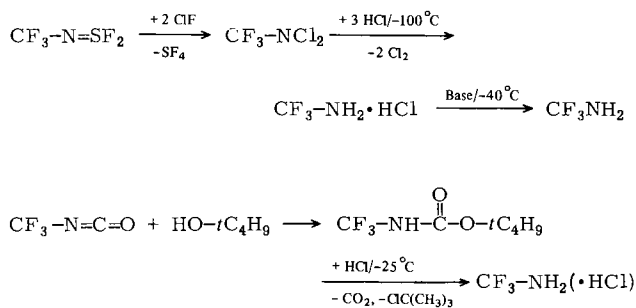


- [1] B. E. Jepson, R. DeWitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1175 (1976).
 [2] a) K. G. Heumann, K. H. Lieser, Z. Naturforsch. B 27, 126 (1972); K. G. Heumann, R. Hoffmann, W. Luecke, ibid. B 30, 497 (1975); b) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).
 [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, CF₃NH₂ [**]

Von Gerhard Klöter, Walter Lutz, Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer [•]

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



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

CF₃NH₂ ist ein farbloser Feststoff, der bei -21°C unter Zersetzung schmilzt, jedoch zum Teil unzersetzt sublimiert werden kann. Es wurde charakterisiert durch das Massenspektrum [*m/e*=85, CF₃NH₂⁺, und zahlreiche Fragmente], IR-Spektrum [gasförmig; cm⁻¹: 3484 *m* (ν_{as}NH₂), 3407 *m* (ν_sNH₂), 1611 *s* (δNH₂), 1310 *vs*, 1106 *vs*, 1038 *s* (νCF und νCN) u. a.], Raman-Spektrum [fest; cm⁻¹: 1647 (15), 1372 (12), 1315 (7), 1272 (8), 914 (8) u. a.], ¹H-NMR- [breites Quartett bei δ=6.73, J_{HF}=10.6 Hz] und ¹⁹F-NMR-Spektrum [scharfes Triplett bei δ=48.9, J_{HF}=10.4 Hz].

Unerwartet sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindung. Während das vor kurzem entdeckte Trifluormethanol CF₃OH leichter flüchtig ist als CH₃OH, ist CF₃NH₂ schwer flüchtig (K_p≈50°C, extrapoliert) und schmilzt auch auffallend hoch. Wasserstoffbrücken im CF₃NH₂ können aufgrund des IR-Spektrums für den Gaszustand ausgeschlossen werden. Vielmehr läßt sich aus der Aufspaltung der beiden sehr scharfen NH₂-Valenzschwingungsbanden nach einer Näherungsformel^[4] ein HNH-Winkel von 110.0° berechnen. Die Feinstruktur der NMR-Signale zeigt, daß das Molekül auch in Lösung nicht assoziiert vorliegt. So bleibt eine Kristallstruktur

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

CF₃NH₂ ist wegen des induktiven Effekts des Fluors erwartungsgemäß eine schwächere Base als CH₃NH₂. Dies findet seine Parallele in der Zunahme der Acidität von CH₃OH zu CF₃OH. Säureeigenschaften, wie sie das verwandte H₂NteF₅ aufweist^[5], wurden für CF₃NH₂ sowie auch für H₂NSF₅^[6] noch nicht beobachtet.

Das einfachste primäre Perfluoralkylamin zersetzt sich bei Raumtemperatur zu polymeren Produkten der allgemeinen Formel (FCN)_x(CF₂NH)_y und Fluorwasserstoff. Der Zerfall im Gaszustand führt stattdessen zu FC≡N und HF.

Eingegangen am 22. Juli 1977 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

CF₃CF₃-N=SF₂: 1512-14-7 /
 CF₃-NCl₂: 13880-73-4 / CF₃-NH₂·HCl: 63689-56-5 /
 CF₃-NH₂: 61165-75-1 / CF₃-N=C=O: 460-49-1 /
 HO-t-C₄H₉: 75-65-0 / CF₃-NH-CO-O-t-C₄H₉: 63689-57-6.

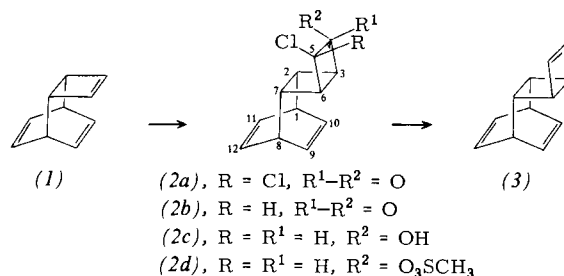
- [1] K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 325 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 322 (1977).
 [2] R. A. DeMarco, J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1971, 788.
 [3] W. Lidy, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 109, 1491 (1976).
 [4] H.-J. Götze, Universität Bochum, persönliche Mitteilung.
 [5] K. Seppelt, Inorg. Chem.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

(3-6-η-Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen)-tricarbylisen, ein stabiler Übergangsmetallkomplex des „*o,p'*-Dibenzols“ [••]

Von Wolfram Grimme und Ernst Schneider [•]

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

Da sich für die Freisetzung^[4a] und Isolierung^[4b] labiler Olefine ihre Abspaltung aus Übergangsmetallkomplexen bei tiefer Temperatur bewährt hat, versuchten wir, π-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:



[•] 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.

[•] 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.