

Aus den Befunden ist zu folgern, daß auch bei Cyclo-dextrin-analog ungeladenen und wasserlöslichen Wirtverbindungen wie **1a** ein in den Hohlraum passendes Gastmolekül nicht unbedingt eingebaut wird, auch wenn H-Brücken zur Stabilisierung beitragen können. Wie das Beispiel des 1:1:4-Komplexes zeigt, konkurriert die Gitter-Clathratbildung – die auch bei den Cyclodextrinen auftritt – erfolgreich.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 100]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 986–995

- [1] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107; G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. H. Delord, D. K. Kohli, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7376.
[2] a) **1a** ist in anderem Zusammenhang – mit zu niedriger Fp-Angabe – beschrieben worden: vgl. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 546.
[4] Vgl. die Komplexe von Kronenethern mit einbasigen Phenolen: F. Vögtle, W. M. Müller, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3179; siehe auch [1] sowie D. A. Grossie, W. H. Watson, F. Vögtle, *Acta Crystallogr.* 1982, im Druck.
[5] a) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene als maßgeschneiderte Reagentien zur nucleophilen Trifluormethylierung**

Von Uwe Hartkopf und Armin de Meijere*

Methoden zur Einführung von Trifluormethylgruppen in organische Moleküle sind nach wie vor gesucht^[1]. Die nucleophile Übertragung des Carbanions Trifluormethanid war bis vor kurzem unbekannt^[2]. Wir konzipierten deshalb die neuartigen Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2**, die wegen der ausgezeichneten Elektrophilie heteroatomgebundener Trialkylsilylgruppen zur Erzeugung von CF₃[−] unter extrem milden Bedingungen geeignet erschienen.

Für die Reaktion mit Trifluornitrosomethan, das primäre Alkylamine in Trifluormethylazoverbindungen umwandelt^[1], erwiesen sich Trialkylsilylamine als zu wenig nucleophil. Die Lithiumsilylamine **1** reagieren jedoch glatt mit CF₃NO. Aus Lithiumbis(trimethylsilyl)amid **1a** und Lithium-*tert*-butyldimethylsilylamid **1b** in Diethylether entstanden so blaßrote Lösungen von **2a** bzw. **2b**; allerdings konnte nur **2b** präparativ-gaschromatographisch bis auf 95% Reinheit angereichert werden (Tabelle 1). **2a** zersetzte sich beim Isolierungsversuch sehr rasch, und auch **2b** ist extrem hydrolyseempfindlich: Spuren von Luftfeuchtigkeit initiieren die autokatalytische Zersetzung zu Disiloxanen bzw. Silanolen, Trialkylsilylfluoriden und anderen Trialkylsilylderivaten. Auch ethyl- und phenylsubstituierte Verbindungen **2** ließen sich mangels hydrolytischer und /oder thermischer Beständigkeit nur in Lösung erzeugen und durch GC/MS-Kombination nachweisen.

Mit ausreichend voluminösen Gruppen am Silicium wie in **2g** und **2i** sind derartige Diazene jedoch völlig beständig. Das Tri-*tert*-butylsilylderivat **2g** ist ein violetter Feststoff (Fp=37–38°C), das himbeerrote kristalline Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silylderivat **2i** (Zers.) kann an der Luft unzersetzt auf ≈200°C erhitzt werden (Tabelle 1). Demnach können **2g** und **2i** zur Un-

tersuchung der Bindungseigenschaften dieser neuen Substanzklasse dienen.

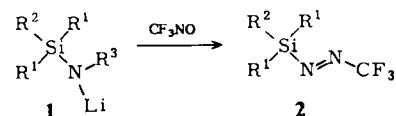
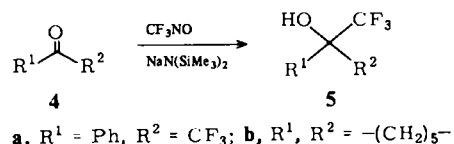


Tabelle 1. Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2** aus Lithiumsilylaminen **1** und Trifluornitrosomethan bei −80°C.

	R ¹	R ²	R ³	Solvens	Ausb. [%] [a]	λ _{max} (ε _{max})
a	Me	Me	SiMe ₃	Et ₂ O; Bu ₂ O	—	—
b	Me	<i>t</i> Bu	H	Et ₂ O	6	520 (6)
g	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	H	Et ₂ O	11	548 (24)
i	Me	C(SiMe ₃) ₃	H	Et ₂ O	33	504 (15)

[a] Gaschromatographisch isolierte Ausbeute.

Die beobachtete Hydrolyseempfindlichkeit der anderen Verbindungen **2** wurde als Hinweis darauf gewertet, daß sie wie erwartet unter Freisetzung von CF₃[−] fragmentieren. Tatsächlich gelang es, **2a** bereits bei −100°C zu erzeugen,



seine Fragmentierung in situ einzuleiten und die entstehenden CF₃[−]-Ionen mit Carbonylverbindungen abzufangen. Dazu tropfte man eine Tetrahydrofuran-Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid bei −100°C in eine Lösung von CF₃NO und Carbonylverbindung in THF. Aus Trifluoracetophenon **4a** und Cyclohexanon **4b** entstanden so mit 34 bzw. 30% Ausbeute (gaschromatographisch isoliert) die tertiären Alkohole **5a** bzw. **5b** (¹H-, ¹³C-NMR, MS).

Diese ausbaufähige, äußerst milde Methode komplementiert den kürzlich publizierten ersten Bericht über eine nucleophile Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen^[2].

Eingegangen am 26. Februar 1982 [Z 104]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1121–1127

- [1] Vgl. P. Göltz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 89 (1977) 892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 854, zit. Lit.
[2] Trifluormethyljodid reagiert mit Zink in Dimethylformamid zu Trifluormethylzinkjodid, das sich an Carbonylverbindungen addiert: Vgl. T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* 1981, 1679, zit. Lit.

Monomolekulare Membranen aus synthetischen Makrotetroliden**

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop*, Karin Ellermann,
Hans Herrmann David und Joachim Mathieu

Für die Synthese von definierten monomolekularen Membranen mit unterschiedlichen Kopfgruppen sind

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, U. Hartkopf
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Fa. Hoechst AG und der Fa. Dynamit Nobel AG unterstützt.

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, K. Ellermann, H. H. David und J. Mathieu
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

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