 st, 786 s, 752 s, 730 m, 701 m, 674 m cm^{-1} .

[1] H. W. Roesky, M. Diehl und M. Banek, Chem. Ber., im Druck.

[2] K. Ambrosius, Dissertation Universität Frankfurt/Main 1978.