

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 3 · SEITE 771–1110

Dieses Heft wurde am 4. März 1986 ausgegeben.



Zur Tautomerie kovalenter Cyanide – Reaktionen der Isonitrilform mit Hexafluoraceton

*Volkmar W. Pogatzki und Herbert W. Roesky**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

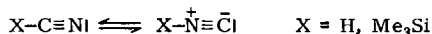
Eingegangen am 12. Juli 1985

Aus Me_3SiCN und Hexafluoraceton (HFA) werden die Verbindungen $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$ (1) sowie, je nach Reaktionsbedingungen, die 1,3-Dioxolane $\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{HFA})_2$ (2) oder $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{HFA})_2$ (3) erhalten. Das Dioxolan 2 ergibt mit ClF die Dioxolane 4, 5, mit SeOCl_2 das Bis(dioxolanylidenamino)selendichlorid $\text{Cl}_2\text{Se}[\text{NC}(\text{HFA})_2]_2$ (6), mit BBr_3 die (Dioxolanylidenamino)borane $\text{Br}_{3-n}\text{B}[\text{NC}(\text{HFA})_2]_n$ (7, 8) und mit Ph_2PCl den Bicyclus 9.

Tautomerism of Covalent Cyanides – Reactions of the Isonitrile Form with Hexafluoroacetone

From Me_3SiCN and hexafluoroacetone (HFA) the compound $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{CN}$ (1) as well as, depending on the reaction conditions, the 1,3-dioxolanes $\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{HFA})_2$ (2) or $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{HFA})_2$ (3) are obtained. Dioxolane 2 reacts with ClF to form the dioxolanes 4, 5, with SeOCl_2 to give the bis(dioxolanylidenamino)selenium dichloride $\text{Cl}_2\text{Se}[\text{NC}(\text{HFA})_2]_2$ (6), with BBr_3 to yield the (dioxolanylidenamino)boranes $\text{Br}_{3-n}\text{B}[\text{NC}(\text{HFA})_2]_n$ (7, 8), and with Ph_2PCl to form the bicyclus 9.

Kovalente Elementcyanide wie HCN und Me_3SiCN stehen mit ihren tautomeren Isonitrilformen im Gleichgewicht, wobei die Nitrilformen stark begünstigt sind^{1,2}. Eine Trennung der Isomeren gelang bisher nicht.



Chem. Ber. **119**, 771–776 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

0009–2940/86/0303–0771 \$ 02.50/0

Das hierin enthaltene Strukturelement war ebenfalls in den Produkten aus HFA und Phosphorcyaniden in Gegenwart von Et_3N beobachtet worden^{6,7}. Die Produktverteilung von **2** und **1** bzw. von **3** und **1** korreliert mit dem Verhältnis der eingesetzten Mengen der Ausgangsverbindungen Me_3SiCN und HFA. Ein großer Überschuß an HFA begünstigt die Bildung von **2** bzw. **3** gegenüber **1**. Die Reaktionswege (2) und (3) werden durch den experimentellen Befund gestützt, daß **1** und **2** unter neutralen Bedingungen nicht mit weiterem Hexafluoraceton reagieren.

Aus den durchgeführten Experimenten können zwei Folgerungen gezogen werden: 1. Sowohl bei katalysierten als bei nicht katalysierten Reaktionen reagiert bevorzugt die Isonitrilform mit HFA, wenn dieses im Überschuß vorhanden ist. 2. Die Einstellung des Nitril-Isonitril-Gleichgewichtes $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ erfolgt schneller als die Reaktion der Nitrilform mit HFA.

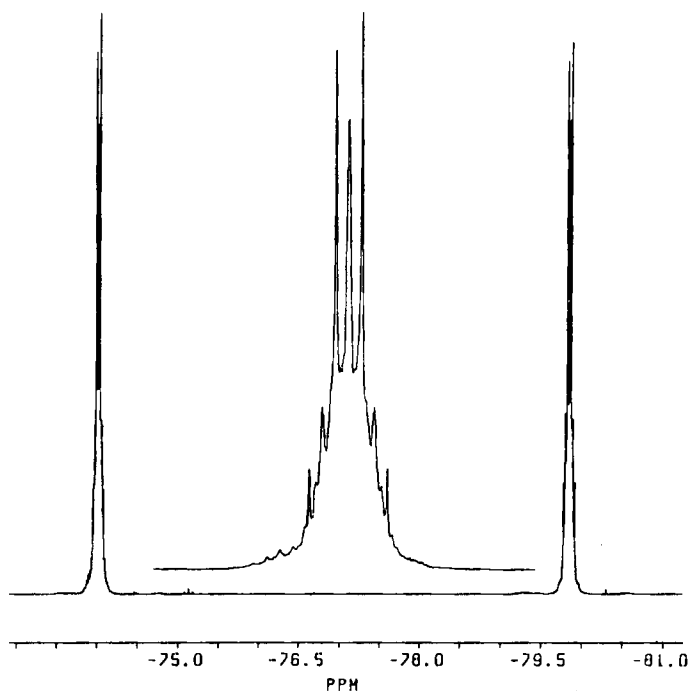


Abb. 1. 235.359-MHz- ^{19}F -NMR-Spektrum von **2**

Das bemerkenswert stabile **2** reagiert nur mit extrem reaktiven Verbindungen. So führt die Behandlung mit Chlor nicht zur Spaltung der N–Si-Bindung, und erst mit ClF wird das (Chlorimino)dioxolan **4** erhalten, das mit weiterem ClF zu **5** führt.

Bei der Reaktion von **2** mit SeOCl_2 wird $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ abgespalten und das kristalline Selenderivat **6** gebildet. Mit BBr_3 konnten aus **2** $\text{Br}_2\text{B}[\text{NC}(\text{HFA})_2]$ (**7**) und $\text{B}[\text{NC}(\text{HFA})_2]_3$ (**8**) synthetisiert werden. Die Reaktion von Ph_2PCl mit **2** führt

unter Umlagerung zum bicyclischen **9**. Eine ähnliche Umlagerung war bei der Reaktion von Ph_2PCl mit **10** beobachtet worden⁷⁾.

Kernresonanz-Untersuchungen

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2**, **3**, **4** und **6** erscheint das Strukturelement $-\text{NC}(\text{HFA})_2$ als $\text{A}_3\text{A}'_3\text{X}_3\text{X}'_3$ -Spinsystem. Die Signalform der Multipletts ähnelt in erster Näherung einem deformierten Septett. Abb. 1 zeigt als Beispiel das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2**. Die Abstände zwischen den intensivsten sieben Linien betragen ca. 5.5 Hz.

Eine Kopplung dieser F-Atome mit der verbrückenden Hexafluorisopropylidengruppe in **3** wird nicht beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** koppeln dagegen die Me_3Si -Protonen hiermit zum Septett mit $^6J(\text{H}-\text{F}) = 0.5$ Hz. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **7** wird wegen des Kernquadrupolmoments von ^{11}B keine Feinstruktur mehr beobachtet. Zudem ist das Signal bei -72.9 ppm, das den an C-5 gebundenen CF_3 -Gruppen zuzuordnen ist, flacher und breiter als das bei -79.1 ppm, was auf eine Fernkopplung des Tieffeldsignals mit Bor schließen läßt.

In **9** koppeln die unterschiedlichen CF_3 -Gruppen nicht untereinander. Die ^{19}F -NMR-Signale sind jedoch beide durch ^{31}P zum Dublett mit $^4J(\text{P}-\text{F}) = 4.1$ bzw. 2.3 Hz aufgespalten, im Gegensatz zum strukturähnlichen **11**, worin nur eine Hexafluorisopropylidengruppe mit ^{31}P koppelt⁷⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Land Niedersachsen* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Experimente werden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (80.13, 75.39 MHz), TMS und CFCl_3 als interner Standard. — ^{31}P -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (101.256, 80.253, 62.896, 49.694 MHz), TMS als interner, H_3PO_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externer Standard. — IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735 B. — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-N-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-imin (2): In einen Druckkolben gibt man 20 g (0.20 mol) Me_3SiCN . Nach Abkühlen auf -196°C wird der Kolben evakuiert, und 134 g (0.81 mol) Hexafluoraceton (HFA) werden dazukondensiert. Man rührt 16 h bei Raumtemp., entfernt anschließend überschüssiges HFA durch Abkondensieren und erhält 77 g Rohprodukt als farblose Flüssigkeit. Destillation bei 9.2 kPa ergibt 10.4 g (39 mmol) **1**, Sdp. $36-40^\circ\text{C}$, und 50.5 g (117 mmol) **2**, Sdp. $68-70^\circ\text{C}$. — IR: 2970 s, 2900 ss, 1850 m, 1807 st, 1300 sst, 1240 sst, 1185 st, 1165 sst, 1145 sst, 1090 sst, 987 sst, 918 m, 850 st, 825 m, 755 m, 745 m, 728 st, 715 st, 702 s, 640 m, 620 s, 540 s, 530 cm^{-1} s. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.28$. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -74.04$ (m); -79.87 (m). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 136.97$ (s); 119.61 (q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 288.3$ Hz; 119.16 (q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 288.9$ Hz; 98.78 (sept), $^2J(\text{C}-\text{F}) = 36.4$ Hz; 77.78 (sept), $^2J(\text{C}-\text{F}) = 34.4$ Hz; -0.64 , $^1J(\text{C}-\text{Si}) = 57.9$ Hz. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.86$, $^1J(\text{C}-\text{Si}) = 57.9$ Hz.

Bei einem Molverhältnis $\text{Me}_3\text{SiCN}:\text{HFA}$ wie 1:2 fallen **1** und **2** in gleichen molaren Mengen an.

N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(trimethylsilyloxy)ethyl]-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin (**3**): Reaktionsführung wie bei **2**; zusätzlich werden zuerst 0.1 g Et_3N in das Reaktionsgefäß kondensiert. Das Reaktionsgemisch aus 5.0 g (50 mmol) Me_3SiCN und 25 g (150 mmol) HFA färbt sich bei Raumtemp. braun. Das Rohprodukt (21.2 g) gibt nach Destillation bei 9.2 kPa 5.3 g (20 mmol) **1**, Sdp. 36–39°C, und 11.6 g (20 mmol) **3**, Sdp. 82–84°C. Aus 1.0 g (10 mmol) Me_3SiCN und 25 g (150 mmol) HFA erhält man nach Destillation 0.50 g (2.0 mmol) **1** und 3.5 g (6.0 mmol) **3**, das bei Raumtemp. ein Feststoff ist. – IR: 2988 ss, 2357 m, 2337 s, 1778 st, 1350 s, 1330 st, 1305 sst, 1220 bis 1280 sst, 1190 st, 1163 st, 1145 sst, 1113 st, 1103 sst, 1088 st, 980 sst, 895 m, 880 s, 843 st, 820 s, 750 m, 718 st, 635 s, 530 ss, 480 ss, 430 cm^{-1} ss. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.23$ (sept), $^6J(\text{H-F}) = 0.5$, $^2J(\text{H-Si}) = 3.5$ Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -73.58$ (m); -78.74 (s); -79.21 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.09$ (s); 120.78 (q), $^1J(\text{C-F}) = 290.3$ Hz; 119.24 (q), $^1J(\text{C-F}) = 289.1$ Hz; 118.57 (q), $^1J(\text{C-F}) = 289.1$ Hz; 103.19 (sept), $^2J(\text{C-F}) = 37.1$ Hz; 87.11 (sept), $^2J(\text{C-F}) = 33.2$ Hz; 82.73 (sept), $^2J(\text{C-F}) = 34.4$ Hz; 0.53 (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.92$.

N-Chlor-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin (**4**): Zu 4.75 g (11 mmol) **2** in einem Druckkolben kondensiert man bei -196°C 0.60 g (11 mmol) ClF . Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt noch 2 h. Destillation bei 9.2 kPa ergibt 3.5 g (80%) **4**, Sdp. 55°C. – IR: 1796 st, 1760 s, 1310 sst, 1250 sst, 1200 m, 1160 st, 1150 sst, 1118 st, 1050 s, 1040 s, 980 sst, 850 s, 765 s, 750 m, 735 st, 725 cm^{-1} st. – FI-MS: $m/z = 393$, M^+ . – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -73.7$ (m); -79.0 (m).

$\text{C}_7\text{ClF}_{12}\text{NO}_2$ (393.7) Ber. C 21.37 Cl 9.01 Gef. C 20.9 Cl 9.2

N,N-Dichlor-4-fluor-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-amin (**5**): Zu 3.80 g (9.0 mmol) **2** kondensiert man bei -196°C 0.97 g (18 mmol) ClF . Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt noch 2 h. Destillation bei 9.2 kPa ergibt 3.6 g (90%) **5**, Sdp. 59°C. – IR: 1270 sst, 1220 sst, 1190 st, 1150 sst, 1120 sst, 1080 st, 985 st, 960 st, 790 s, 740 st, 720 st, 690 cm^{-1} s. – FI-MS: $m/z = 363$ ($\text{M} - \text{NCl}_2$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -69.5$ (3 F, m); -70.4 (3 F, m); -78.8 (6 F, m); -89.4 (1 F, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 123.85$ (d), $^1J(\text{C-F}) = 300.6$ Hz; 119.76 (q), $J(\text{C-F}) = 288.1$ Hz; 118.52 (q), $J(\text{C-F}) = 291.2$ Hz; 103.28 (d von sept), $^2J(\text{C-F}) = 37.3$, $^3J(\text{C-F}) = 1.1$ Hz; 89.15 (d von sept), $^2J(\text{C-F}) = 33.7$, $^2J(\text{C-F}) = 31.2$ Hz.

N,N'-(Dichlorselenanylidin)bis[2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin] (**6**): Zu 1.04 g (6.3 mmol) SeOCl_2 und 5.69 g (13.2 mmol) **2** gibt man 5 ml CH_2Cl_2 und rührt 5 h unter Rückfluß. Der Kolben wird anschließend verschlossen und zur Kristallisation stehen gelassen. Durch Abkühlen auf -40°C und Filtrieren erhält man 3.7 g (69%) **6** als farblose luftempfindliche Kristalle, Schmp. 100–102°C. – MS: $m/z = 831$ ($\text{M} - \text{Cl}$, 17%), 796 ($\text{M} - 2\text{Cl}$, 52), 438 ($\text{SeNC}(\text{HFA})_2$, 100). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -72.45$ (m); -78.55 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.79$ (s); 118.99 (q), $^1J(\text{C-F}) = 290.0$ Hz; 120.24 (q), $^1J(\text{C-F}) = 289.6$ Hz; 104.16 (sept), $^2J(\text{C-F}) = 38.0$ Hz; 83.78 (sept), $^2J(\text{C-F}) = 35.3$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Se}$ (865.9) Ber. C 19.42 Gef. C 19.4

N-(Dibromboryl)-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin (**7**): Man löst 3.66 g (14.6 mmol) BBr_3 in 25 ml CH_2Cl_2 und läßt unter Rühren 6.00 g (13.9 mmol) **2** langsam zutropfen. Nach Abkühlen auf -40°C werden 6.6 g (90%) **7** als weißes Pulver abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus 20 ml heißem CH_2Cl_2 umkristallisiert; Schmp. 93–97°C. – MS: $m/z = 529$ (M^+ , 1.7%), 460 ($\text{M} - \text{CF}_3$, 3.6), 448 ($\text{M} - \text{Br}$, 5.2), 297 (65), 97 (CF_3CO , 54), 69 (CF_3 , 100). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -72.9$, -79.1 (breit). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$

137.9 (breit); 119.04 (q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 290.0$ Hz; 118.38 (q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 289.6$ Hz; 101.1 (breit); 80.1 (breit). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.6$.

$\text{C}_7\text{BBr}_2\text{F}_{12}\text{NO}_2$ (528.7) Ber. C 15.90 Gef. C 16.4

N,N',N''-Borylidintris[2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-imin] (**8**): Zu 1.50 g (6.0 mmol) BBR_3 in 10 ml CH_2Cl_2 werden langsam 8.40 g (19.5 mmol) **2**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , getropft. Man rührt noch 2 h unter Rückfluß, filtriert das Rohprodukt (5.6 g, 86%) bei Raumtemp. ab und kristallisiert aus 100 ml heißem CCl_4 um, Schmp. 66°C . — MS: $m/z = 1085$ (M^+ , 5.8%), 1066 ($\text{M} - \text{F}$, 3), 1016 ($\text{M} - \text{CF}_3$, 1.4), 727 ($\text{M} - \text{NC}(\text{HFA})_2$, 0.8), 297 (99), 290 (100), 97 (CF_3CO , 100), 69 (CF_3 , 100). — Für NMR-Messungen ist die Löslichkeit von **8** nicht ausreichend.

3,3,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,1-diphenyl-2,7-dioxa-4-aza-1 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]-hept-4-en (**9**): Man gibt 2.00 g (9.1 mmol) Ph_2PCl und 4.30 g (10.0 mmol) **2** zusammen und rührt im verschlossenen Kolben 10 h bei 80°C . Das als Nebenprodukt entstandene Me_3SiCl wird bei 1.3 Pa bei Raumtemp. abgezogen. Der Rückstand wird aus 5 ml Acetonitril in der Wärme umkristallisiert. Man erhält (zuletzt bei -20°C) 2.91 g (5.3 mmol) **9** als farblose Kristalle, Schmp. 113°C . — MS: $m/z = 543$ (M^+ , 3%), 524 ($\text{M} - \text{F}$, 2), 474 ($\text{M} - \text{CF}_3$, 25), 377 ($\text{M} - \text{HFA}$, 1), 201 (Ph_2PO , 100). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -73.0$ (d), $^4J(\text{P}-\text{F}) = 4.1$ Hz; -76.8 (d), $^4J(\text{P}-\text{F}) = 2.3$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 186.7$ (d), $^1J(\text{C}-\text{P}) = 111.0$ Hz; 133.9 (d), $J(\text{C}-\text{P}) = 12.8$ Hz; 133.3 (d), $J(\text{C}-\text{P}) = 3.8$ Hz; 129.5 (d), $^1J(\text{C}-\text{P}) = 137.0$ Hz; 129.4 (d), $J(\text{C}-\text{P}) = 15.5$ Hz; 121.0 (d von q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 287.5$, $^3J(\text{C}-\text{P}) = 8.6$ Hz; 120.3 (q), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 288.0$ Hz; 101.8 (okt), $^2J(\text{C}-\text{F}) = 32.1$, $^2J(\text{C}-\text{P}) = 32.1$ Hz; 80.6 (d von sept), $^2J(\text{C}-\text{F}) = 33.6$, $^2J(\text{C}-\text{P}) = 16.6$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3$ (m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}$ (543.25) Ber. C 42.00 H 1.86 Gef. C 43.4 H 1.9

¹⁾ E. Churchwell, A. G. Nash und C. M. Walmsley, *Astrophys. J.* **287**, 681 (1984).

²⁾ ^{2a)} M. R. Booth und S. G. Frankiss, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 859 (1970). — ^{2b)} J. A. Seckar und J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **15**, 501 (1976). — ^{2c)} D. E. J. Arnold, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris und B. J. Kimber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1349.

³⁾ ^{3a)} J. J. Mc Bride jr. und H. C. Beachell, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5247 (1952). — ^{3b)} I. Ojima, S.-I. Inabi und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 826. — ^{3c)} W. Lutz und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **112**, 2158 (1979). — ^{3d)} W. Y. Lam und D. D. Des Marteau, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4034 (1982).

⁴⁾ W. Lidy und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **106**, 587 (1973).

⁵⁾ W. J. Middleton, D. C. England und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32**, 948 (1967).

⁶⁾ H. W. Roesky, J. Lucas, K.-L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118**, 2396 (1985).

⁷⁾ H. W. Roesky und V. W. Pogatzki, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

[165/85]