

- [13] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{N}_6\text{Sb}_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.618(5)$, $b = 13.143(3)$, $c = 19.166(6)$ Å, $\beta = 95.14(2)^\circ$, $V = 3166(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.922$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.23$ cm⁻¹, $Z = 4$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = -150^\circ\text{C}$, $\omega/2\theta$ -Abtastung, 5685 gemessene Reflexe ($1.9 < \theta < 25.0$), 5417 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 5138 mit $I_o > 2\sigma(I_o)$. Empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt (bis auf die frei verfeinerten Wasserstoffatome der beiden nicht an Li koordinierenden NH_3 -Moleküle), 273 verfeinerte Parameter, konvergiert bei $wR_2 = 0.144$ (alle Reflexe), entspricht konventionellem $R = 0.049$ für $I_o > 2\sigma(I_o)$. Restelektronendichte 1.78 e Å⁻³ in der Nähe von Sb. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406510 angefordert werden.
- [14] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155.
- [15] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 91.
- [16] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770.
- [17] a) D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 41; b) W. Hönl, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1981**, *155*, 307; c) H.-G. von Schnering, W. Hönl, G. Krogull, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1678.
- [18] H.-G. von Schnering, M. Wittmann, R. Nesper, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 213.
- [19] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 29.
- [20] N. Kinomura, K. Terao, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 53.
- [21] M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110.
- [22] J. H. Burns, J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 859.
- [23] a) H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 353; b) D. M. P. Mingos, S. Weisberger, S. Heeb, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 531.

1,1,2,2-Tetrakis(dimethylsilyl)-1,2-ethandiyldilithium-Bis(diethylether): eine Verbindung mit einer agostischen SiH-Li-Wechselwirkung**

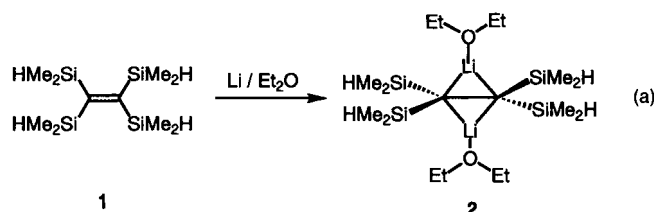
Akira Sekiguchi,* Masaaki Ichinohe,
Masae Takahashi, Chizuko Kabuto und
Hideki Sakurai*

Agostische Si—H···M-Wechselwirkungen (M = Alkalimetall) sind besonders im Hinblick auf die Struktur und auf die Bindungsverhältnisse in Organoalkalimetall- und speziell in Organolithium-Verbindungen von großem Interesse.^[1] Die Wechsel-

wirkung zwischen der SiH-Einheit und einem Lithiumkation wurde bisher lediglich anhand theoretischer Studien an SiH_3Li vorhergesagt.^[2] Das invertierte C_{3v} -symmetrische Isomer ist nach den Rechnungen um 2.4 kcal mol⁻¹ stabiler als das tetraedrische C_{3v} -symmetrische Isomer. Bisher gibt es nur einen experimentellen Nachweis für eine SiH-Na-Wechselwirkung; diese trat in einem oligomeren Natriumalkoholat auf.^[3]

Ab-initio-Rechnungen an $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ ergaben, daß eine *trans*-Struktur mit einem partiell oder symmetrisch verbrückenden Lithiumkation am stabilsten ist, die Struktur mit ekliptischer Konformation dagegen hat einen höheren Energiegehalt als die *trans*-überbrückte, planare Struktur.^[4] Tatsächlich wurde über experimentelle Studien an planaren oder verdrehten, doppelt lithiumverbrückten Strukturen eines Ethylendianions mit zwei Lithiumkationen als Gegenionen berichtet.^[5, 6] Um SiH-Li-Wechselwirkungen besser untersuchen zu können, haben wir Tetrakis(dimethylsilyl)ethylen, $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$, **1**,^[7] synthetisiert, das in Gegenwart von Lithium in Ether zu 1,1,2,2-Tetrakis(dimethylsilyl)-1,2-ethandiyldilithium-Bis(diethylether) **2** reduziert wird. Wir berichten hier über die strukturellen und die spektroskopischen Indizien für eine agostische SiH-Li-Wechselwirkung.

Die Umsetzung von **1** mit Lithium im Überschuß in wasser- und sauerstofffreiem Diethylether bei Raumtemperatur führte zu einer gelben Lösung des Dilithiumderivats von **1** [Gl. (a)].



Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und anschließend mit wasserfreiem, entgastem Pentan überschichtet. Die Kristallisation aus Pentan lieferte luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe Kristalle von **2**.

Die Struktur von **2** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1).^[8] Die beiden Lithiumkationen sind

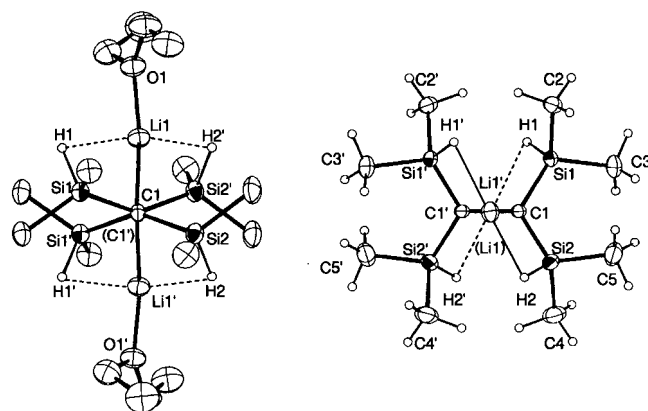


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Links: Blick entlang der C1-C1'-Bindung (Wasserstoffatome der CH_3 - und Et_2O -Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Rechts: Aufsicht (Et_2O wurde der besseren Übersicht halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: C1-C1' 1.597(5), C1-Si1 1.818(4), C1-Si2 1.815(4), C1-Li1 2.125(9), C1-Li1' 2.128(9), O1-Li1 1.908(9); Si1-C1-Si2 121.2(2), Si1-C1-C1' 119.2(2), Si2-C1-C1' 119.7(2), C1-Li1-C1' 44.1(2), Li1-C1-C1' 68.0(3), Li1-C1-Li1' 135.9(3), Si1-C1-Si2/Si1'-C1'-Si2' 41.0.

[*] Prof. Dr. A. Sekiguchi
Department of Chemistry, University of Tsukuba,
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. +298/53-4314
E-mail: sekiguchi@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. H. Sakurai
Department of Industrial Chemistry
Faculty of Science and Technology
Science University of Tokyo
Noda, Chiba 278 (Japan)
Telefax: Int. +471/23-4314
E-mail: sakurai@koura01.ci.noda.sut.ac.jp

Dr. M. Ichinohe, Dr. C. Kabuto
Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)
Dr. M. Takahashi
Photodynamics Research Center
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) 19-1399
Koeji, Nagamachi, Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (960548), dem Grant-in-Aid für Specially Promoted Research (Nr. 02102004) und für Scientific Research on Priority Area of Reactive Organometallics (Nr. 05236102) sowie japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 07454159) gefördert.

an zwei anionische Kohlenstoffatome und zusätzlich an ein Diethylethermolekül gebunden, wodurch eine doppelt lithiumverbrückte Struktur erhalten wird. Die zentrale C1-C'1-Bindung in **2** ist mit 1.597(5) Å signifikant länger als die der Ethylenvorstufe **1** (1.367(9) Å). Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen der Si-C(sp²)-Bindungen in **2** mit 1.818(4) Å kürzer als diejenigen in **1** (1.901(7) Å). Der Diederwinkel zwischen den Si1-C1-Si2- und Si'1-C'1-Si'2-Ebenen beträgt 41.0° und ist damit beträchtlich aufgeweitet, obwohl **1** planar ist und eine „verzahnte“ (gear-type) Kristallstruktur hat.^[7] Von besonderem Interesse sind die relativ kurzen Li-H(Si)-Bindungen; die Li-H-Abstände betragen 2.25(4) Å für die Li1-H1- und 2.14(4) Å für die Li1-H2'-Bindung, was im Bereich von Li-H-Abständen (2.00(5)-2.33(5) Å) im Cyclohexyllithiumhexamer für die Li...H-C-Wechselwirkung liegt. Offensichtlich ist die hoch verdrehte Struktur von **2** auf die Wechselwirkungen zwischen dem siliciumgebundenen Wasserstoffatom und dem Lithiumkation zurückzuführen.

Die in Kristallen von **2** gefundene SiH-Li-Wechselwirkung tritt auch in Lösungen auf, wie NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen belegen. Die NMR-Daten von **2** sind in Einklang mit einer doppelt lithiumverbrückten Struktur; die Signale der anionischen Kohlenstoffatome erscheinen wegen der Kopplung mit den beiden ⁶Li-Kernen (*I* = 1) als Quintett bei $\delta = 14.6$. Interessanterweise ist das ²⁹Si-NMR-Signal von **2** verglichen mit dem von **1** tieffeldverschoben und erscheint bei $\delta = -19.7$ (**1**: $\delta = -24.4$). Diese Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals von **2** ist äußerst ungewöhnlich,^[10] da die ²⁹Si-NMR-Signale von Tetrakis(trialkylsilyl)ethylen-Dianionen, die keine Si-H-Bindungen enthalten, zu hohem Feld verschoben werden.^[5b-e] Das ⁶Li-NMR-Signal von **2** erscheint bei $\delta = 0.10$ als Quintett mit einer Kopplungskonstante von 0.49 Hz. Die Aufspaltung des Signals rührt von der Kopplung mit vier SiH-Protonen her und legt ein Umklappen entlang der zentralen C-C-Bindung in Lösung nahe. Bemerkenswert an **2** ist die kleine Kopplungskonstante der Si-H-Bindung (¹*J*(Si,H) = 141 Hz). Silane haben gewöhnlich ¹*J*(Si,H)-Kopplungen von 160–200 Hz.^[11] Beispielsweise beträgt die ¹*J*(Si,H)-Kopplung in **1** 181 Hz; der kleine Wert in **2** läßt auf eine ausgeprägte SiH-Li-Wechselwirkung schließen. Tatsächlich findet man im IR-Spektrum von **2** in Hexan eine breite Si-H-Streckschwingung bei 1937 cm⁻¹, die relativ zu denen von **1** (2145, 2103 cm⁻¹) bei niedrigerer Frequenz liegt.

Das Vorliegen einer SiH-Li-Wechselwirkung wird durch Rechnungen an 1,1,2,2-Tetrakis-1,2-ethandiyldilithium-Bis(wasser) [(H₃Si)₂CC(SiH₃)₂]-[Li(H₂O)]₂, **3** untermauert. Die Struktur von **3** mit einer SiH-Li-Wechselwirkung ist um 3.93 kcal mol⁻¹ stabiler als die planare Struktur ohne diese Wechselwirkung.^[12] Die zentrale C-C-Bindung ist wegen der SiH-Li-Wechselwirkung um 35° verdreht. Die berechneten Strukturparameter für **3** liegen sehr nah an den experimentell ermittelten für **2** (Abb. 2). Der Li-H(Si)-Abstand in **3** beträgt 2.360 Å und ähnelt damit dem in **2**.

Die experimentellen Befunde und die Ergebnisse der Rech-

nungen sprechen eindeutig für eine agostische SiH-Li-Wechselwirkung. Somit ist das Dilithiumdianion mit Si-H-Bindungen verdreht. Ursache für die agostische SiH-Li-Wechselwirkung ist die Polarität der Si^{δ+}-H^{δ-}-Bindung.^[2]

Experimentelles

2: 76 mg (0.29 mmol) kristallines **1** und 10 mg (1.4 mmol) Lithiummetall werden in einem Schlenk-Kolben mit Magnetrührer gemischt. Nach Entgasen wird ca. 1 mL sauerstofffreier Diethylether unter Vakuum hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildet sich innerhalb einer Stunde eine gelbe Lösung des Dianions. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird entgastetes Pentan einkondensiert. Das Lithiummetall wird entfernt und die Lösung konzentriert. Kühlen der Lösung ergibt gelbe Kristalle von **2** in quantitativer Ausbeute. ¹H-NMR ([D₈]Toluol, TMS): $\delta = 0.45$ (d, *J* = 4.0 Hz, 24H, SiMe₂), 1.12 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 3.30 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H, CH₃CH₂O), 4.50 (br s, 4H SiH); ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, TMS): $\delta = 6.3$ (SiMe₂), 14.6 (quint, *J*(¹³C,⁶Li) = 2.3 Hz, CLi), 15.7 (CH₃CH₂O), 66.0 (CH₃CH₂O); ²⁹Si-NMR ([D₈]Toluol, TMS): $\delta = -19.7$; ⁶Li-NMR ([D₈]Toluol, LiCl in MeOH, extern): $\delta = 0.10$ (quint, *J*(⁶Li,¹HSi) = 0.49 Hz).

Eingegangen am 6. September 1996,
veränderte Fassung am 7. Januar 1997 [Z 9533]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen • Festkörperstrukturen • Lithium • Reduktionen • Silicium

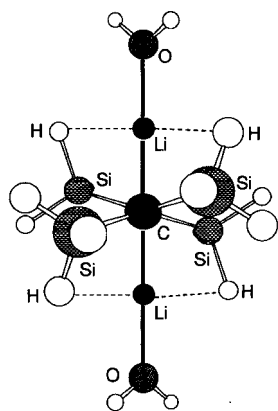


Abb. 2. Auf HF/6-31+G*-Niveau optimierte Struktur von **3**. Blick entlang der C-C-Bindung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C-C 1.581, C-Si 1.828, C-Li 2.105, O-Li 1.933; Si-C-Si 119.3, Si-C-C 120.4, C-Li-C 44.0, Li-C-C 67.9, Li-C-Li 136.0, Si-C-Si/Si-C-Si 35.

- Übersichtsartikel: a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169; c) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. G. Niyogi, P. Hobza, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1061; d) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550; e) A.-M. Sappe, P. von R. Schleyer, in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- P. von R. Schleyer, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1371.
- H. Pritzkow, T. Lobreyer, W. Sundermeyer, N. J. R. von Eikemma Hommes, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 216.
- a) A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4996; b) S. P. So, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 283.
- a) M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5531; b) A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1989**, *111*, 3748; c) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1092; d) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2981; e) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1995**, *68*, 3215.
- Dinatrium- und Dicaesiummethylen-Dianionen siehe a) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1685; b) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, *Organometallics* **1996**, *15*, 1527.
- H. Sakurai, K. Ebata, K. Sakamoto, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *Chem. Lett.* **1988**, 965.
- Zur Datensammlung wurde der Einkristall von **2** (0.25 × 0.30 × 0.40 mm³) in einem abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gelagert. Die Daten wurden bei 150 K auf einem Rigaku Denki AFC-5R-Diffraktometer (MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) mit einer rotierenden Anode (45 kV, 200 mA) gesammelt. Es wurden 3247 Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 55^\circ$) beobachtet. Kristallographische Daten von C₁₈H₄₄Li₂O₂Si₄: *M_r* = 422.80, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 18.551(7), *b* = 9.890(8), *c* = 17.183(6) Å, $\beta = 113.61(2)^\circ$, *v* = 2889(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.972 g cm⁻³. Die Lage der Wasserstoffatome in Nachbarposition zu den Siliciumatomen wurde durch eine Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; die Lagen der übrigen Wasserstoffatome wurden berechnet. Werden die Wasserstoffatome mit in die Verfeinerung einbezogen, konvergiert *R* bei 0.0698 (*R_w* = 0.0717) bei 2114 Reflexen mit *F_o* > 3σ (*F_c*). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59427 angefordert werden.
- R. Zenger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048.
- Die GIAO-Berechnungen von **3** auf HF/6-31+G*-Niveau lassen darauf schließen, daß die SiH-Li-Wechselwirkung eine Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals um $\Delta\delta = 5.62$ zur Folge hat, das ⁶Li-NMR-Signal wird dagegen um $\Delta\delta = 0.46$ hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des planaren, diese Wechselwirkung nicht enthaltenden Moleküls. Die berechnete Si-H-Schwingungsfrequenz der verdrehten Struktur von **3** liegt bei 1925 cm⁻¹ (DFT/6-31+G*). Dies ist in Einklang mit experimentellen Beobachtungen.

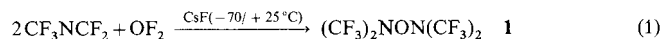
- [11] E. A. Williams, J. D. Cargioli in *Annual Reports on NMR Spectroscopy Vol. 9* (Hrsg.: G. A. Webb), Academic Press, New York, 1979, S. 221.
- [12] Die verdrehte Struktur **A** mit der SiH-Li-Wechselwirkung ist um $3.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die planare Struktur **B** (**A**: $-1405.3569491 \text{ a.u.}$, **B**: $-1405.3506778 \text{ a.u.}$) berechnet auf HF/6-31+G*-Niveau und um $3.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler (**A**: $-1405.346044 \text{ a.u.}$, **B**: $-1405.3404548 \text{ a.u.}$) berechnet auf HF/6-31G*-Niveau und um $6.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler (**A**: $-1406.360292 \text{ a.u.}$, **B**: -1406.350628) berechnet auf MP2/6-31G*-Niveau.

Synthese und Gasphasenstruktur von Perfluor(2,4-dimethyl-3-oxa-2,4-diazapentan) $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$

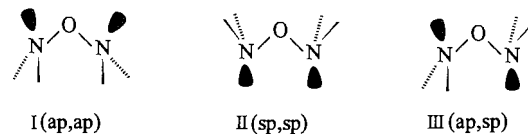
Stefan Reinemann, Rolf Minkwitz und Heinz Oberhammer*

Während *n*-Alkane äußerst stabil sind, werden gesättigte Kettenverbindungen aus anderen Elementen der zweiten Reihe des Periodensystems zunehmend instabil. Kettenmoleküle aus mehr als zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatomen konnten nur in Gegenwart von Perfluoralkylgruppen, z. B. CF_3 , als stabile Verbindungen isoliert werden. So wurden Bis(trifluormethyl)trioxid $\text{CF}_3\text{O}-\text{O}-\text{OCF}_3$ ^[1] und Hexakis(trifluormethyl)tetrazan $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{NCF}_3-\text{NCF}_3-\text{N}(\text{CF}_3)_2$ ^[2] hinsichtlich ihrer Molekülstrukturen charakterisiert. Ihre Strukturen werden in erster Linie durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an benachbarten Atomen beeinflusst, die eine senkrechte Stellung zueinander bevorzugen. Im Trioxid mit einem C-O-O-Diederwinkel von $96(4)^\circ$ sind die freien Elektronenpaare benachbarter Sauerstoffatome, $n_\pi(\text{O})$ und $n_\sigma(\text{O})$, jeweils senkrecht zueinander angeordnet, und auch im Tetrazan mit einem N-N-N-N-Diederwinkel von $95(1)^\circ$ bevorzugen die benachbarten p-förmigen $n(\text{N})$ eine senkrechte Stellung zueinander. Gesättigte Kettenmoleküle, die aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen bestehen, sind wegen ihrer geringen Stabilität weitgehend unbekannt, und es wurde keine Verbindung der Art $\text{R}_2\text{N}-\text{O}-\text{NR}_2$ beschrieben. Auch hier wirken CF_3 -Gruppen stark stabilisierend und Perfluor(2,4-dimethyl-3-oxa-2,4-diazapentan)^[3] $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$ **1** wurde bereits vor ca. 30 Jahren erstmals synthetisiert und durch IR-, UV-, ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert.^[4] Wir berichten hier über eine neue Synthese dieser Verbindung und über deren Gasphasenstruktur.

Anders als Haszeldine und Tipping,^[4] deren Synthese auf der Radikalkombination von $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ beruht, verwendeten wir OF_2 als sauerstoffhaltiges Fluorierungsmittel. Unter CsF -Katalyse reagiert OF_2 im Temperaturbereich von $-75/ + 25^\circ\text{C}$ mit CF_3NCF_2 nahezu quantitativ zu **1** [Gl. (1)].^[5]



Je nach Orientierung der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome können in Verbindungen der Art $\text{R}_2\text{N}-\text{O}-\text{NR}_2$ unterschiedliche Konformationen auftreten (Schema 1). In der Struktur I sind beide $n(\text{N})$ antiperiplanar zu



Schema 1.

den gegenüberliegenden O-N-Bindungen angeordnet (C_{2v} -Symmetrie), in der Struktur II synperiplanar (C_{2v} -Symmetrie), und in der Struktur III ist ein $n(\text{N})$ antiperiplanar, das andere synperiplanar orientiert (C_s -Symmetrie). In allen Fällen sind die $n(\text{N})$ senkrecht zum p-förmigen freien Elektronenpaar am Sauerstoff ($n_\pi(\text{O})$) und parallel zum $n_\sigma(\text{O})$ angeordnet. Es sind auch Strukturen mit synklinaler oder antyklinaler Orientierung der $n(\text{N})$ möglich (C_2 -Symmetrie). Bisher wurden allerdings keine experimentell ermittelten Strukturen von Verbindungen dieser Art publiziert. Gemäß ab-initio-Rechnungen (MP2/6-31G**) für die Modellverbindung $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{NH}_2$ ist die Struktur III die stabilste Konformation.^[6]

Die Molekülstruktur von **1** wurde durch Elektronenbeugung an Gasen (GED) ermittelt.^[7] Die Radialverteilungsfunktion, die durch Fourier-Transformation der molekularen Elektronenbeugungsintensitäten berechnet wurde, ist in Abbildung 1 dar-

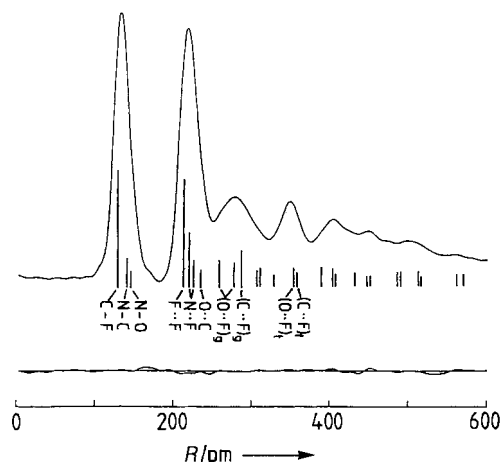


Abb. 1. Experimentell ermittelte Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve. Die Lagen der wichtigsten interatomaren Abstände sind durch senkrechte Striche angegeben.

gestellt. Sie wird nur durch die Struktur II befriedigend wiedergegeben, in der die beiden $n(\text{N})$ synperiplanar zu den gegenüberliegenden O-N-Bindungen orientiert sind. Die geometrischen Parameter wurden durch eine Anpassung der experimentell ermittelten molekularen Intensitäten bestimmt, die nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode durchgeführt wurde. Dabei wurde lokale C_{3v} -Symmetrie für die CF_3 -Gruppen mit einem möglichen Abnickwinkel $\text{tilt}(\text{CF}_3)$ zwischen der C_3 -Achse und der N-C-Bindung in der CNC-Ebene angenommen. Die Orientierung der CF_3 -Gruppen wurde durch einen Torsionswinkel $\tau(\text{CF}_3)$ um die N-C-Bindungen beschrieben. Für $\tau(\text{CF}_3) = 0^\circ$ ist jede CF_3 -Gruppe gestaffelt zur gegenüberliegenden N-C-Bindung angeordnet. Die Kleinste-Fehlerquadrate-Analyse ergibt eine nur geringfügige Verdrehung ($\tau(\text{CF}_3) = 1.8(34)^\circ$), wobei nicht festgestellt werden konnte, ob benachbarte CF_3 -Gruppen in gleicher oder entgegengesetzter Richtung verdreht sind. Im letzteren Fall weisen beide $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppen lokale C_s -Symmetrie und das Gesamtmolekül C_{2v} -Symmetrie auf.

* Prof. Dr. H. Oberhammer

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 07071/296910
E-mail: heinz.oberhammer@uni-tuebingen.de
Dipl.-Chem. S. Reinemann, Prof. Dr. R. Minkwitz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44221 Dortmund