

Lösung zum Reaktionsgemisch. Die Mischung wird weitere 5 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$ (1:1, v/v) aufgenommen und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt. Schließlich wird der Rückstand unter Erwärmen (60°C) in 10 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$ (1:1, v/v) aufgenommen und filtriert, um AgCl zu entfernen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man **MG₁** als gelben Feststoff (28 mg, 75%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.25 (br.s, 2H; Pyr-H_a), 7.80 (br.s, 12H; SPh), 7.60 (br.s, 2H; Pyr-H_β), 7.50–7.33 (m, 21H; SPh+ArH), 6.70 (br.s, 6H; Ar_{Pd}-H), 5.00 (br.s, 4H; CH_2O), 4.85–4.40 (m, 14H; $\text{ArCH}_2\text{S}+\text{CH}_2\text{N}$), 3.90 (br.s, 2H; OCH₂), 2.40 (br.s, 4H; CH_2SCH_2), 1.80–1.60 (br.s, 2H; OCH₂CH₂), 1.55–1.00 (m, 32H; CH₂), 0.90 (br.s, 3H; CH₃); MALDI-TOF-MS (Matrix 1):^[14] m/z : 1962.0 [$M^+ - \text{BF}_4^-$], ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{105}\text{O}_4\text{S}_7\text{N}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_2$: 1961.3.

MG₂: Ausgehend von **MG₀** (4.8 mg, 6 μmol) wurde **MG₁** in entsprechenden Mengen synthetisiert. **MG₂** wurde analog aus **MG₁** mit AgBF_4 -Stammlösung (100 μL , 12 μmol) und **BB_{py}-Cl** (14.4 mg, 12 μmol) hergestellt. Man erhielt **MG₂** als gelben Feststoff (18 mg, 66%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$ (1:1, v/v)): δ = 8.25 (br.s, 6H; Pyr-H_a), 7.80 (br.s, 42H; SPh), 7.60 (br.s, 6H; Pyr-H_β), 7.50–7.33 (m, 37H; SPh+ArH), 6.70 (br.s, 14H; Ar_{Pd}-H), 5.00 (br.s, 12H; CH_2O), 4.85–4.40 (m, 34H; $\text{CH}_2\text{S}+\text{CH}_2\text{N}$), 3.90 (br.s, 2H; OCH₂), 2.40 (br.s, 4H; CH_2SCH_2), 1.70 (br.s, 2H; OCH₂CH₂), 1.55–1.00 (m, 32H; CH₂), 0.90 (br.s, 3H; CH₃); MALDI-TOF-MS (Matrix 1):^[14] m/z : 4461.3 [$[M^+ - \text{BF}_4^-]$], ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_1\text{Pd}_3\text{Cl}_2\text{B}_2\text{F}_8$: 4458.2.

Kraftmikroskopie: Die AFM-Untersuchungen wurden mit einem NanoScope-III-Multimode-Gerät (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA) durchgeführt. AFM-Aufnahmen (Tapping-Modus) wurden mit Silicium-Cantileverspitzen (Digital Instruments) an Luft aufgenommen (Cantilever-Resonanzfrequenz $f_0 = 280$ –320 Hz). Das Amplitudendämpfungsverhältnis wurde auf 0.90–0.95 eingestellt.

Eingegangen am 29. Dezember 1998 [Z12846]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2248–2251

Stichwörter: Dendrimere • Kraftmikroskopie • Monoschichten • Nanostrukturen • Oberflächenchemie

- [1] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155–1196.
- [2] a) P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley, *Science* **1997**, *278*, 100–103; b) S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384–392; c) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **1997**, *386*, 474–477.
- [3] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [4] a) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293; b) C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295–309; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Design, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [5] Für Übersichtsartikel zu selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) siehe: a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554; b) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**. Für verwandte Arbeiten zu Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen siehe: „Investigations of Surfaces and Interfaces“: H. Kuhn, D. Möbius in *Encyclopedia on Physical Methods of Chemistry*, Vol. IX B (Hrsg.: B. W. Rossiter, R. C. Bryant), Wiley, New York, **1993**, Kap. 6.
- [6] a) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523–3524; b) E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597–3598.
- [7] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [8] Übersichtsartikel: V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 253–257.
- [9] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988–3989.
- [10] A. Hierlemann, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5323–5324, zit. Lit.

- [11] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213–1215.
- [12] C. S. Marvel, W. E. Garrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4737–4744.
- [13] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1213–1219.
- [14] W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240–6246.
- [15] Hinweise zur experimentellen Durchführung der MALDI-TOF-MS siehe Lit. [14].
- [16] Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und FT-IR (streifender Einfall) waren nicht empfindlich genug, um die geringe Zahl der in der Monoschicht vorhandenen Dendrimere zu charakterisieren.
- [17] Diese Werte sind ähnlich denen für nur aus **MG₂** bestehende Monoschichten: „Functional Monolayers; Self-Assembly of Sulfide Adsorbates on Gold“: B.-H. Huisman, Dissertation, Universität Twente, **1998**.
- [18] J. van Noort, K. O. van der Werf, B. G. de Groot, N. F. van Hulst, J. Greve, *Ultramicroscopy* **1997**, *69*, 117–127.
- [19] R. Brandsch, G. Bar, M.-H. Whangbo, *Langmuir* **1997**, *13*, 6349–6353.
- [20] Die Verwindung der Proben spitze führt zu einem systematischen Fehler bei der Bestimmung der Größe der Strukturen. Deshalb können lediglich die Höhen solcher Strukturen verglichen werden, die mit derselben Spitze aufgenommen wurden. Wenn die Größe und die Form der Spitze bekannt sind, kann die Aufnahme im Prinzip korrigiert werden.
- [21] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**.
- [22] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [23] H. O. Finkela in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 19 (Hrsg.: A. J. Bard, I. Rubinstein), Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 109–335.
- [24] Die Kapazität von reinem Gold ist abhängig von den Versuchsbedingungen.^[23]

Die erste Synthese von organischen Diselenolaten und deren Verwendung für die Synthese von Diorganydiseleniden**

Alain Krief,* Thierry Van Wemmel, Martine Redon, Willy Dumont und Cathy Delmotte

Professor L. Ghosez zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Laufe der vergangenen zwei Jahrzehnte wuchs das Interesse^[1] an der Organoselenchemie, doch obwohl einige neue Reaktionen beschrieben wurden, wurde in der Chemie des Selens nur eine recht kleine Zahl neuer funktioneller Gruppen entdeckt. Diselenide, die Selen-Analoga der organischen Peroxide, spielen in der Organoselenchemie eine

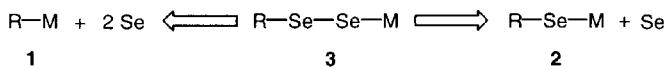
[*] Prof. A. Krief, T. Van Wemmel, Dr. M. Redon, Dr. W. Dumont, Dipl.-Chem. C. Delmotte
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Département de Chimie,
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)
Fax: (+32) 81-724536
E-mail: alain.krief@fundp.ac.be

[**] T. Van Wemmel, Mémoire de Licence, Facultés Universitaires N.-D. de la Paix, Namur, September 1991.

Schlüsselrolle, da sie stabil sind, leicht gehandhabt werden können und reaktiv genug sind, um elektrophile, nucleophile und radikophile Spezies zu bilden.^[1] Verwandte Derivate, in denen ein Selenatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, sind ebenfalls bekannt;^[2] die letzteren spielen sogar in der Biologie beim Abbau von Hydroperoxiden eine entscheidende Rolle.^[2a]

Organische Diselenole (RSeSeH **4**) oder deren Salze (RSeSeM **3**), die Selen-Analoga der Hydroperoxide (oder ihrer Salze (ROOM)),^[3] sind bisher nicht bekannt. Abgesehen von einigen seltenen Fällen sind die strukturell verwandten Selenensäuren (RSeOH) instabil und weisen eine extrem starke Tendenz zur Disproportionierung in Diselenide und Seleninsäuren auf.^[4] Daher war es von Interesse, ob diese Spezies existieren könnten und welche Reaktivität sie aufweisen. Versuche und Ergebnisse hierzu sind im folgenden beschrieben.

Die geplanten Syntheseansätze sind direkt und beinhalten die selektive Insertion von 1) zwei Selenatomen in die Kohlenstoff-Metall-Bindungen der metallorganischen Verbindungen **1** oder 2) einem Selenatom in das Selenolat **2** (Schema 1).^[5]



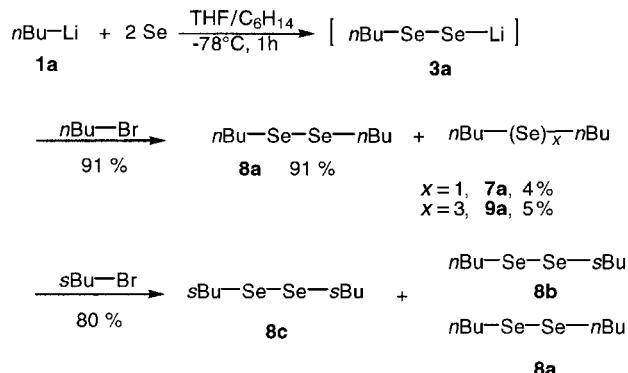
Schema 1. Retrosynthese von organischen Diselenolaten.

Obwohl unseres Wissens nach noch nie über die Reaktion von elementarem Selen mit organischen Selenolaten berichtet wurde, ist die Reaktion von elementarem Selen mit einer Vielzahl metallorganischer Verbindungen eine der wertvollsten Methoden zur Synthese der organischen Selenolate 2.^[6] Dabei ist darauf zu achten, die Bildung von Polyselenolaten, die bei der Einführung von mehr als einem Selenatom in die metallorganische Verbindung entstehen, zu vermeiden.

Tatsächlich ist die Seleninsertionsreaktion kaum beschrieben, und bis jetzt wurden keine Anstrengungen unternommen, sie aufzuklären.^[7] Wir entschieden uns, sie systematisch zu untersuchen, indem wir *n*-Butyllithium **1a** schrittweise mit einem bis zehn Äquivalenten elementaren Selen umsetzten. Dazu gaben wir *n*-Butyllithium (1.6 N Lösung in Hexan) zu einer Suspension von grauem, metallischem elementarem Selen (2 Äquiv.) in THF, die bei –78 °C unter Argon gehalten wurde. Wir waren außerordentlich erfreut, als wir herausfanden, daß das Selen rasch abreagierte und eine dunkelrote, klare Lösung entstand (Stufe A).^[8]

Gab man dem Reaktionsmedium eine Lösung von *n*-Butylbromid in THF zu, bildete sich fast quantitativ Di-*n*-butyldiselenid **8a**, das mit geringen Mengen (jeweils <5%) von Di-*n*-butylselenid **7a** und Di-*n*-butyltriselenid **9a** verunreinigt war (Schema 2). Wir verfolgten die Reaktion per GC (mit internem Standard), um zu bestätigen, daß das Di-*n*-butyldiselenid durch Alkylierung des *n*-Butyldiselenolats entsteht; außerdem stellten wir fest, daß das *n*-Butylbromid bei -78°C nach einer Stunde verbraucht war.

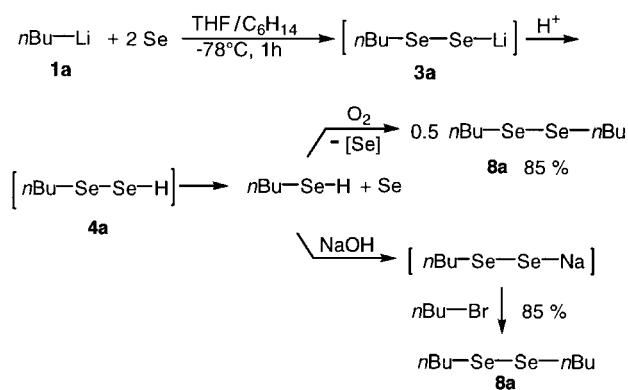
Die Alkylierung von *n*-Butyldiselenolat **3a** mit *sec*-Butylbromid verlief ebenfalls erfolgreich (Ausbeute 80 %), jedoch



Schema 2. Synthese von Di-*n*-butyldiseleniden aus Lithium-*n*-butyldiselenat.

liefert diese Reaktion eine statistische Mischung von Diseleniden, dem erwarteten *n*-Butyl-*sec*-butyldiselenid **8b** sowie Di-*n*-butyldiselenid **8a** und Di-*sec*-butyldiselenid **8c**, die vermutlich unter dem Einfluß des basischen Mediums aus **8b** entstehen (**8b**/**8a**/**8c** = 50/25/25).^[9]

Unser nächstes Ziel war die Synthese des bisher unbekannten *n*-Butyldiselenols *n*BuSeSeH **4a**. Geplant war, dieses durch Ansäubern des Mediums (Stufe A) zu bilden, doch verliefen Versuche, diese Spezies abzufangen, erfolglos. Tatsächlich führt die Zugabe von Salzsäure (1N wäßrige Lösung) zur Abscheidung von nahezu einem Äquivalent Selen als rote amorphe Spezies, die schnell grau und glänzend wird (0.5 h, nach Zentrifugieren zu 95 % zurückgewonnen). Die ⁷⁷Se-NMR-Analyse der verbleibenden Lösung zeigt eindeutig die Anwesenheit von *n*-Butylselenol, das in einer Folgereaktion mit Sauerstoff quantitativ zum Di-*n*-butyldiselenid **8a** oxidiert wird (Schema 3).



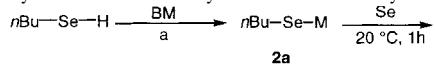
Schema 3. Auf dem Weg zu *n*-Butyldiselenol.

In der Folge fanden wir, daß die aufeinanderfolgende Zugabe von Salzsäure, Natriumhydroxid und *n*-Butylbromid zur Lösung von Lithium-*n*-butyldiselenolat in THF (Stufe A) Di-*n*-butyldiselenid gibt (85% Ausbeute, vollständiger Verbrauch des *n*-Butylbromids laut GC).

Dies ließ uns vermuten, daß die *n*-Butylselenolate **2** mit elementarem Selen zu *n*-Butyldiselenolaten **3** reagieren können. Tatsächlich fanden wir in getrennten Versuchen heraus, daß Lithium-*n*-butylselenat **2a** und seine Magnesium-, Natrium- und Kalium-Analoga bei Raumtemperatur mit grauem, metallischem elementarem Selen in THF oder DMF

zum entsprechenden *n*-Butyldiselenolat **3** reagieren, das anschließend mit *n*-Butyliodid zum Di-*n*-butyldiselenid **8a** reagiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Synthese von Di-*n*-butyldiselenid aus *n*-Butylselenol.



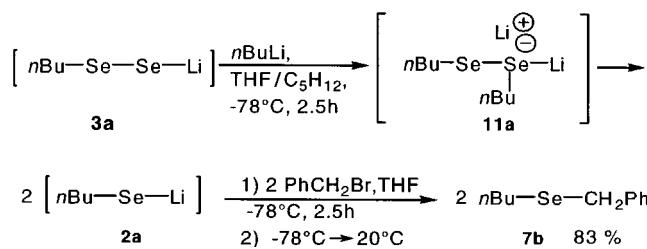
Nr.	Base BM	Reaktionsbedingungen a	Ausb. [%]
a	<i>n</i> BuLi	DMF, 0°C, 0.5 h	93 ^[a]
b	<i>n</i> BuMgCl	THF, 0°C, 0.5 h	80 ^[b]
c	LiH	DMF, 20°C, 1 h	85 ^[a]
d	NaH	THF, 20°C, 1 h	95 ^[a]
e	KH	DMF, 20°C, 1 h	85 ^[a]

[a] Di-*n*-butylselenid und Di-*n*-butyltriselenid werden in Spuren gebildet.

[b] Neben dem Diselenid entsteht Di-*n*-butylselenid (18%).

In einem separaten Versuch zeigten wir, daß Lithium-*n*-butyldiselenolat **3a**, das aus Butyllithium und Selen in THF hergestellt worden war, unter Argon recht stabil ist; auch wenn das *n*-Butyldiselenolat vor der Zugabe von *n*-Butylbromid eine Stunde unter Rückfluß erhitzt wurde, bildet sich nahezu quantitativ das Di-*n*-butyldiselenid (1 Äquiv., Rückfluß, 2 h, **7a/8a/9a** = 6/92/2). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß **3a** entweder nicht mit **2a** und elementarem Selen im Gleichgewicht steht oder so nucleophil ist, daß das Gleichgewicht in Richtung auf die Bildung von **8a** verschoben wird.

Schließlich fanden wir, daß *n*-Butyllithium mit **3a** zu **11a** reagiert, welches unter Verlust eines seiner Selenatome zwei Äquivalente von **2a** gibt. Bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Benzylbromid entstand in sehr hoher Ausbeute Benzyl-*n*-butylselenid **7b** (Schema 4). Dies läßt sich mit der Annahme erklären, daß *n*-Butyllithium selektiv mit dem Selenatom reagiert, an dem sich das Lithium-Gegenion befindet (Schema 4).



Schema 4. Reaktion von Lithium-*n*-butyldiselenolat mit *n*-Butyllithium.

Wir haben damit belegen können, daß *n*-Butyldiselenolate **3** existent sind und daß man die entsprechenden Lithiumderivate leicht und in fast reiner Form aus *n*-Butyllithium und zwei Äquivalenten elementaren Selens herstellen kann. Die Versuchung war daher groß, auszuprobieren, ob man die höheren Homologe erhält, indem man zum Medium einfach größere Mengen Selen gibt. Dies führt jedoch zur Bildung einer nicht trennbaren Mischung aus Di-*n*-butylselenid **7a**, Di-*n*-butyldiselenid **8a** (Hauptprodukt) und den höheren Homologen **9a** und **10a** (Tabelle 2).

Die hier vorgestellten Reaktionen sind nicht auf *n*-Butyllithium beschränkt. Andere Organolithiumverbindungen wie

Tabelle 2. Reaktion von *n*-Butyllithium mit Selen in unterschiedlichen Mengen.

	<i>n</i> Bu-Li	x Se	THF	-78°C, 1h	1
2a	3a				
					1) <i>n</i> BuBr, THF, -78°C, 2h
					2) -78°C → 20°C, 1h
7a	8a	9a	10a		
Nr.	Se ⁰ (Äquiv.)	7a	8a	9a	10a
a	1	94	6	—	—
b	2	5	92	6	2
c	3	9	68	19	4
d	5	21	62	14	3
e	10	20	64	13	3

sec- oder *tert*-Butyllithium führen ebenfalls zu den entsprechenden Diselenolaten **3**. Über die Anwendungsbreite und die Grenzen dieser Reaktion wird demnächst berichtet werden. Zur Zeit versuchen wir, mehr über die Reaktivität der organischen Diselenolate zu lernen.

Eingegangen am 16. Februar 1999 [Z 13039]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2245–2247

Stichwörter: Diselenolate • Grignard-Reaktionen • Metallorganische Verbindungen • Selen • Selenolate

- [1] a) „Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen“: H. Rheinboldt, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., **1967**, Kap. 9; b) *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology* (Hrsg.: D. L. Klayman, W. H. H. Günther), Wiley, Chichester, **1973**; c) C. Paulmier in *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon, Oxford, **1986**; d) *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**; e) A. Krief in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 11 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, A. McKillop), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 516–569.
- [2] a) T. C. Stadtman, *Annu. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 93–110; b) P. G. Geiger, F. Lin, A. W. Girotti, *Free Radical Biol. Med.* **1993**, *14*, 251–266; c) A. Krief, *Janssen Chim. Acta* **1993**, *11*, 10–11.
- [3] „Peroxo-Verbindungen als Oxidationsmittel“: H. Kroft, A. Weickmann, K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., **1981**, *4*, S. 170–318.
- [4] a) H. J. Reich, W. W. Willes, S. Wollowitz, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3319–3322; b) J. L. Kice, F. McAfee, M. Slebocka-Tilk, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3323–3326; c) D. Labar, A. Krief, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 1005–1007; d) zur Synthese einer stabilen Selenensäure siehe: T. Saiki, K. Goto, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2320–2322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2223–2224.
- [5] Möglicherweise lassen sich organische Diselenolate aus M_2Se_2 und organischen Halogeniden herstellen. Diese Synthesemethode ist bisher nicht getestet worden, doch gibt es einen Bericht, der zeigt, daß die Monoalkylierung von M_2Se_2 nicht möglich ist: J. A. Gladysz, J. L. Hornby, J. E. Garbe, *J. Org. Chem.* **1977**, *43*, 1204–1208.
- [6] a) D. G. Foster, *Org. Synth. Collect. Vol. 3*, Wiley, New York, **1955**, S. 771–773; b) H. J. Reich, M. L. Cohen, P. S. Clark, *Org. Synth.* **1979**, *59*, S. 141–147.
- [7] a) L. Henriksen in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 393–920; b) W. R. McWhinnie in *The Chemistry of Organic*

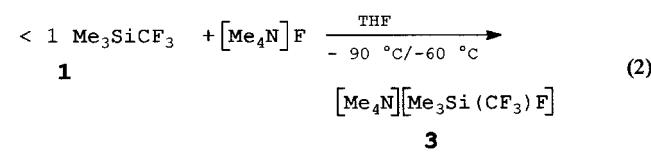
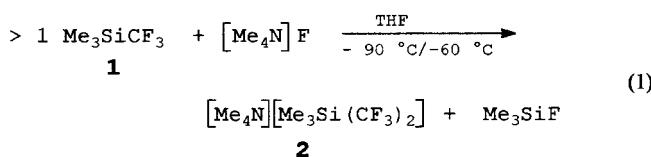
- Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 495–539.
- [8] Die Interpretation der ^{77}Se -NMR-Spektren der in Lösung vorliegenden Spezies ist schwierig und erfordert weitere Untersuchungen.
- [9] a) V. A. Potapov, S. V. Amosova, P. A. Petrov, L. S. Romaneknko, V. V. Keiko, *Sulfur Lett.* **1992**, *15*, 121–126; b) A. Ogawa, R. Obayashi, M. Doi, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4277–4281.

[Me₃Si(CF₃)F][−] und [Me₃Si(CF₃)₂][−] – die reaktiven Zwischenstufen in Fluorid-initiierten Trifluormethylierungsreaktionen mit Me₃SiCF₃ – eine NMR-Studie**

Nicola Maggiarosa, Wieland Tyrra, Dieter Naumann,*
Natalya V. Kirij und Yurij L. Yagupolskii

Trimethyl(trifluormethyl)silan **1** wird besonders in der organischen Synthese in Fluorid-initiierten Reaktionen zur nucleophilen Trifluormethylierung genutzt.^[1] Obwohl viele pentakoordinierte Organosilicate nachgewiesen und zum Teil vollständig charakterisiert wurden,^[2] gelang der Nachweis von Trifluormethylsilicaten im System Me₃SiCF₃/F[−] bisher nicht. Eine aktuelle Arbeit^[3] behandelt die Reaktion von **1**/F[−] und MeCN, jedoch konnte hierbei nur das Intermediat [Me₃Si(CH₂CN)F][−] ^{19}F - und ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch in Lösung detektiert werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese hochkoordinierter Trifluormethylelement-Verbindungen^[4] fanden wir, daß polare Trifluormethylierungen mit **1**/F[−] abhängig von der zugesetzten Fluoridmenge über die Zwischenstufen [Me₃Si(CF₃)[−] **2** und [Me₃Si(CF₃)F][−] **3** verlaufen.



[*] Prof. Dr. D. Naumann, Dipl.-Chem. N. Maggiarosa, Dr. W. Tyrra
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-50939 Köln
Fax: (+49) 221-470-5196
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de
Dr. N. V. Kirij, Prof. Dr. Yu. L. Yagupolskii
Institute of Organic Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanskaya 5, UA-253660 Kiev-94 (Ukraine)
Fax: (+380)44-5732643

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Bei einem **1**/[Me₄N]F-Verhältnis von >1:1 bildet sich ausschließlich das Anion **2** [Gl. (1)], während bei einem Fluoridüberschüß selektiv das Anion **3** gebildet wird [Gl. (2)] (Abbildung 1).

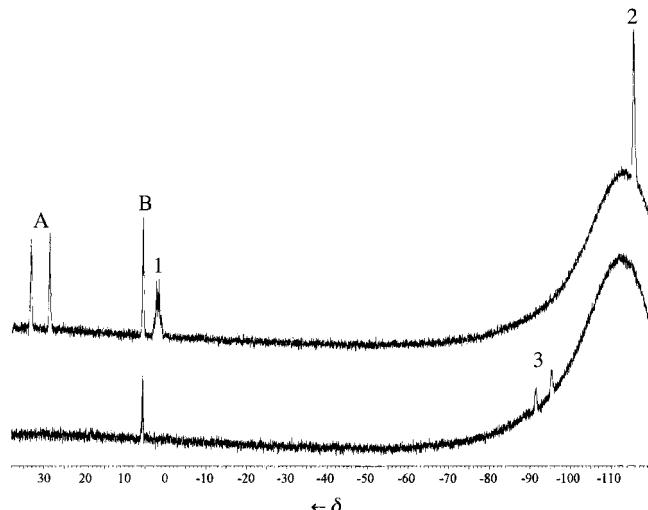


Abbildung 1. ^{29}Si -NMR-Spektren der Umsetzungen von [NMe₄]F mit **1**; oben: Stöchiometrie gemäß Gleichung (1), unten: gemäß Gleichung (2) (A: Me₃SiF, B: Nebenprodukt; Meßtemperatur -60°C).

Obwohl in sorgfältigst getrocknetem THF oder [D₈]THF gearbeitet wurde, werden bei beiden Umsetzungen nicht unerhebliche Mengen CF₃H bzw. CF₃D gebildet. Die Menge der CF₃H(CF₃D)-Bildung hängt von der Temperatur bei der Zugabe von **1** zur [Me₄N]F-Suspension ab. Während bei -90°C nur Spuren von CF₃H (CF₃D) detektiert werden, beträgt bei -60°C das Verhältnis von CF₃H (CF₃D) zu **2** bzw. **3** schon nahezu 1:1. Gleichzeitig fällt ein farbloser Feststoff aus, der in gängigen organischen Solventien unlöslich ist und 38.7 % C, 6.8 % H, 7.4 % N und 38.7 % F enthält. Es erscheint vor dem Hintergrund der bekannten Ergebnisse^[3] plausibel, daß es sich dabei um ein Produkt handelt, das sich durch H⁺-bzw. D⁺-Abstraktion aus dem Solvens gebildet hat.

Das Anion **2** wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta = -112$ ppm detektiert (Tabelle 1). Das komplexe Spinsystem vereinfacht sich im $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum zu einem Septett und im $^{29}\text{Si}[^{19}\text{F}]$ -NMR-Spektrum zu einem Dezett. Die Multiplizitäten bestätigen die zu erwartende trigonal-bipyramidale Li-

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von **1**–**3**.

	1	2	3
¹⁹ F-NMR:			
$\delta(\text{CF}_3)$	−65.8	−62.6	−63.9
$^1\text{J}(\text{F}, \text{C})$	322	378	375
$^2\text{J}(\text{Si}, \text{F})$	36.2	6.0	4.5
$\delta(\text{F})^{[a]}$			−50.4
$^1\text{J}(\text{Si}, \text{F})$			235
$^3\text{J}(\text{F}, \text{F})$			13
²⁹ Si-NMR:			
δ	+5.4	−112.1	−94.0
¹³ C-NMR: ^[b]			
$\delta(\text{Me})$	1.4	−[c]	1.7
$^2\text{J}(\text{F}, \text{C})$			47
$\delta(\text{CF}_3)$	131.5	144.7	141.8

[a] Zum Vergleich: Me₃SiF: $\delta(\text{F}) = -155.89$, $^1\text{J}(\text{Si}, \text{F}) = 275$ Hz.

[b] $\delta([\text{NMe}_4]^+) = 53.5$. [c] Die Signale von **1**, **2** und Me₃SiF sind überlagert.