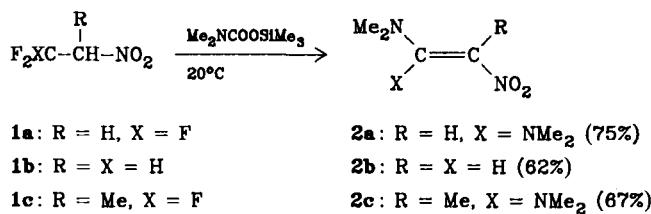


unter anderem dadurch Schwierigkeiten, daß Fluorid als Abgangsgruppe wirkt^[2]. So lassen sich mit den in β -Stellung zur Nitrogruppe fluorierten Nitroalkanen^[3] 1 keine basekatalysierten Nitroaldoladditionen an Carbonylverbindungen^[4] durchführen. Die Tendenz zur β -Eliminierung ist so groß, daß wir bei der Umsetzung von 1 mit *N,N*-Dimethyl(trimethylsilyl)carbamat die fluorfreien Nitroenamine 2 erhielten.



Um so mehr waren wir überrascht, daß die Dilithium-Derivate 3 und 4 der Fluornitroalkane 1a, b mit Butyllithium erzeugt werden können, etwa gleich stabil wie die nicht fluorierten Analoga sind (bis -70°C)^[5] und sich mit Aldehyden und Ketonen zu den Addukten 6–9 umsetzen lassen (Tabelle 1, Arbeitsvorschrift^[5]). Die fluorierten Nitroalkohole entstehen in Ausbeuten von 50–60%, zerfallen aber bei der Reinigung wieder leicht, weshalb wir sie häufig direkt zu Aminoalkoholen (6–9, NH₂ statt NO₂) katalytisch hydrierten.

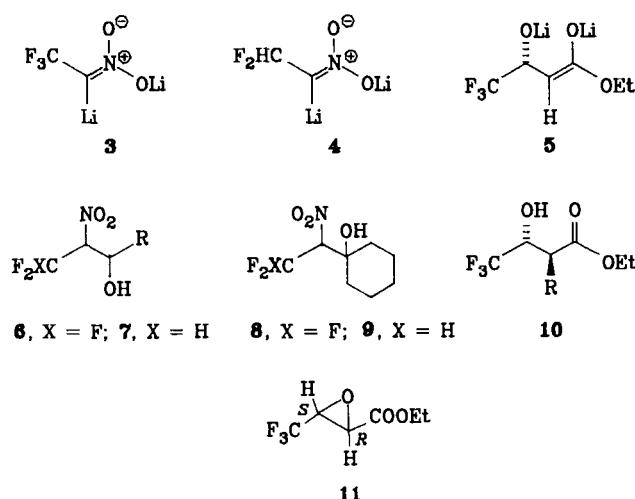


Tabelle 1. Produkte 6–9 aus den Dilithium-Derivaten 3 und 4 der fluorierten Nitroethane [3] und Carbonylverbindungen (Reinausbeute nach Destillation; Diastereomerieverhältnis aus ¹³C-NMR; NMR-Daten des Hauptisomers; Anreicherung wie bei den nicht fluorierten Analoga möglich [6]).

Produkt	Ausb. [%] roh (rein) [Diast.-Verh.]	¹³ C-NMR, δ J(C,F) [Hz]
		$\delta(\text{CNO}_2)/^2J$
6a, R = tBu	90 (60) [1 : 1]	84.6/29.6
6b, R = C ₆ H ₅	60 (40) [2 : 1]	91.1/29.1
6c, R = 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	55 (35) [3 : 1]	90.5/29.1
6d, R = 3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	50 (25) [2.5 : 1]	91.0/28.4
8	60 (30)	92.9/28.4
		$\delta(\text{CHF}_2)/^1J$
7a, R = tBu	40 (15) [a]	112.9/246.6
7b, R = C ₆ H ₅	30 (12) [2 : 1]	111.5/247.8
9	60 (4)	112.8/245.6

[a] Das Diastereomerengehältnis konnte aus dem ¹³C-NMR-Spektrum nicht bestimmt werden.

Auch der in größeren Mengen zugängliche^[7], zu über 90% enantiomerenreine (*R*)-Trifluor-hydroxybuttersäureester 10a läßt sich zum Enolat-Alkoholat 5 doppelt depro-

tonieren, welches gegenüber γ -Eliminierung (zu einem Epoxid oder zu einem Cyclopropan) stabil genug ist (bis -25°C), um – wie das nicht fluorierte Derivat^[8] – diastereoselektiv alkyliert (\rightarrow 10b–10d) und mit Iod cyclisiert (\rightarrow 11) werden zu können (Tabelle 2, Arbeitsvorschrift^[8]).

Tabelle 2. Produkte 10a und 11 aus dem Dilithium-Derivat 5 von (*R*)-4,4,4-Trifluor-3-hydroxy-buttersäureester 10a (92% ee) [7] und CH₃I, CH₂=CH-CH₂Br, C₆H₅CH₂Br, I₂ (Ausbeute an >95% diastereomerenreinen Proben nach Blitz-Chromatographie; % ds = [(A/A + B) · 100] aus ¹³C-NMR des Rohproduktes; NMR von C(3) des reinen Hauptisomers; $[\alpha]_D$ bei $c = 1.2$ in CHCl₃).

Produkt	Ausb. [%] (% ds)	$[\alpha]_D^{RT}$	¹³ C-NMR, δ -Werte/ $^2J(\text{C},\text{F})$ [Hz]
10a, R = H		+20.1	67.4/32
10b, R = Me	45 (86)	+10.0	72.7/31
10c, R = CH ₂ -CH=CH ₂	52 (93)	-0.8	70.8/31
10d, R = CH ₂ -C ₆ H ₅	47 (80)	-31.6	70.5/31
11	18 (83)	-18.6	52.6/42

Während zur α -, β - und/oder γ -Eliminierung befähigte mono-lithiierte Fluorverbindungen lange bekannt sind^[2,9], handelt es sich bei 3–5 um die ersten *mehr*fach lithiierten Derivate dieses Typs^[10]. Sie eröffnen eine Vielfalt neuer Möglichkeiten für die Synthese fluorierter Verbindungen.

Eingegangen am 16. September 1985 [Z 1463]

- [1] Neuere Übersichten: A. Haas, M. Lieb, *Chimia* 39 (1985) 134; H. Milauer, W. Schwertfeger, G. Siegemund, *Angew. Chem.* 97 (1985) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 161; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 42 (1984) 770–849.
- [2] J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 99.
- [3] B. Baasner, H. Hagemann, E. Klauke, DOS 3305201, 3305202 (1983), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 102 (1984) 5684k, 5685m.
- [4] Ausnahme ist Formaldehyd: I. L. Knunyants, L. S. German, I. N. Rozhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1964, 1630.
- [5] D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.* 88 (1976) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 505; T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 385; M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3601.
- [6] D. Seebach, A. K. Beck, T. Mukhopadhyay, E. Thomas, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1101.
- [7] D. Seebach, P. Renaud, W. B. Schweizer, M. F. Züger, M.-J. Brienne, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1843; D. Seebach, P. Renaud, *ibid.* 68 (1985) 2342.
- [8] D. Seebach, J. Aeby, D. Wasmuth, *Org. Synth.* 63 (1985) 109, zit. Lit.
- [9] D. Seyerth, T. Wada, G. Raab, *Tetrahedron Lett.* 1960, Nr. 22, 20; J. L. Adcock, E. B. Renk, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3431.
- [10] Ein Spezialfall ist wohl das Li₂-Derivat eines CF₃-substituierten β -Lactams: P. F. Bevilacqua, D. D. Keith, J. L. Robert, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1430.

Die Struktur von gasförmigem und festem Chlorsilyl-*N,N*-dimethylamin

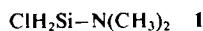
Von David G. Anderson, Alexander J. Blake,
Stephen Cradock*, E. A. V. Ebsworth, David W. H. Rankin
und Alan J. Welch

Silylamine weisen einige strukturelle Besonderheiten auf, die von der Fähigkeit des tetrakovalenten Siliciums herrühren, in den leeren 3d-Orbitalen zusätzliche Elektronen unterzubringen. So ist der Stickstoff in Trisilylamin^[11] und in Disilylaminen^[2] planar koordiniert, während *N,N*-Dimethyl(silyl)amin (das in der Gasphase^[3] nichtplanare Koordination am Stickstoff aufzuweisen scheint) im Kri-

[*] Dr. S. Cradock, D. G. Anderson, Dr. A. J. Blake, Prof. E. A. V. Ebsworth, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. A. J. Welch
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

stall ein cyclisches Pentamer^[4] mit pentakoordiniertem Silicium bildet, das durch tetrakoordinierten Stickstoff verknüpft ist und in dem alle Si–N-Bindungen die gleiche Länge haben.

Für eine systematische Untersuchung haben wir Chlorsilyl-*N,N*-dimethylamin **1** hergestellt, das von Emsley^[5] bereits kurz erwähnt worden war. Wir haben **1** aus Dichlorsilan und Dimethylamin im Molverhältnis 1:2 in der Gasphase erzeugt und in sämtlichen Phasen IR- und Raman-spektroskopisch und in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Die Schwingungsspektren von gasförmigem und getempertem festem **1** unterscheiden sich auffallend, besonders im Bereich der Si–N-Streckschwingung (600–900 cm^{−1}). Eine starke Bande bei 688 cm^{−1} (IR, Gas)/694 cm^{−1} (Raman, Flüssigkeit) wird im getemperten Feststoff anscheinend durch jeweils zwei Banden bei 796 und 619 cm^{−1} (IR)/802 und 610 cm^{−1} (Raman) ersetzt. Diese Beobachtungen legten zwar nahe, daß der getemperte Feststoff nicht wie das Gas und die Flüssigkeit monomer ist, sondern aus einem zentrosymmetrischen Dimer mit einem Si₂N₂-Ring besteht, genügten jedoch nicht als Beweis. Wir untersuchten daraufhin das Gas durch Elektronen- und den Feststoff durch Röntgenbeugung. Die Befunde bestätigten unsere Annahme und zeigten, daß **1** im Kristall ein neuartiges zentrosymmetrisches Dimer bildet.

Gasförmiges **1** ist laut Elektronenbeugungsmuster monomer mit tetrakovalentem Silicium (Abb. 1a). Die Si–N- und Si–Cl-Bindungslängen sind ähnlich wie in verwandten Verbindungen; die Si–N-Bindung (168.9(4) pm) ist etwas kürzer als in anderen *N,N*-Dimethyl(silyl)aminen (171–172 pm), die ihrerseits kürzere Si–N-Bindungen als andere Silylamine haben^[6]. Die Si–Cl-Bindung in gasförmigem **1** (207.0(2) pm) ist dagegen etwas länger als in SiH₃Cl (205 pm). Der Stickstoff scheint fast planar koordiniert zu sein, und die CISiN- und CNC-Ebenen stehen beinahe senkrecht aufeinander.

Der Kristall ist aus wohlgetrennten Dimeren aufgebaut (Abb. 1b)^[7], die in Schichten mit ≈500 pm Abstand parallel *ac* auf Lücke angeordnet sind. Das Dimer mit kristallographisch bedingter C_{2h}-Symmetrie enthält einen Si₂N₂-Ring mit zwei kurzen (181.4(13) pm) und zwei langen Seiten (205.4(13) pm). Die Dimeren können somit als zwei stark wechselwirkende Monomere beschrieben werden. Die Stärke der Wechselwirkung im Dimer geht aus dem Ausmaß hervor, in welchem die normale tetraedrische Koordination am Si verzerrt ist: Der N–Si–Cl-Winkel (96.1(5)°) ist viel kleiner als im Monomer in der Gasphase (113.0(6)°), so daß sich die zusätzliche Bindung zu N' entwickeln kann. Die N'–Si–Cl-Anordnung mit einem Winkel von 179.0(4)° ist fast linear; Silicium nimmt somit trigonal-bipyramidal Koordination an, wenn auch die „Achse“ ClSiN nicht genau senkrecht zur „Äquatorebene“ aus N' und den beiden H-Atomen am Si angeordnet ist. Der Befund, daß das Cl-Atom die axiale und nicht eine äquatoriale Position besetzt, ist in Einklang mit seiner Stellung in der „Apicophilie-Reihe“, die anhand der Strukturen von pentakoordinierten Phosphorverbindungen vorgeschlagen wurde^[12].

Der Effekt der zusätzlichen Si···N'-Wechselwirkung auf die Si–Cl- und Si–N-Bindungen ist beträchtlich: Sie sind im Kristall um 16 bzw. 12 pm länger als im Monomer in der Gasphase – obwohl die Si–Cl-Bindung *trans* zur zusätzlichen Si···N'-Bindung bzw. die Si–N-Bindung nahezu orthogonal dazu angeordnet ist. Die verlängerte

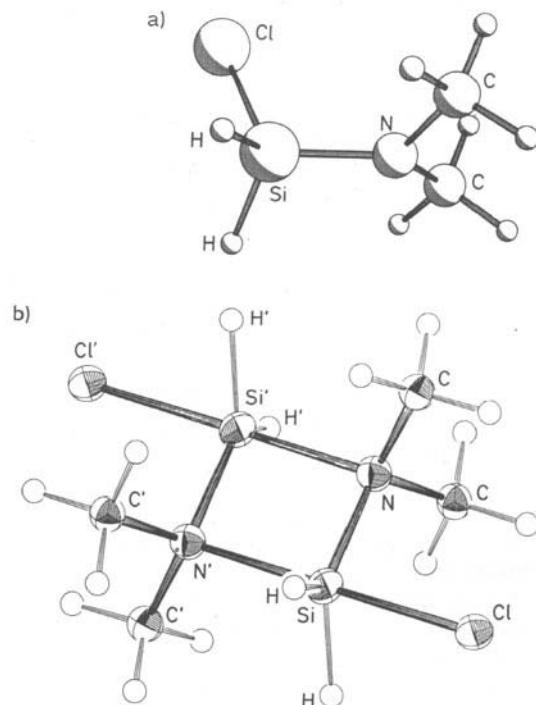


Abb. 1. a) Struktur von gasförmigem monomeren Chlorsilyl-*N,N*-dimethylamin **1** bei 298 K. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Cl 207.0(2), Si–N 168.9(4), Si–H 147(2), N–C 146.4(4), C–H 110.2(5); Cl–Si–N 113.0(6), Si–N–C 121(1), C–N–C 115(1). b) Struktur von **1** im Kristall bei 116 K. Die Si₂N₂Cl₂-Gruppe ist fast planar; das Dimer enthält ein Inversionszentrum. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Cl 223.1(6), Si–N 181.4(13), Si–H 149(1), N–C 149.8(18), Si–N 205.4(13); Cl–Si–N 96.1(5), Si–N–C 112.8(9), C–N–C 108.8(14), N–Si–N' 83.0(5), Si–N–Si' 97.0(6).

Si–Cl-Bindung kann mit anderen Si–Cl-Bindungen verglichen werden, bei denen Si penta- oder hexakoordiniert und ebenfalls Teil einer *trans*-Si–N-Bindung ist; die Länge beträgt z. B. 227.4 bzw. 239.3 pm^[13]. Der Si–N···Si'-Winkel (97.0(6)°) ist wahrscheinlich ein Kompromiß zwischen 90° (für eine quadratische Si₂N₂-Einheit und für trigonal-bipyramidal Koordination an Si) und dem Tetraederwinkel von 109.47°. Wir können daher das Dimer auch als „eingefrorene“ Zwischenstufe einer S_N2-Reaktion ansehen, bei der Si von N' angegriffen wird; die Abgangsgruppe ist Cl[−], und das „Produkt“ wäre eine ionische Form des Dimers mit vier gleichlangen Si–N-Bindungen.

Eingegangen am 16. September,
ergänzt am 21. Oktober 1985 [Z 1464]

- [1] K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6491.
- [2] G. Gundersen, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 191.
- [3] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 6 (1970) 231.
- [4] a) R. Rudmann, W. C. Hamilton, S. Novick, T. D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5157; b) A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 895.
- [5] J. Emsley, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1009.
- [6] G. Gundersen, R. Mayo, D. W. H. Rankin, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 38 (1984) 579.
- [7] Monoklin, C₂/m, $a = 676.59(22)$, $b = 995.0(3)$, $c = 849.40(27)$ pm, $\beta = 114.70(4)$, $V = 0.5195$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.402$ g cm^{−3}, $T = 116$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.79$ mm^{−1}. Ein konischer Kristall (0.27 × 0.20 mm) wurde in einer spitz zulaufenden Kapillare *in situ* auf einem Weissenberg-Goniometer gezüchtet und wie beschrieben [8] auf ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gebracht. Von 427 unabhängigen, absorptionskorrigierten [9] Daten ($1^\circ < \Theta < 22.5^\circ$) wurden 282 mit $F \geq 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson-Methode [10]) und -verfeinerung (Differenz-Fourier-Synthese, Vollmatrix, kleinste Quadrate [11]) verwendet. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, Methylwasserstoffatome nach Lokalisierung

lung als Teile starrer Gruppen verfeinert; $r(\text{Si}-\text{H})$ wurde auf $150 \pm 5 \text{ pm}$ beschränkt. $R = 0.0970$, $R_w = 0.1097$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [8] A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2029.
- [9] DIFABS. Program to apply empirical absorption corrections. N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* 39 (1983) 158.
- [10] SHELX84. Program for crystal structure solution. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1983.
- [11] SHELX76. Program for crystal structure refinement. G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976.
- [12] R. G. Cavell, D. D. Poulin, K. I. The, A. J. Tomlinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 19.
- [13] G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3728.

Nitrilylide und Azirine: Erzeugung in der Gasphase aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen und Matrix-Isolierung**

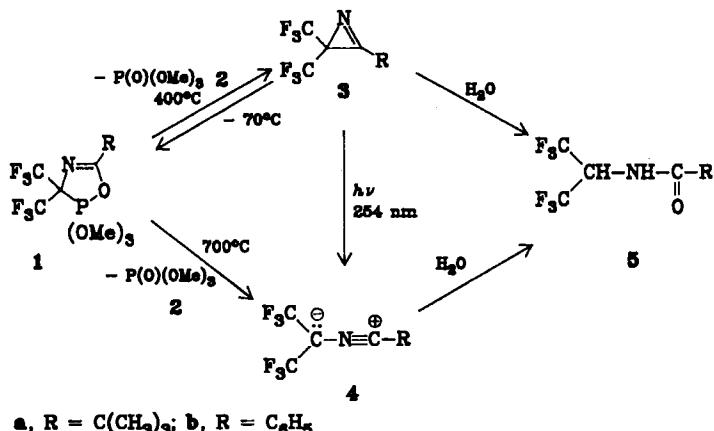
Von Curt Wentrup*, Stephan Fischer,
Hans-Michael Berstermann, Martin Kuzaj,
Holger Lüerssen und Klaus Burger

Nitrilylide gehören zu den wichtigsten Nitriliumbetainen^[1,2]. Obwohl Nitrilylide schon früher direkt nachgewiesen wurden – meistens durch UV-Spektroskopie nach photochemischer Erzeugung aus 2*H*-Azirinen^[2] – und auch ein stabiles Nitrilylid beschrieben ist^[3], gelang es bisher jedoch noch nicht, ein thermisch erzeugtes Nitrilylid direkt zu beobachten. Über das erste Beispiel dieser Art möchten wir nun berichten.

Die Vakuum-Blitzpyrolyse von 5-*tert*-Butyl-3,3-bis(trifluormethyl)-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphol 1a^[4] bei 400°C/10⁻³ Torr mit anschließender Isolierung der Produkte bei -196°C auf einem KBr-Fenster für die IR-Spektroskopie ergab in quantitativer Ausbeute Trimethylphosphat 2 und eine neue Spezies, die durch ein Triplet bei $\nu = 1740$ (m), 1715 (s) und 1695 (m) cm⁻¹ charakterisiert ist. Bei Erwärmen des Fensters auf -70°C reagierte diese Spezies mit dem Phosphat 2 unter Rückbildung des Ausgangsmaterials, was am simultanen Verschwinden des Triplets unter gleichzeitigem Auftreten einer neuen Bande bei 1620 cm⁻¹, welche zu 1a gehört, beobachtet werden konnte. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Öffnung der Apparatur konnte sichergestellt werden, daß die Substanz auf dem Fenster reines Edukt 1a war.

In ähnlichen Experimenten, in denen die Pyrolyse-Produkte in einer Kühlzelle bei -196°C isoliert wurden, war es möglich, die neue Verbindung im Hochvakuum in eine zweite Kühlzelle zu destillieren, um sie von 2 zu befreien und eine Rückbildung von 1a zu verhindern. Die so erhaltenen Probe zeigte ein ¹⁹F-NMR-Signal bei $\delta = 73.07$, wie es für ein Bis(trifluormethyl)azirin^[5] erwartet wird. Sie ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert schon bei Öffnen

der Apparatur mit der Luftfeuchtigkeit zum Amid 5a. Auf der Basis der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften wird die neue Verbindung als Azirin 3a identifiziert. Die Hydrolyse unter C–C-Bindungsbruch (3a → 5a) ist für Bis(trifluormethyl)azirine^[5a] normal.



a, R = C(CH₃)₃; b, R = C₆H₅

Pyrolysierte man 1a bei 700–860°C und untersuchte die Produkte durch IR-Spektroskopie bei -196°C, war kein Azirin 3a mehr zu sehen. Stattdessen entstand eine weitere Spezies mit einer scharfen Absorption bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$. Diese Verbindung ist ebenfalls hydrolyseempfindlich und reagiert bei Erwärmen auf -90 bis -50°C mit Wasser zum selben Produkt 5a, was am Verschwinden der Bande bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ und dem gleichzeitigen Auftreten einer Absorption bei $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$, die 5a zuzuordnen ist, beobachtet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes bestätigt die Struktur von 5a, das nahezu quantitativ entstand.

Aufgrund des IR-Spektrums und der Reaktivität identifizieren wir die Hochtemperatur-Spezies als das Nitrilylid 4a. Die unsymmetrische Strettschwingung bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ ähnelt der des einzigen bisher isolierten Nitrilylids^[3]. Weitere zu 4a gehörende Banden treten bei $\nu = 1460$ (m), 1365 (m), 1345 (m), 1280 (s), 1250 (m), 1225 (m), 1215 (m), 1180 (vs), 1095 (s), 995 (vs), 890 (m), 770 (m) cm⁻¹ auf. Abfangreaktionen von thermisch erzeugtem 4a in Lösung wurden schon früher beschrieben^[4].

Ein weiterer Beweis für die Entstehung des Nitrilylids 4a ist seine photochemische Bildung aus dem matrix-isolierten Azirin 3a. Das Azirin wurde bei 400°C erzeugt und in Argon auf einem BaF₂-Fenster bei 11 K isoliert. Bei anschließender Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verschwand das Azirin-Triplet langsam, während gleichzeitig die Banden des Nitrilylids 4a auftraten^[6].

Das entsprechende 5-Phenoxyazaphosphol 1b setzte sich analog zum Azirin 3b um (IR: $\nu = 1730$, 1690 cm⁻¹; ¹⁹F-NMR: $\delta = 72.88$), das bei Erwärmen quantitativ zu 1b zurückreagierte und mit Wasser zu 5b hydrolysiert wurde. In diesem Fall führte jedoch die Hochtemperatur-Pyrolyse (870°C) nicht zur sauberen Bildung des Ylids 4b.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen von thermisch erzeugten Nitriliumbetainen^[7] haben wir auch Nitrilsulfide hergestellt^[8].

Eingegangen am 19. August 1985 [Z 1435]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.
- [2] H.-J. Hansen, H. Heimgartner in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1*, Wiley, New York 1984, S. 177 ff.
- [3] E. P. Janulis, Jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo III, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 405.

[*] Prof. Dr. C. Wentrup [*], Dipl.-Chem. S. Fischer,
Dipl.-Chem. H.-M. Berstermann, Dipl.-Chem. M. Kuzaj,
Dipl.-Chem. H. Lüerssen
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. K. Burger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München
D-8046 Garching

[†] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Queensland
St. Lucia, Brisbane, Qld. (Australien) 4067

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der University of Queensland gefördert.