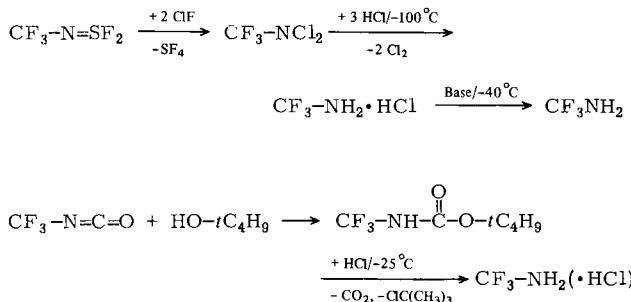


- [1] B. E. Jepson, R. DeWitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1175 (1976).  
[2] a) K. G. Heumann, K. H. Lieser, Z. Naturforsch. B 27, 126 (1972); K. G. Heumann, R. Hoffmann, W. Luecke, ibid. B 30, 497 (1975); b) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).  
[3] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).  
[4] Vgl. F. W. E. Strelow, Anal. Chem. 32, 1185 (1960).  
[5] a) R. M. Diamond, J. Am. Chem. Soc. 77, 2978 (1955); W. A. Platek, J. A. Marinsky, J. Phys. Chem. 65, 2113 (1962); b) D. C. Whitney, R. M. Diamond, Inorg. Chem. 2, 1284 (1963).

## Trifluormethylamin, $\text{CF}_3\text{NH}_2$ [\*\*]

Von Gerhard Klöter, Walter Lutz, Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer<sup>[\*]</sup>

Trotz seiner Instabilität ist es jetzt gelungen, das bisher unbekannte Trifluormethylamin auf zwei Wegen zu synthetisieren. Der erste Weg entspricht der Darstellung von Trifluormethanol<sup>[1]</sup>: Überführung des bekannten *N*-Dichlorderivats<sup>[2]</sup> in das Amin. Der zweite Weg beruht auf einer vorsichtigen Spaltung des aus Trifluormethylisocyanat<sup>[3]</sup> erhältlichen *tert*-Butylesters der Trifluormethylcarbaminsäure.



Aus dem zunächst entstehenden Aminhydrochlorid lässt sich das Amin durch Einwirkung einer Base (Chinolin, Pyridin, Diethylamin oder Trimethylamin) freisetzen.

$\text{CF}_3\text{NH}_2$  ist ein farbloser Feststoff, der bei  $-21^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmilzt, jedoch zum Teil unzersetzt sublimiert werden kann. Es wurde charakterisiert durch das Massenspektrum [ $m/e=85$ ,  $\text{CF}_3\text{NH}_2^+$ , und zahlreiche Fragmente], IR-Spektrum [gasförmig;  $\text{cm}^{-1}$ : 3484 m ( $\nu_{as}\text{NH}_2$ ), 3407 m ( $\nu_s\text{NH}_2$ ), 1611 s ( $\delta\text{NH}_2$ ), 1310 vs, 1106 vs, 1038 s ( $\nu\text{CF}$  und  $\nu\text{CN}$ ) u. a.], Raman-Spektrum [fest;  $\text{cm}^{-1}$ : 1647 (15), 1372 (12), 1315 (7), 1272 (8), 914 (8) u. a.],  $^1\text{H-NMR}$ -[breites Quartett bei  $\delta=6.73$ ,  $J_{HF}=10.6\text{ Hz}$ ] und  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum [scharfes Triplet bei  $\delta=48.9$ ,  $J_{HF}=10.4\text{ Hz}$ ].

Unerwartet sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindung. Während das vor kurzem entdeckte Trifluormethanol  $\text{CF}_3\text{OH}$  leichter flüchtig ist als  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ist  $\text{CF}_3\text{NH}_2$  schwer flüchtig ( $K_p \approx 50^\circ\text{C}$ , extrapoliert) und schmilzt auch auffallend hoch. Wasserstoffbrücken im  $\text{CF}_3\text{NH}_2$  können aufgrund des IR-Spektrums für den Gaszustand ausgeschlossen werden. Vielmehr lässt sich aus der Aufspaltung der beiden sehr scharfen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungsbanden nach einer Näherungsformel<sup>[4]</sup> ein  $\text{HNH}$ -Winkel von  $110.0^\circ$  berechnen. Die Feinstruktur der NMR-Signale zeigt, dass das Molekül auch in Lösung nicht assoziiert vorliegt. So bleibt eine Kristallstrukturanalyse abzuwarten, die aber wegen der Empfindlichkeit der Substanz auf Schwierigkeiten stößt.

turanalyse abzuwarten, die aber wegen der Empfindlichkeit der Substanz auf Schwierigkeiten stößt.

$\text{CF}_3\text{NH}_2$  ist wegen des induktiven Effekts des Fluors erwartungsgemäß eine schwächere Base als  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Dies findet seine Parallele in der Zunahme der Acidität von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CF}_3\text{OH}$ . Säureeigenschaften, wie sie das verwandte  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  aufweist<sup>[5]</sup>, wurden für  $\text{CF}_3\text{NH}_2$  sowie auch für  $\text{H}_2\text{NSF}_5$ <sup>[6]</sup> noch nicht beobachtet.

Das einfachste primäre Perfluoralkylamin zersetzt sich bei Raumtemperatur zu polymeren Produkten der allgemeinen Formel  $(\text{FCN})_x(\text{CF}_2\text{NH})_y$  und Fluorwasserstoff. Der Zerfall im Gaszustand führt stattdessen zu  $\text{FC}\equiv\text{N}$  und HF.

Eingegangen am 22. Juli 1977 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CF}_3\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_2$ : 1512-14-7 /  
 $\text{CF}_3-\text{NCl}_2$ : 13880-73-4 /  $\text{CF}_3-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ : 63689-56-5 /  
 $\text{CF}_3-\text{NH}_2$ : 61165-75-1 /  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ : 460-49-1 /  
 $\text{HO}-t\text{C}_4\text{H}_9$ : 75-65-0 /  $\text{CF}_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9$ : 63689-57-6.

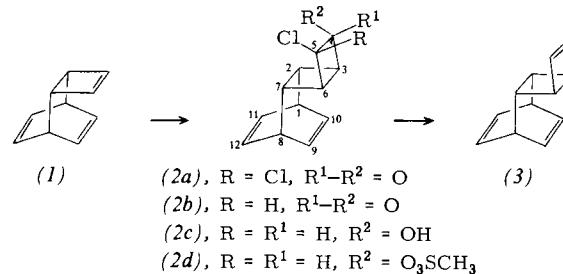
- [1] K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 325 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 322 (1977).  
[2] R. A. DeMarco, J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1971, 788.  
[3] W. Lidy, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 109, 1491 (1976).  
[4] H.-J. Götz, Universität Bochum, persönliche Mitteilung.  
[5] K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973).  
[6] A. F. Clifford, C. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966).

## (3—6- $\eta$ -Tricyclo[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-3,5,9,11-tetraen)-triçarbonyleisen, ein stabiler Übergangsmetallkomplex des „*o,p*“-Dibenzols“<sup>\*\*</sup>

Von Wolfram Grimme und Ernst Schneider<sup>[\*]</sup>

[4+2]-Cycloreversionen unter Austritt von Benzol laufen – begünstigt durch aromatische Resonanz im Übergangszustand – leicht ab und haben synthetische Bedeutung<sup>[1]</sup>. Benzol kann dabei sowohl die Rolle des Dien als auch die des Dienophils übernehmen<sup>[2]</sup>. Im Diels-Alder-Dimer des Benzols, dem „*o,p*“-Dibenzol<sup>“</sup> (4)<sup>[3a]</sup>, liegt es in beiden Funktionen vor, und entsprechend sollte für diese Verbindung in erster Näherung die Zerfalls geschwindigkeit quadratisch zunehmen. Seine geringe Stabilität hat bisher die Darstellung von (4) vereitelt, während das Dimer der [2+2]-Cycloaddition, das „*anti-o,o'*-Dibenzol<sup>“</sup><sup>[3]</sup>, bei  $0^\circ\text{C}$  isoliert werden konnte.

Da sich für die Freisetzung<sup>[4a]</sup> und Isolierung<sup>[4b]</sup> labiler Olefine ihre Abspaltung aus Übergangsmetallkomplexen bei tiefer Temperatur bewährt hat, versuchten wir,  $\pi$ -Komplexe von (4) zu synthetisieren. Dazu sollte ein stabiles Valenzisomer des *o,p*“-Dibenzols an ein Metall gebunden und anschließend thermisch umgelagert werden. Hierfür geeignet erschien das Dewar-Isomer (3), das auf bewährtem Wege zugänglich ist:



[\*] Dr. W. Grimme, Dr. E. Schneider  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, cand. chem. G. Klöter, Dipl.-Chem. W. Lutz, Prof. Dr. W. Sundermeyer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.