

Received: December 28, 1983; accepted: March 30, 1984

SYNTHESIS AND REACTIONS OF FLUORINATED IMINIUM SALTS

H. HENLE, M. GEISEL und R. MEWS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Tammannstraße 4, D - 3400 Göttingen (B.R.D.)

SUMMARY

Different methods for the preparation of fluorinated iminium salts $RR^1C=NR^2R^3+MF_6^-$

($R=R^1=F$; $R^2=R^3=CH_3, C_2H_5$ $M=As, Sb$ 4a - c)

$R=H, R^1=F$; $R^2=R^3=CH_3$ $M=As, Sb$ 5a, b)

$R=R^1=CF_3$; $R^2=H, R^3=CH_3$ $M=Sb$ 12)

$R=R^1=CF_3$; $R^2=R^3=CH_3$ $M=As$ 14)

are reported, the spectroscopic properties (IR, NMR) of the cations of these salts are briefly discussed. By F^- -addition to these salts, e.g. to 16, perfluoroalkyl-bis(alkyl)-amines (e.g. $(CF_3)_2CFN(CH_3)_2$ 15) can be prepared; from the methylation of $CF_3N=CF_2$ bis(trifluoromethyl) methylamine $(CF_3)_2NCH_3$ (11) was obtained.

INHALTSÜBERSICHT

Es wird über verschiedene Synthesewege zu fluorinierten Iminiumsalzen $RR^1C=NR^2R^3+MF_6^-$ ($R=R^1=F, R^2=R^3=CH_3, C_2H_5$ $M=As, Sb, \underline{4a} - \underline{4c}$)

$R=H, R^1=F, R^2=R^3=CH_3$ $M=As, Sb, \underline{5a}, \underline{b}$)

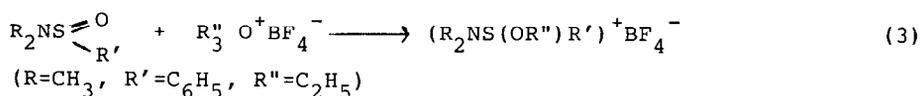
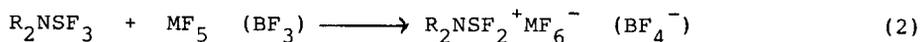
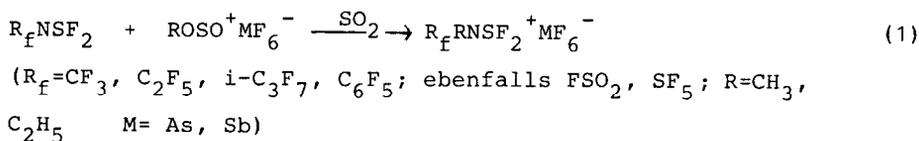
$R=R^1=CF_3, R^2=H, R^3=CH_3$ $M=Sb$ 12)

$R=R^1=CF_3, R^2=R^3=CH_3$ $M=As$ 14)

berichtet, die spektroskopischen Eigenschaften (IR, NMR) der Kationen dieser Salze werden kurz diskutiert. Durch F^- -Addition an die Salze (z.B. 14) sind Perfluoralkyl-dialkylamine (z.B. $(CF_3)_2CFN(CH_3)_2$ (15)) zugänglich; die Methylierung von $CF_3N=CF_2$ führt zu Bis(trifluor-methyl)methylamin $(CF_3)_2NCH_3$ (11).

EINLEITUNG

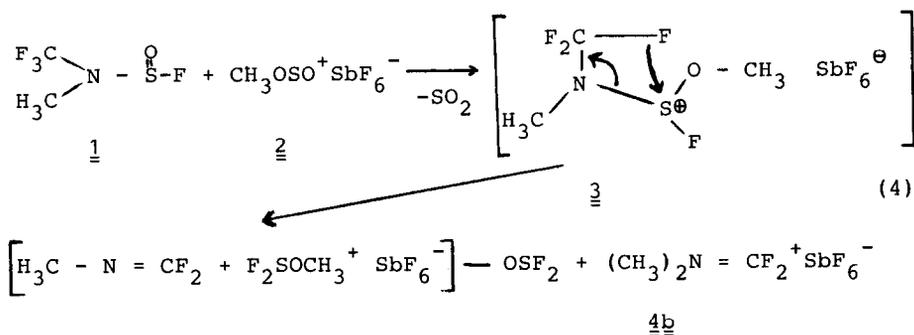
In den präparativen Möglichkeiten der SN-Dreifachbindung [1] findet man eine Reihe von Parallelen zu der Chemie der Nitrile [2], weitere Parallelen lassen sich auch in anderen analogen Mehrfachbindungssystemen aufzeigen. Diese Ähnlichkeiten sind beschränkt auf Synthesewege, auf Variation der Reaktivität, auf Beeinflussung der Stabilität der entsprechenden Produkte durch Substituenten; in der Stereochemie und in den Bindungsverhältnissen unterscheiden sich jedoch die Schwefelsysteme von analogen Kohlenstoffsystemen erheblich. In der nachfolgenden Arbeit werden Synthesen und Eigenschaften fluorinierter Iminiumsalze $RR^1C=NR^2R^3 \oplus MF_6^-$ beschrieben; mit der Chemie der Difluorschwefeliminiumsalze (Aminosulfoniumsalze) $RR^1N=SF_2^+ MF_6^-$ und Derivaten dieser Verbindungsklasse haben wir uns seit einiger Zeit beschäftigt [3], ihre Darstellung gelingt durch Alkylierung von N-Perfluoralkylschwefeldifluoridimididen [3c]



Einen weiteren Zugang zu dieser Substanzklasse bietet die Fluorid-Abstraktion z.B. aus Aminoschwefeltrifluoriden (Gl. (2)) [3a, b, 4]. Aus organosubstituierten N,N-Dialkylsulfinylamiden und Trialkyloxoniumfluorboraten entstehen quantitativ die entsprechenden S-Organo-S-alkoxi-iminiumsalze (Alkoxi-amino-sulfoniumsalze) [5], S-fluorierte Vertreter lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen die erwarteten Primärprodukte gehen Folgereaktionen ein (s.Gl.(4)).

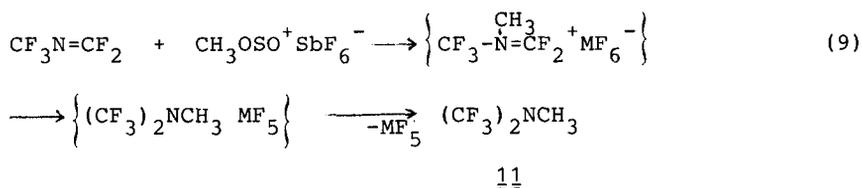
ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die Umsetzung von N-Trifluormethyl-N-Methyl-aminosulfinylfluorid 1 mit dem Methoxisulfinyl Salz 2 [6] analog Gl. (3) führt etwas überraschend zu dem Difluormethyleniminiumsalz 4b.



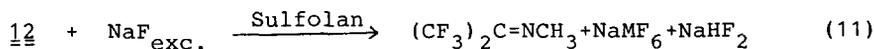
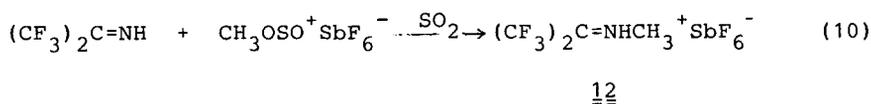
Als Primärprodukt ist auch hier die Bildung eines Alkoxi-amino-sulfoniumsalzes wie 3 denkbar, dessen Zerfall über weitere Zwischenstufen zu den stabilen Endprodukten OSF_2 und 4b führt. Die große Stabilität des farblosen Salzes 4b (Sm. 168°C) läßt erwarten, daß sich Difluormethyleniminiumsalze auch aus entsprechenden Trifluormethylaminen und Fluor-Lewis-Säuren analog Gl. (2) darstellen lassen.

Monofluormethyliminiumsalze 5 lassen sich auch mit Hilfe schwächerer Lewis-Säuren wie BF_3 [7] darstellen, sind jedoch zwei Difluormethylgruppen im Ausgangsamin vorhanden, erfolgt die Spaltung der CF-Bindung beträchtlich schwerer [8], die Salzbildung konnte durch spektroskopische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden [8]. Tris(trifluormethyl)amin liefert nicht das gewünschte perfluorierte Iminiumsalz 9, über verschiedene Zersetzungsstufen erfolgt die Bildung von 10 [9]. Die Reaktivität von Bis(trifluormethyl)alkylaminen sollte zwischen 6 und 8 liegen, Vertreter dieses Typs sind bisher jedoch nicht beschrieben. Einen einfachen Zugang zu dieser Verbindungsklasse scheint jedoch die Alkylierung von Pentafluorazapropen zu bieten:

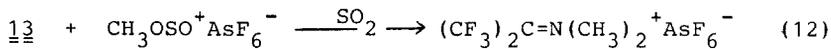
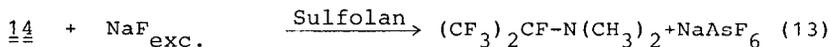


Aus der Umsetzung (9) läßt sich das Amin 11 in 38.5%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit, Sdp. $\sim 15^\circ\text{C}$ isolieren.

Als ein weiteres Beispiel für den präparativen Nutzen der Iminiumsalze [10] zur Darstellung fluorierter Imine und Amine sei die Reaktionssequenz angeführt, die sich aus der Alkylierung des Hexafluorisopropyliden-imins ergibt:



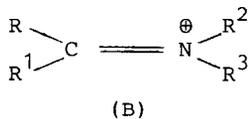
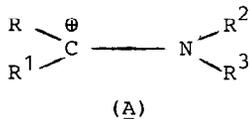
13

1415

Während das Imin 13 durch direkte Umsetzung von Hexafluoraceton mit Methylamin wesentlich einfacher zugänglich ist [11], wurde das Amin 15 unseres Wissens nach bisher nicht beschrieben.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Als Grenzstrukturen für die Kationen der Salze $\text{RR}^1\text{CNR}^2\text{R}^3 + \text{MF}_6^-$ können die beiden tautomeren Formen (A) und (B) angegeben werden



Durch systematische Variation der Liganden R sollte der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung variierbar, ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Aminocarbeniumsalzen (A) und den Iminiumsalzen (B) verifizierbar sein. Wie schon vielfach diskutiert, sind Iminiumkationen isoelektronisch zu den entsprechenden Ethenen, die Ähnlichkeit sollte umso größer sein, je stärker die unterschiedlichen Atome C und N einander angeglichen werden. Durch Einführung von Substituenten R^2 und R^3 mit starkem +I-Effekt sollte die Gruppenelektronegativität der R_2N -Gruppe herabgesetzt werden, elektronenziehende Reste R, R^1 sollten die Akzeptorfähigkeit des Kohlenstoffs stark erhöhen. Aufgrund dieses qualitativen Bildes wird für Difluormethyleniminiumsalze eine besonders starke

CN-Bindung erwartet. Wie unsere Versuche gezeigt haben, sind diese Salze - entgegen den aufgrund von Berechnungen geäußerten Erwartungen [12] - sehr stabil.

Als Maß für die Stärke der CN-Bindung kann die Lage der CN-Valenzschwingung angesehen werden (durch Kopplungseffekte, besonders in den Difluormethylensalzen, kann diese Frequenz auch nach höheren Wellenzahlen verschoben sein). In Tab. I sind die IR-Daten (und einige ^{13}C -NMR-Verschiebungen) von Methyleniminiumsalzen angegeben.

Tab. I Einige IR- und NMR-Daten von Methyleniminiumsalzen

		$\nu(\text{CN}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(>\text{C} = \text{N})$	$^1\text{J}(\text{F}-\text{C})$	Lit.
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CH}_2^+$	$\sim 1670 - 1680$	168		[13]
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CHF}^+\text{SbF}_6^-$	1730 vs/1695 w	162.36	326.2	
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CHF}^+\text{AsF}_6^-$	1730 vs/1695 m			
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CHF}^+\text{BF}_4^-$	1730 vs/1670 s			[7]
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CF}_2^+\text{SbF}_6^-$	1800	150.3	306.5	
$(\text{CH}_3)_2$	$\text{N} = \text{CF}_2^+\text{AsF}_6^-$	1800			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{N} = \text{CF}_2^+\text{SbF}_6^-$	1775			

Bei der successiven Substitution der Protonen der Methylengruppe durch Fluoratome wird die erwartete Verschiebung der CN-Valenzschwingung von $1670-1680 \text{ cm}^{-1}$ [13,14] über 1730 cm^{-1} ($>\text{N}=\text{CHF}^+$) nach $1775-1800 \text{ cm}^{-1}$ ($>\text{N}=\text{CF}_2^+$) beobachtet, entsprechend dem oben entwickelten Bild. Bemerkenswert ist, daß die Alkylierung kaum einen Einfluß auf $\nu(\text{CN})$ ausübt, sie wird in den entsprechenden Difluormethylenimininen $\text{RN}=\text{CF}_2$ ebenfalls bei etwa 1800 cm^{-1} gefunden [20].

Die Intensitäten der $\delta(\text{CN})$ der Trifluormethyl-derivate $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NR}^2$ R^3+ sind - wie auch häufig bei denen ihnen zugrunde liegenden Iminen $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{R}^2$ -extrem schwach und konnten nicht beobachtet werden. Von den stark fluoreszierenden Substanzen wurden keine brauchbaren Ra-Spektren erhalten.

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ für die Methylen-C-Atome in den Methyleniminiumsalzen werden im Bereich 150-170ppm gefunden [14], verglichen mit den ihnen zugrunde liegenden Iminen $\text{RR}^1\text{C}=\text{N}-\text{R}^2$ tritt kaum eine Änderung ein (z.B. $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ 156.40, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$ 145.06, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NHCH}_3^+$ 160.2ppm). Aus Tab. I geht hervor, daß mit Zunahme der Fluorsubstitution am Methylenkohlenstoff eine stärkere Abschirmung beobachtet wird, in Übereinstimmung mit den aus den IR-Spektren gezogenen Schlußfolgerungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangsverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{NCF}_3$ [15,16] $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCF}_3$ [15,16] $(\text{CH}_3)_2\text{NCHF}_2$ [17], $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ [18], $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ [19] und $\text{CF}_3\text{CH}_3\text{NSOF}$ [3d] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel SO_2 durch Aufbewahren über P_4O_{10} bei Raumtemperatur, Tetramethylensulfon durch zweimalige Destillation bei 0.1 Pa getrocknet. IR-Spektren: Perkin Elmer 325, ^1H , ^{19}F -NMR: Bruker 60E (in SO_2 , C_6F_6 bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ int. Stand, auf CFCl_3 bzw. TMS umgerechnet), ^{13}C NMR: Bruker AM 250 (TMS als Stand.), Massenspektren: Varian MAT CH5. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Methyleniminiumsalzen

Methode A: Alkylierung mit $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{MF}_6^-$

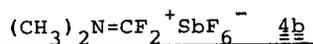
(Synthese der Verbindungen 4b, 12, 14)

SbF_5 wird im dynamischen Vakuum in eine zweischenkelige Glasbombe mit Teflonventilen, AsF_5 im statischen Vakuum in eine ein-schenkelige Glasbombe bei -196°C einkondensiert (10-30mmol). Anschließend werden bei dieser Temperatur ca. 10ml SO_2 als Lösungsmittel und ein leichter Überschuß an CH_3F hinzugegeben, etwa 2h auf -20 bis -10°C erwärmt. (zur Bildung von $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{MF}_6^-$). Nach dem Abkühlen auf -196°C wird der zu alkylierende Reaktionspartner hinzukondensiert, die Reaktionsmischung danach auf Raumtemperatur gebracht und bei dieser Temperatur einige Zeit gerührt. Nach dem Abblasen des Lösungsmittels und Entfernen flüchtiger Produkte im Ölpumpenvakuum verbleiben die gewünschten Salze in Ausbeuten von 95-100% als analysenreine Feststoffe.

Methode B: F^\ominus -Abstraktion mit Hilfe von Lewis-Säuren MF_5 (M=As, Sb)

In Glasbomben werden zu den entsprechenden Lewis-Säuren (10-30mmol) bei -196°C 10 - 20ml SO_2 als Solvens und ein geringer Überschuß des entsprechenden fluorierten Amins gegeben, langsam auf RT erwärmt, hierbei einige Zeit gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte verbleiben die entsprechenden Salze in nahezu quantitativer Ausbeute analysenrein als Rückstand.

NN-Dimethyl-Difluormethyleniminium Hexafluorantimonat



a) Aus $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NSOF}$ 1 und $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{SbF}_6^-$:

Nach Methode A wird aus 1.7g SbF_5 (7.8mmol) und 0.27g CH_3F (7.9mmol) in 7.8g SO_2 2 gebildet und mit 1.6g 1 (9.7mmol) 4d bei RT ge-

rührt. Nach Absaugen der flüchtigen Produkte verbleiben 2.5g 4a als schwachgelber Festkörper, Ausb. 96.6%.

b) Aus $(\text{CH}_3)_2\text{NCF}_3$ und SbF_5 :

Nach Methode B entstehen aus 5.0g SbF_5 (23mmol) und 2.9g $(\text{CH}_3)_2\text{NCF}_3$ (26mmol) 7.6 g 4a (quant.), Smp 168°C . IR(Kel-F/Nujol-Verreibung) cm^{-1} : 3150 sh, 3070 m, 2940 w, 2830 w, 1800 vs, 1755 sh, 1470 vs, 1420 s, 1285 m, 1255 vs, 1180 m, 1160 sh, 1140 s, 1080 vs, 1055 s, 1030 m, 990 vw, 900 vw, 800 m, 755 s, 650 vs, 570 s, 540 s, 505 w, 450 m. NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF}_2)$ -35.8ppm (sept.) $^4\text{J}(\text{H-F})$ 2.65Hz (cis- und trans-Kopplungen sind identisch) ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 3.6ppm (tr.); ^{13}C : $\delta(\text{CH}_3)$ 39.81 (s); $\delta(>\text{C}=\text{O})$ 150.3ppm $^1\text{J}(\text{F-C})$ 306.5 Hz. Analyse: $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_8\text{NSb}$ (329.83) Ber.: C 10.92, H 1.83, F 46.08; Gef.: C 10.57, H 1.84, F 44.9

N,N-Dimethyl-Difluormethyleniminium Hexafluorarsenat $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CF}_2^+\text{AsF}_6^-$ 4a

Nach Methode B entstehen aus 11.6g AsF_5 (68mmol) und 7.7g $(\text{CH}_3)_2\text{NCF}_3$ (68mmol) 19.3g 4b (quant.) Smp. 152°C . IR(Kel-F-Nujol) 3070 w, 2920 vw, 2830 vw, 1800 vs, 1760 sh, 1470 vs, 1450 vs, 1410 m, 1260 vs, 1160 m, 1080 vs, 1060 sw, 1030 m, 820 sh, 800 m, 760 s, 700 vs, 600 sh, 570 s, 545 s, 510 w, 455 cm^{-1} . NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF}_2)$ -36.0 (sept.) $^4\text{J}(\text{H-F})$ 2.6 Hz ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 3.71 (tr.) Analyse: $\text{AsC}_3\text{H}_6\text{F}_8\text{N}$ (283.0) Ber.: C 12.73, H 2.14, F 53.71; Gef.: C 12.81, H 2.18, F 53.3

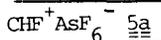
NN-Diethyl-Difluormethyleniminium Hexafluorarsenat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}=\text{CF}_2^+\text{AsF}_6^-$ 4c

Aus 6.6g (39mmol) AsF_5 und 5.9g (42mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCF}_3$ entstehen nach B 12.1g 4c (quant.) Smp. 131°C . IR (Kel-F/Nujol): 3100 sh,

3050 w, 3010 s, 2960 m, 2900 w, 2840 w, 2760 vw, 1775 vs, 1710 sh,
1480 s, 1450 vs, 1400 s, 1325 s, 1265 w, 1235 w, 1195 s, 1175 m,
1110 s, 1100 m, 1055 vs, 975 vs, 950 w, 800 m, 700 vs, 605 vw,
570 w, 560 cm^{-1} m.

NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF}_2)$ -37.0ppm (quint. v. sept.) $^4\text{J}(\text{H-F})$ 2.0 Hz
 $^5\text{J}(\text{H-F})$ 0.9 Hz $\delta(\text{AsF}_6)$ -64 ppm (quart) $\text{J}(\text{As-F})$ 930 Hz
 ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 1.48 (tr.v.tr.) $\delta(\text{CH}_2)$ 3.93ppm (tr.v.quart.) $\text{J}(\text{H-H})$ 7.5 Hz
Analyse: $\text{AsC}_5\text{H}_{10}\text{F}_8\text{N}$ (311.05) Ber.: C 19.31, H 3.24 F 48.86 ;
Gef.: C 19.5, H 3.32, F 48.8

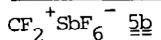
N,N-Dimethyl-Fluormethyleniminium Hexafluorarsenat $(\text{CH}_3)_2\text{N}^=$



Nach B entstehen aus 14.1g AsF_5 (83mmol) und 7.5g $(\text{CH}_3)_2\text{NCHF}_2$
(79mmol) 20.9g 5a (quant.) Smp. 160°C . IR (Kel-F/Nujol): 3140 m,
3080 s, 3000 vw, 2870 vw, 1730 vs, 1695m, 1470 sh, 1450 s, 1420 m, 1410 m,
1385 m, 1320 vs, 1260 vs, 1225 sh, 1145 m, 1050 s, 960 w, 700 vs,
645 vw, 615 m, 445 cm^{-1} s.

NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF})$ -34.55ppm (d.v.quart.v.quart.) $^2\text{J}(\text{H-F})$ 81.25 Hz
 ^1H : $\delta(\text{C}_\text{A}\text{H}_3)$ 3.66ppm (d.v.d) $^4\text{J}(\text{H-H})$ 1.2 Hz $^4\text{J}(\text{H-F})$ 4.0 Hz;
 $\delta(\text{C}_\text{B}\text{H}_3)$ 3.55ppm $^4\text{J}(\text{H-H})$ 1.4 Hz, $^4\text{J}(\text{H-F})$ 3.6 Hz; $\delta(\text{CH})$ 7.97ppm
(d.v.quart. v. quart.) ^{13}C : $\delta(\text{C}_\text{A}\text{H}_3)$ 41.44ppm $^3\text{J}(\text{C-F})$ 2.95 Hz
 $\delta(\text{C}_\text{B}\text{H}_3)$ 37.82ppm $^3\text{J}(\text{C-F})$ 4.2 Hz $\delta(=\text{C} <)$ 161.42ppm $^1\text{J}(\text{C-F})$ 326.4 Hz
Analyse: $\text{AsC}_3\text{H}_7\text{F}_7\text{N}$ (265.01) Ber.: C 13.60, H 2.66, N 5.29, F 50.18;
Gef.: C 14.05, H 2.71, N 5.29, F 48.9.

N,N-Dimethyl-Fluormethyleniminium-Hexafluorantimonat $(\text{CH}_3)_2\text{N}^=$



Aus 3.3g (15mmol) SbF_5 und 1.7g (18mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHF}_2$ entstehen
innerhalb von 3h bei RT 4.67g 5b (quant.), Smp. 227°C .

IR: 3140 m, 3070 w, 2990 w, 2870 vw, 1730 vs, 1585 m, 1470 sh, 1450 s, 1410 w, 1385 m, 1370 vs, 1260 vs, 1230 sh, 1135 m, 1050 s, 960 m, 930 m, 880 m, 730 sh, 660 vs, 610 s, 570 sh, 440 cm^{-1} vs.

NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF})$ -34.34ppm (d.v.quart.v.quart.) $^2\text{J}(\text{H-F})$ 81.25 Hz.

^1H : $\delta(\text{C}_\text{A}\text{H}_3)$ 3.66ppm (d.v.d.), $^4\text{J}(\text{H-H})$ 1.2 Hz, $^4\text{J}(\text{H-F})$ 4.0 Hz;

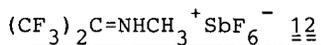
$\delta(\text{C}_\text{B}\text{H}_3)$ 3.55ppm, $^4\text{J}(\text{H-H})$ 1.4 Hz $^4\text{J}(\text{H-F})$ 3.6 Hz; $\delta(\text{CH})$ 7.96ppm (d.v.quart.v.quart.)

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_7\text{NSb}$ (311.84) Ber.: C 11.56, H 2.26, F 42.65;

Gef.: C 11.73, H 2.43, F 41.1

Methyl-Bis(Trifluormethyl)-Amin $\text{CH}_3\text{N}(\text{CF}_3)_2$ 11

11.8g (54mmol) SbF_5 , 2.0g (59mmol) CH_3F und 7.6g (57mmol) $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ werden langsam von -40°C auf RT gebracht, bei dieser Temperatur 2h gerührt, auf 0°C abgekühlt, Lösungsmittel und flüchtige Produkte im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es verbleibt ein farbloser Feststoff (20.5g), entsprechend einem Verhältnis $\text{CF}_3\text{NCF}_2:\text{SbF}_5:\text{CH}_3\text{F}=1:1:1$. Beim Erwärmen auf Rt tritt Zersetzung ein, als flüchtiges Produkt wird 11 abgespalten (3.5g), 38.5% Ausb. ber. auf SbF_5 , Sdp. $\sim 15^\circ\text{C}$. IR(Gas): 3050sh, 3025 w, 2975 m, 2880 w, 1845 m, 1762 w, 1487 s, 1450 w, 1410 sh, 1340 vs, 1290 sh, 1245 s, 1180 vs, 1140 vs, 1100 vs, 1020 w, 995 w, 922 s, 695 s, 670 sh, 625 m, 545 vw, 485 w, 460 cm^{-1} w. Massen-Spektrum (m/e Bruchstücke (rel. Int.) 167 M^+ (46,6), 166 M-H^+ (26,7), 148 M-F^+ (96,9), 114 CF_3NCF^+ (7,6), 96 CF_3NCH^+ (23,7), 85 CF_3NH_2^+ (6,1), 78 $\text{CF}_2\text{NCH}_2^+$ (90,8), 76 CFNCF^+ (11,4), 69 CF_3^+ (100), NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF}_3)$ -61.18 ppm (breit) ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 2.86ppm (sept.) ^4J 1.3 Hz; ^{13}C : $\delta(\text{CF}_3)$ 120.91 ppm (quart.) $^1\text{J}(\text{F-C})$ 261.8 Hz, $\delta(\text{CH}_3)$ 29.62 ppm (sept.) $^3\text{J}(\text{F-C})$ 2.3 Hz

N-Methyl-Bis(Trifluormethyl)methyleniminium Hexafluorantimonat

Nach A entstehen aus 7.0g (32mmol) SbF_5 , 1.2g (35mmol) CH_3F und 5.7g (34mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ in 10ml SO_2 13.3g 12 (quant)

IR: 3230 m, 3080 vs, 2960 s, 2820 sh, 1570 vw, 1495 vs, 1480 sh, 1400 m, 1370 w, 1280 m, 1265 m, 1230 vs, 1160 vs, 1080 vs, 1000 s, 950 m, 800 m, 780 m, 725 s, 660 vs, 645 sh, 620 sh, 560 vw, 540 vw, 500 m, 455 cm^{-1} s. NMR: ^{19}F : $\delta(\text{C}_\text{A}\text{F}_3)$ -62.01ppm (quart.v.quart.), $J(\text{CF}_3-\text{CF}_3)$ 6.7 Hz, $J(\text{CF}_3-\text{CH}_3)$ 1.9 Hz; $\delta(\text{C}_\text{B}\text{F}_3)$ -67.70ppm (quart.v.quart) $J(\text{CF}_3-\text{CH}_3)$ 1.3 Hz. ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 4.24ppm (quart.v.quart) $\delta(\text{NH})$ 12.74ppm. ^{13}C : $\delta(>\text{C}=\text{N})$ 160.2ppm (sept.?) $^2J(\text{F}-\text{C})$ 41.5 Hz; $\delta(\text{C}_\text{B}\text{F}_3)$ 114.76ppm (quart.v.quart) $^1J(\text{F}-\text{C})$ 282.7 Hz $^3J(\text{F}-\text{C})$ 1.2 Hz; $\delta(\text{C}_\text{A}\text{F}_3)$ 114.59ppm (quart.) $^1J(\text{F}-\text{C})$ 284.16 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$ 40.25ppm (quart.) $^4J(\text{F}-\text{C})$ 2.8 Hz. (Als Vergleich ^{13}C -NMR von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$: $\delta(>\text{C}=\text{N})$ 156.40ppm (quart.v.quart.), $^2J(\text{F}-\text{C})$ 36.61, 38.0 Hz; $\delta(\text{C}_\text{A}\text{F}_3)$ 118.31ppm (quart.), $^1J(\text{F}-\text{C})$ 277.5 Hz $\delta(\text{C}_\text{B}\text{F}_3)$ 116.34ppm (quart.v. quart.), $^1J(\text{F}-\text{C})$ 279.9, $^3J(\text{F}-\text{C})$ 0.35 Hz.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_{12}\text{NSb}$ (415,82) Ber.: C 11.55, H 0.97, F 54.83;

Gef.: C 11.52, H 1.08, F 54.6.

NN-Dimethyl-Bis(Trifluormethyl)methyleniminium Hexafluorarsenat 14

Nach Methode A wurden aus 2.40g CH_3F (70.5 mmol), 11.39g AsF_5 (67.0mmol) und 12.0g 13 (67.0mmol) in 20 ml SO_2 (Reaktionszeit 1/2h bei Raumtemperatur) 23.7g 14 (92.3% Ausbeute) erhalten, Smp. 208°C. IR: 3105 w, 3050 m, 2970 w, 1470 m, 1435 w, 1405 w, 1375 w, 1335 s, 1295 s, 1200 sh, 1175 vs, 1030 m, 945 w, 760 vw, 722 vw, 700 cm^{-1} vs. NMR ^{19}F : $\delta(\text{CF}_3)$ -61.73ppm (sept.) $^5J(\text{H}-\text{F})$ 1.8 Hz. ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 4.15ppm (sept.). ^{13}C : $\delta(=\text{C}<)$ nicht beobachtet $\delta(\text{CF}_3)$ 115.4ppm $^1J(\text{F}-\text{C})$ 284.6 Hz $\delta(\text{CH}_3)$ 53.18ppm $J(\text{CF}_3-\text{C})$ 2.8 Hz

Analyse: $\text{AsC}_5\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}$ (383.02) Ber.: C 15.68, H 1.58; Gef.: C 15.54, H 1.56

Dimethyl-Heptafluorisopropylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NCF}(\text{CF}_3)_2$ 17

Aus 15.6g 14 (39.2mmol) und 22g NaF (52.4mmol) entstehen in 30ml Tetramethylsulfon bei 70°C 7.90g 17 (89.8% Ausbeute). Das Produkt wird während der Reaktion im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es enthält geringe Mengen 13, die sich gaschromatographisch (Säule SE 30, 20% 2m) abtrennen lassen, 17 ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 66°C. IR (liqu.): 3040 w, 2980 w, 2920 w, 2880 w, 2830 vw, 1495 sh, 1470 w, 1345 vw, 1315 w, 1280 s, 1240 vs, 1215 s, 1190 vw, 1170 m, 1110 m, 1080 m, 971 s, 918 vw, 755 vw, 722 m, 630 vw, 540 cm^{-1} vw. NMR: ^{19}F : $\delta(\text{CF}_3)$ -74.05ppm (dubl. v. sept.), $^3\text{J}(\text{F-F})$ 5.2 Hz, $^5\text{J}(\text{A-F})$ 1.35 Hz; $\delta(\text{CF})$ -150.0 ppm (br) ^1H : $\delta(\text{CH}_3)$ 2.63 ppm (dubl. v. sept.), $^4\text{J}(\text{F-H})$ 3.4 Hz. ^{13}C : $\delta(\text{CH}_3)$ 38.1 (dubl. v. sept.) $^3\text{J}(\text{F-C})$ 3.4 Hz, $^4\text{J}(\text{F-C})$ 2.0 Hz; $\delta(\text{CF})$ 99.4 ppm (dubl. v. sept.) $^1\text{J}(\text{F-C})$ 214.7 Hz, $^2\text{J}(\text{C-F})$ 32.6 Hz; $\delta(\text{CF}_3)$ (dubl. v. sept.) 121.35Hz $^1\text{J}(\text{F-C})$ 292.7 Hz, $^2\text{J}(\text{F-C})$ 36.2 Hz. Massenspektrum: 213 M^+ (16%), 144 $(\text{M-CF}_3)^+$ (100%). Analyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_7\text{N}$ (213.10) Ber.: C 28.18 H 2.84 F 62.41 N 6.57; Gef.: C 28.32 H 2.92 N 6.50.

DANKSAGUNG

Wir danken dem Land Niedersachsen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURNACHWEIS

- 1 O. Glemser und R. Mews Angew.Chem. 92, 904 (1980)
Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 19, 883 (1980)
- 2 A. Waterfeld und R. Mews J.C.S. Chem.Comm. 1982, 839
- 3a R. Mews Adv.Inorg.Chem. Radiochem. 19, 185 (1976)

- 3b R. Mews und H. Henle J.Fluor.Chem. 14, 495 (1979)
- 3c H. Henle und R. Mews Chem.Ber. 115, 2935 (1982)
- 3d H. Henle und R. Mews Chem.Ber. 115, 3547 (1982)
- 4 A.H. Cowley, D.J. Pagel, M.L. Walker J.Amer.Chem.Soc. 100, 7065 (1978)
- 5 H.U. Wagner und A. Judelbaum Angew.Chem. 90, 487 (1978);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 17, 460 (1978)
- 6a P.E. Peterson, R. Brockington und D.W. Vidrine J.Amer.Chem.Soc. 98, 2660 (1976)
- 6b G.A. Olah, D.J. Donovan und H.C. Lin J.Amer.Chem.Soc. 98, 2661 (1976)
- 6c R.J. Gillespie, F.G. Riddell, D.R. Slim J.Amer.Chem.Soc. 98, 8069 (1976)
- 7 Z. Arnold Collect. Czechoslov.Chem.Comm. 28, 2047 (1963)
- 8 E. Allenstein, G. Schrempf Z.anorg.allg.Chem. 474, 7 (1981)
- 9 H. Bürger, R. Köplin, G. Pawelke, C. Krüger J.Fluor Chem. 22, 175 (1983)
- 10 Die Chemie der Iminiums Salze ist eingehend diskutiert worden in: Iminium Salts in Organic Chemistry (H. Böhme, H.G.Viehe (eds.)) aus der Reihe Adv. in Org.Chem.: Methods and Results (E.C.Taylor, ed.) Vol. 9, Part 1 and 2 (J. Wiley, New York 1976)
- 11 W.J Middleton, C.G. Krespan J.Org.Chem. 30, 1398 (1965)
- 12 P.A Kollman in ref.[9], p.1ff
- 13 F. Knoll und U. Krumm Chem.Ber. 104, 31 (1971)
- 14 E. Merényi in ref.[9], p.23 ff.
- 15 R.J. Harder und W.C. Smith J.Amer.Chem.Soc. 83, 3422 (1961)
- 16 W. Dmowski und M. Kaminski J.Fluor.Chem. 23, 207 (1983)
- 17 F.S. Fawcett, C.W. Tullock, D.D. Coffman J.Amer.Chem.Soc. 84, 4275 (1962)

- 18 E. Klauke, H. Holtschmidt, K. Findeisen (Farbenfabrik Bayer AG) Ger. Offen 2101 107 (1971/72) C.A. 77, 125 952 (1972)
- 19 W.J. Middleton, C.G. Krespan J.Org.Chem. 30, 1398 (1965)
- 20 Gmelin Perfluoro halogeno organo-compounds of Main Group Elements, Part 9, p. 136 ff. (Springer 1981)