

Received: February 3, 1984; accepted: April 25, 1984

SYNTHESE UND STRUKTUR VON 2,2-BIS(TRIFLUORMETHYL)4-DIMETHYL-AMINO-1,3-DIAZOLON

J.W. BATS

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität,
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)

K. KELLER, A. THIEL und H.W. ROESKY

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstr. 4,
D-3400 Göttingen (B.R.D.)

Zur Erinnerung an Herrn Professor J. Slivnik

SUMMARY

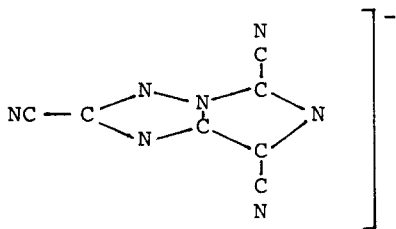
Cyanogen, O-(trimethylsilyl)hexafluoracetone cyanhydrin and dimethylformamide react to yield a five-membered heterocycle of composition $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_3\text{N}_2\text{H}(\text{O})(\text{CF}_3)_2$. The composition and the molecular structure were determined on the basis of mass spectra and a single-crystal X-ray analysis. The compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with $a = 9.469(1)$, $b = 11.540(2)$, $c = 10.205(4)$ Å, $\beta = 106.02(2)^\circ$. The final $R_w(F)$ is 0.047 for 1168 observed reflections.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicyan, O-(Trimethylsilyl)hexafluoraceton-cyanhydrin und Dimethylformamid reagieren zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_3\text{N}_2\text{H}(\text{O})(\text{CF}_3)_2$. Die Zusammensetzung und der molekulare Aufbau wurden durch massenspektroskopische Untersuchungen und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 9.469(1)$, $b = 11.540(2)$, $c = 10.205(4)$ Å, $\beta = 106.02(2)^\circ$. Die Verfeinerung ergab $R_w(F) = 0.047$ für 1168 beobachtete Reflexe.

EINLEITUNG

Dicyan reagiert mit KCN im Molverhältnis 3:1 zum $K^+C_7N_7^-$ [1].



Die bicyclische Struktur konnte anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden [2].

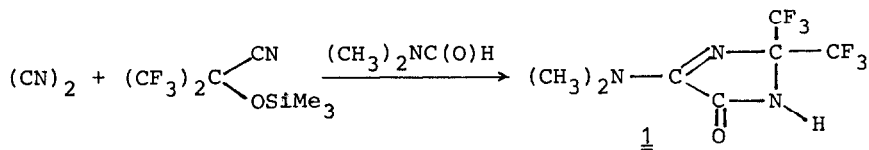
Dicyan und Schwefel lassen sich in Gegenwart von Dimethylformamid zum 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril umsetzen [3] :



Beide Reaktionen haben gemeinsam, daß nur eine Nitrilgruppe des Dicyans reagiert, obwohl einmal das ionogen aufgebaute KCN und zum anderen elementarer Schwefel eingesetzt wurden.

ERGEBNISSE

Es stellte sich die Frage, ob Dicyan auch mit einem kovalenten Nitril reagiert. Dazu haben wir O-(Trimethylsilyl)hexafluoraceton-cyanhydrin [4] mit Dicyan in Gegenwart von Dimethylformamid bei 125 - 130° C umgesetzt. Aus dem schwarzen Reaktionsprodukt läßt sich ein weißer kristalliner Feststoff 1 durch Sublimation gewinnen.



1 schmilzt bei 126° C.

Das IR-Spektrum von 1 zeigt die Banden für die funktionellen Gruppen -NH bei 3150 cm^{-1} (aufgespalten), C=O bei 1740 cm^{-1} und C=N bei 1640 cm^{-1} . Im FI-Massenspektrum findet man das Molekülion bei m/z 263; im EI-Massenspektrum tritt es mit 78 % rel. Intensität auf, während M^+-CF_3 mit 100 % beobachtet wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen bei 3,13 und 3,43 ppm die beiden Singulets der N-Methylgruppen. Bei 8,6 ppm tritt das breite, wenig intensive Signal des NH-Protons auf. Die Integration liefert ein Intensitätsverhältnis von 3:3:1 in der angegebenen Reihenfolge.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten sechs Signale auf, die wir wie folgt zuordnen: das Singulett des C=O-Kohlenstoffs erscheint bei 164 ppm; das Singulett des N=C-Kohlenstoffs bei 159,5 ppm; die beiden äquivalenten F_3C -Gruppen zeigen ein Quartett bei 121,7 ppm mit der Kopplungskonstante $J_{C-F} = -285\text{ Hz}$. Das Septett des C-Atoms, welches die beiden CF_3 -Gruppen trägt, liegt bei 79 ppm mit $J_{C-F} = 37\text{ Hz}$ und die beiden N-Methylgruppen bei 40 und 36,2 ppm.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum hat ein Singulett bei -78 ppm. Demzufolge sollte der Heterozyklus planar gebaut sein.

Röntgenstrukturanalyse

Ein farbloser transparenter Kristall mit den Abmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.35\text{ mm}$ wurde verwendet. 1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 9.469(1)$, $b = 11.540(2)$, $c = 10.205(4)\text{ \AA}$, $\beta = 106.02(2)^\circ$. 2708 Reflexe, davon 1341 unabhängige, wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer mit $AgK\alpha$ -Strahlung bis zu einem Grenzwinkel $2\theta = 35^\circ$ vermessen. Die Mittelung äquivalenter Reflexe ergab einen Datensatz von 1168 Reflexe mit $I > 0.5\sigma(I)$, die die Grundlage für die Lösung und Verfeinerung der Struktur bildeten. Die Gewichte der Einzelbeobachtungen berechneten sich nach der Beziehung

$$w(F) = 1/[\sigma^2(F) + (0.015F)^2].$$

Die Struktur wurde mit MULTAN 82 [5] gelöst. Eine Differenzsynthese ergab die Wasserstoffatome an N(2) und C(7), aber nicht die an C(6). Dies ist auf eine Fehlordnung dieser Gruppe zurückzuführen. Die vier Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung

einbezogen, wobei aber lediglich die Position des Wasserstoffs an N(2) variiert wurde. Die Kleinst-Quadraten-Verfeinerung auf F konvergierte bei $R(F) = 0.058$ und $R_w(F) = 0.047$. Der maximale Wert von Δ/σ betrug 0.1. Die Rechnungen erfolgten mit dem SPD-Programm-System [6]. Tabelle 1 gibt die Ortskoordinaten der Atome, Tabelle 2 die Bindungsabstände und Winkel im Molekül*.

TABELLE 1

Parameter der Atomlagen

Atom	x	y	z
F(1)	0.2728(2)	0.1605(3)	0.4901(2)
F(2)	0.1846(2)	0.0630(2)	0.6257(2)
F(3)	0.3684(3)	-0.0010(2)	0.5666(2)
F(4)	0.2320(2)	0.2360(2)	0.8110(2)
F(5)	0.4428(2)	0.3147(2)	0.8670(2)
F(6)	0.3034(3)	0.3389(2)	0.6669(2)
O	0.6752(2)	-0.0026(2)	0.9601(2)
N(1)	0.5456(2)	0.1860(2)	0.6837(2)
N(2)	0.4582(2)	0.0748(2)	0.8325(2)
N(3)	0.7933(2)	0.1412(2)	0.7632(2)
C(1)	0.4146(3)	0.1542(3)	0.7203(3)
C(2)	0.6039(3)	0.0580(3)	0.8669(3)
C(3)	0.6541(3)	0.1314(3)	0.7653(3)
C(4)	0.3077(4)	0.0940(4)	0.5993(4)
C(5)	0.3474(3)	0.2629(4)	0.7655(3)
C(6)	0.8268(4)	0.2223(4)	0.6700(4)
C(7)	0.9148(4)	0.0813(4)	0.8549(4)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, B.R.D., unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50688, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

TABELLE 2

Bindungsabstände (Å) und Winkel (°)

N(1) - C(1)	1.438(3)	C(1) - C(4)	1.530(4)
N(1) - C(3)	1.294(3)	C(1) - C(5)	1.534(4)
N(2) - C(1)	1.436(3)	C(2) - C(3)	1.513(3)
N(2) - C(2)	1.341(3)	C(4) - F(1)	1.318(4)
N(2) - H(1)	0.86(2)	C(4) - F(2)	1.316(3)
N(3) - C(3)	1.329(3)	C(4) - F(3)	1.323(4)
N(3) - C(6)	1.431(3)	C(5) - F(4)	1.337(3)
N(3) - C(7)	1.443(4)	C(5) - F(5)	1.316(4)
O - C(2)	1.223(3)	C(5) - F(6)	1.313(3)
C(1) - N(1) - C(3)	107.2(2)	N(1) - C(3) - C(2)	111.8(2)
C(1) - N(2) - C(2)	110.5(2)	N(3) - C(3) - C(2)	124.0(2)
C(3) - N(3) - C(6)	118.0(2)	F(1) - C(4) - F(2)	107.5(3)
C(3) - N(3) - C(7)	124.4(2)	F(1) - C(4) - F(3)	107.1(3)
C(6) - N(3) - C(7)	117.5(2)	F(1) - C(4) - C(1)	112.0(3)
N(1) - C(1) - N(2)	107.0(2)	F(2) - C(4) - F(3)	107.3(3)
N(1) - C(1) - C(4)	109.4(2)	F(2) - C(4) - C(1)	112.6(3)
N(1) - C(1) - C(5)	109.1(2)	F(3) - C(4) - C(1)	110.1(3)
N(2) - C(1) - C(4)	109.5(3)	F(4) - C(5) - F(5)	106.3(3)
N(2) - C(1) - C(5)	109.5(2)	F(4) - C(5) - F(6)	107.7(3)
C(4) - C(1) - C(5)	112.2(3)	F(4) - C(5) - C(1)	111.2(3)
O - C(2) - N(2)	126.5(2)	F(5) - C(5) - F(6)	107.7(3)
O - C(2) - C(3)	130.0(2)	F(5) - C(5) - C(1)	110.9(2)
N(2) - C(2) - C(3)	103.5(2)	F(6) - C(5) - C(1)	112.7(3)
N(1) - C(3) - N(3)	124.2(2)		

Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Ansicht des Moleküls. Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die Dimethylamino-Gruppe bildet einen Winkel von 3° mit dem Diazolring. Die Moleküle kristallisieren als zentrosymmetrische Dimere verbunden durch N-H...O Wasserstoffbrücken (Abstand N(2)...O: 2.871(3) Å).

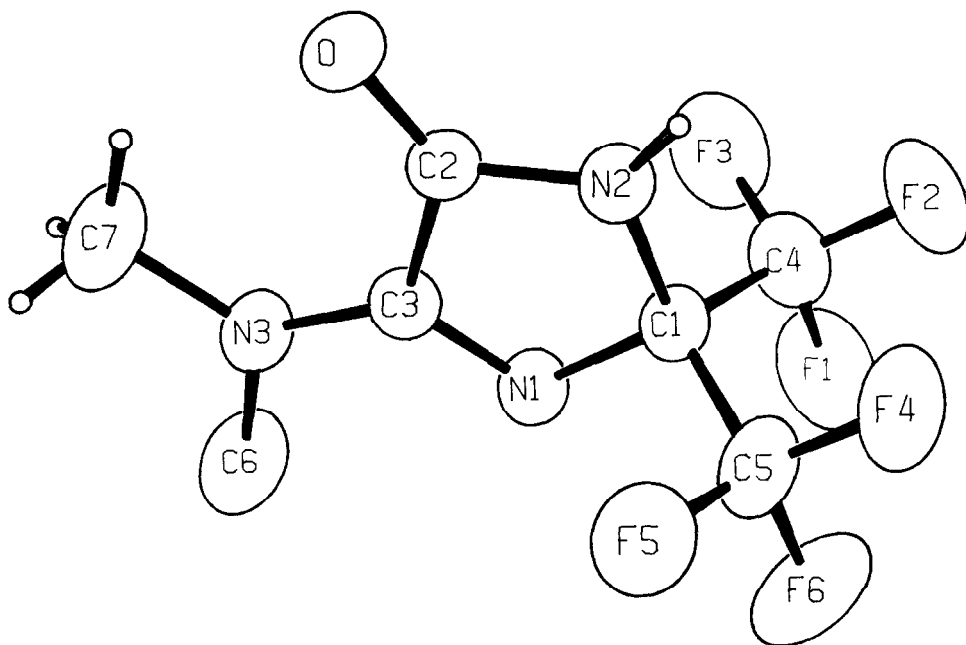


Abb. 1 . Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur

Der N(1) - C(3) - Abstand entspricht einer Doppelbindung. Die N(2)-C(2) und N(3)-C(3)-Bindungen sind wesentlich kürzer als Einzelbindungen, was auf Resonanz mit benachbarten π -Systemen zurückzuführen ist. Das Molekül weist große Ähnlichkeit mit 4-Amino-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-3-imidazolin [7] auf, das anstelle der C=O Gruppe eine zweite C-(CF₃)₂ Gruppe enthält.

EXPERIMENTELLES

IR-Spektrum (als Nujol-Verreibung) : Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. - ¹H-NMR: Bruker WP 805Y (interner Standard TMS). ¹³C-NMR : Bruker AM 250 (interner Standard TMS). ¹⁹F-NMR: Bruker WP 805Y (interner Standard CFCl₃). Massenspektren: Varian CH5. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

In einem Monelzylinder werden 16 g (60,8 mmol) O-(Trimethylsilyl)-hexafluoraceton-cyanhydrin und 50 g DMF sowie 30 mg Cu-Pulver als Katalysator vorgelegt. Dazu werden 20 g (384 mmol) $(\text{CN})_2$ kondensiert und anschließend 5 h auf 125 - 130° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile abgesaugt und 1 durch Sublimation bei 65° C/O, 1 Torr aus dem Rückstand erhalten. Das weiße kristalline Produkt läßt sich aus CHCl_3 umkristallisieren. Schmelzpunkt 126° C.

IR : 3200 m, 3100 w, 1740 vs, 1640 s, 1300 vs, 1230 vs, 1200 vs, 1180 s, 1140 m, 1080 s, 970 s, 960 m, 870 w, 720 m cm^{-1} . -

MS (70 ev). m/z = 263 (78 % M), 244 (21, M-F), 194 (100, M-CF₃) und weitere Bruchstücke, MS(FI) : m/z = 263 (M).

¹H-NMR (CDCl_3) : δ = 8,6 (s), 3,43 (s), 3,13 (s), Integration 1:3:3. - ¹³C-NMR (CDCl_3) : δ = 164 (s), 159,5 (s), 121,7 (Qu), 79 (sept), 40 (s), 36,2 (s). $J_{\text{C-F}}$ = 285 Hz. - ¹⁹F-NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) : -78 (s).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$ (263)	Ber.	C 31,93	H 2,66	N 15,97
	Gef.	C 32,1	H 2,8	N 16,0

DANKSAGUNG

Wir danken die Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Lotto in Niedersachsen für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 O.W. Webster, U.S. Pat. 3,093,653 (1963); Chem. Abstr., 59, (1963) 11,507.
- 2 G.M. Sheldrick und M. Noltemeyer, Privatmitteilung
- 3 H.W. Roesky, K. Keller und J.W. Bats, Angew. Chem. 95 (1983) 904.
- 4 W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106 (1973) 587.
- 5 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq and M.M. Woolfson, MULTAN 82, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, University of York, England, 1982.
- 6 SDP: Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, 1982.
- 7 L.J. Guggenberger, Acta Cryst. B29 (1973) 2110.