

- [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) $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$

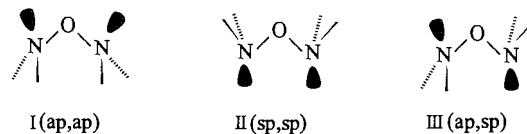
Stefan Reinemann, Rolf Minkwitz und Heinz Oberhammer*

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-

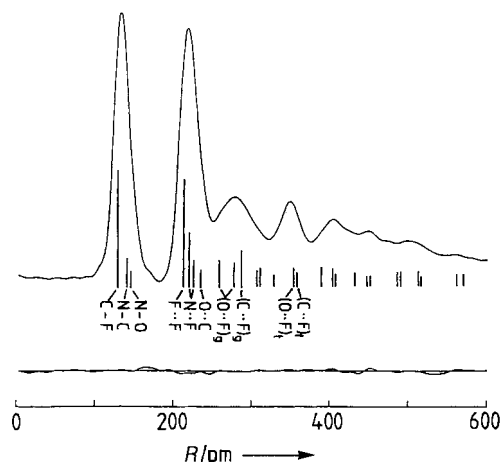


Abb. 1. Experimentell ermittelte Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve. Die Lagen der wichtigsten interatomaren Abstände sind durch senkrechte Striche angegeben.

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

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] aus der Elektronenbeugungsanalyse von 1[a].

N-O	146.2(8)	N-O-N	105.2(26)	F-C-F	109.3(2)
N-C	143.5(4)	C-N-C	117.9(12)	tilt(CF ₃)[b]	2.7(11)
C-F	132.3(2)	O-N-C	109.3(8)	τ(CF ₃)[c]	1.8(23)

[a] Die Fehlergrenzen beziehen sich auf die letzte Stelle und sind 3σ-Werte. [b] Abknickwinkel zwischen C₃-Achse der CF₃-Gruppe und O-N-Bindung in der CNC-Ebene. [c] Torsionswinkel der CF₃-Gruppen um O-N-Bindung. Für τ = 0° ist jede CF₃-Gruppe gestaffelt zur gegenüberliegenden N-C-Bindung angeordnet.

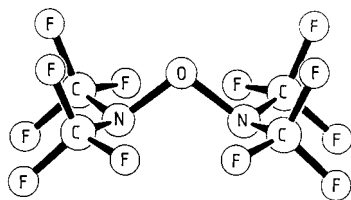


Abb. 2. Molekülstruktur von 1.

Die Ergebnisse der Strukturaufklärung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, und das Molekülmodell ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine Verdrehung der beiden (CF₃)₂N-Gruppen um die O-N-Bindungen um mehr

als 5°, d. h. eine Verringerung der Molekülsymmetrie von C_{2v} auf C₂, hat eine Verschlechterung der Anpassung zur Folge. Versuche, die experimentellen Intensitäten mit den Strukturen I oder III anzupassen, führten einerseits zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung und andererseits zu F...F- oder F...N-Wechselwirkungen zwischen den beiden (CF₃)₂N-Gruppen (ca. 200 pm oder kürzer). Diese Konformationen können also ausgeschlossen werden.

Die Konformation von 1 (Struktur II) unterscheidet sich von der für die Modellverbindung H₂N-O-NH₂ theoretisch vorhergesagten (Struktur III) in erster Linie wegen der unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Substituenten. Bei Substitution der H-Atome durch CF₃-Gruppen werden die Strukturen I und III stark destabilisiert, da sich die Fluoratome sowie Fluor- und Stickstoffatome sterisch abstoßen. Die O-N-Bindungen in 1 (146.2(8) pm) sind länger als die in (CF₃)₂N-OH (140(3) pm^[8]), (CF₃)₂N-OCH₃ (142.4(28) pm^[9]) oder (CF₃)₂N-ONO (141.0(15) pm^[10]), aber kürzer als die O-N(sp²)-Abstände in O₂N-O-NO₂ (149.2(4) pm^[11]) oder in (CF₃)₂NO-NO (157.2(21) pm). Trotz der zu erwartenden Abstoßungen zwischen den beiden syn-orientierten freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome sowie zwischen den Fluoratomen der (CF₃)₂N-Gruppen sind der N-O-N-Winkel (105.2(26)°) und der daraus resultierende N-N-Abstand (232 pm) erstaunlich klein.

Eingegangen am 13. Februar 1997 [Z 10111]

Stichworte: Fluor · Elektronenbeugung · Stickstoff · Strukturaufklärung

- [1] K. I. Gobbato, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, S. E. Ulic, H. Willner, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2244.
- [2] B. Krumm, A. Vij, R. J. Kirchmeier, J. M. Shreeve, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 586.
- [3] Alternative Bezeichnung: N,N'-Oxobis[1,1,1-trifluor-N-(trifluormethyl)]methanamin.
- [4] R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1236.
- [5] In einer abschmelzbaren 30-mL-Quarzampulle wurden 0.5 mmol aktiviertes CsF vorgelegt und anschließend bei -196°C 4 mmol CF₃NCF₂ und 2 mmol OF₂ einkondensiert. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Nach 2 d bei -78°C wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von weiteren 2 d in 10°-Schritten auf 25°C erhöht. Nach insgesamt 6 d trennte man das Reaktionsgemisch durch fraktionierende Kondensation. 1 konnte bei -60°C im statischen Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Glasampulle einkondensiert werden. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde 1 laut IR-, Raman-, ¹³C-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektren in 99%iger Reinheit erhalten (Ausbeute 90%). Achtung! Bei Nichteinhalten der Temperaturführung findet

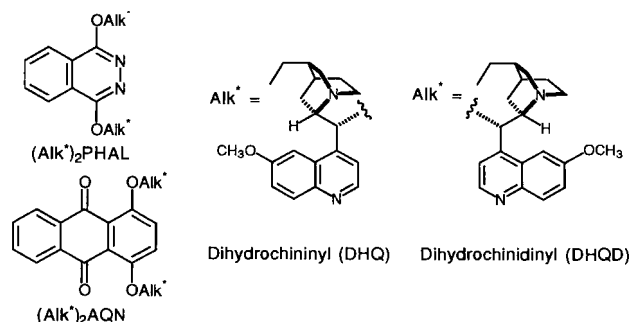
eine unkontrollierte Reaktion (Explosion) statt. OF₂ ist ein extrem starkes Lungengift. Nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur zersetzt sich 1 zum violetten (CF₃)₂NO und zu (CF₃)₂NN(CF₃)₂, was IR- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

- [6] G. Leroy, J.-P. Dewispelaere, H. Benkadour, D. Riffi Tamsamani, C. Wilante, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1995**, *334*, 137.
- [7] Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktograph bei Kameraabständen (Abstand Gasdüse-Photoplate) von 25 und 50 cm und mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur des Probengefäßes betrug -38°C (Dampfdruck ca. 15 mbar), die der Gaseinlaßdüse 15°C. Die Photoplaten wurden mit den üblichen Verfahren (H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273) ausgewertet und Intensitäten in den s-Bereichen 20-180 und 80-350 nm⁻¹ wurden für die Strukturermittlung verwendet (s = (4π/λ)sin(θ/2), λ = Elektronenwellenlänge, θ = Streuwinkel).
- [8] C. Glidewell, C. J. Marsden, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1735.
- [9] B. Casper, J. Jakob, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 653.
- [10] H. G. Ang, M. F. Klapdor, W. L. Kwik, Y. W. Lee, H. G. Mack, D. Mootz, W. Poll, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6929.
- [11] B. W. McClelland, L. Hedberg, K. Hedberg, K. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3789.

N-Bromacetamid – eine neue Stickstoffquelle für die katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung**

Milan Bruncko, Gunther Schlingloff und K. Barry Sharpless*

Die β-Aminoalkohol-Einheit ist ein häufig auftretendes Strukturelement in biologisch aktiven Verbindungen. Neue Entwicklungen von uns^[1] und anderen^[2] haben zu praktischen, metallkatalysierten Wegen für deren asymmetrische Synthese geführt. In unserer kürzlich entdeckten asymmetrischen Aminohydroxylierung (AA)^[1] werden Olefine in nur einem Schritt in nichtracemische, geschützte Aminoalkohole überführt. Verwendet werden dabei katalytische Mengen an Osmium(VIII) und Derivate von Cinchonaalkaloiden (Schema 1) über einen Prozeß, der stark an die bereits etablierte asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen (AD) erinnert.^[3] Wir fanden nun



Schema 1.

[*] Prof. K. B. Sharpless, Dr. M. Bruncko, Dr. G. Schlingloff
The Scripps Research Institute
Department of Chemistry BCC 315
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. +619/784-7562
E-mail: sharpless@scripps.edu

[**] Wir danken den National Institutes of Health (GM 28384), der W. M. Keck Foundation und dem Skaggs Institute for Chemical Biology für finanzielle Unterstützung. G. S. dankt für ein Postdoktoranden-Stipendium des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy-Jubiläums-Stiftung.