

Received: November 13, 1987; accepted: April 28, 1988

UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSVERHALTEN EINES TRIFLUORMETHYLIERTEN  
FORMAMIDINS

HANSJÖRG GRÜTZMACHER, HERBERT W. ROESKY<sup>\*</sup>, MATHIAS NOLTEMEYER,  
NAYLA KEWELOH und GEORGE M. SHELDRIK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (FRG)

SUMMARY

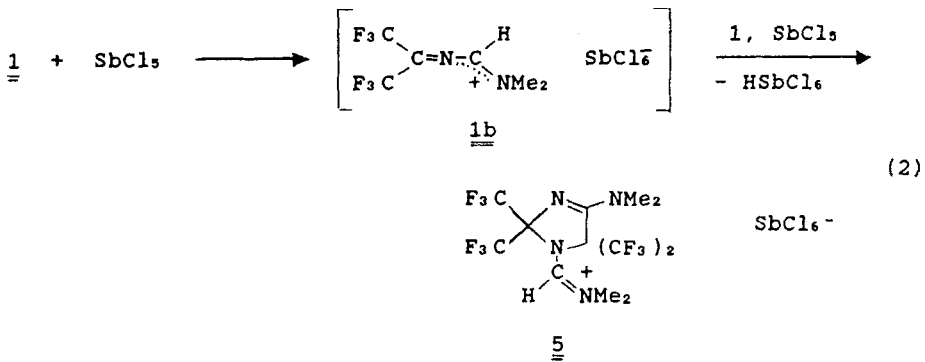
N-[(1-Chloro-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethyl)ethyl]-N',N'-dimethyl-  
formamidine 1 dimerises in the presence of  $\text{NEt}_3$  as a base to give the  
2,3-dihydropyrazine derivative 6. Treatment of 1 with the Lewis acid  
 $\text{SbCl}_5$  causes dimerisation to yield 5. After methanolysis of 1  
compound 6 is isolated. The reaction with  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$  leads to the  
2-aza-diene 9. A common feature of all the reactions is the elimination  
of Cl in the first step. The X-ray crystal structure analyses of  
3 and 5 are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

N-[(1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl)ethyl]-N',N'-dimethyl-  
formamidin 1 dimerisiert in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  als Base zum  
2,3-Dihydropyrazinderivat 3. Mit der Lewis-Säure  $\text{SbCl}_5$  wird das  
Imidazolinderivat 5 als Dimerisierungsprodukt gebildet. Nach  
Methanolyse von 1 wird das in der Perhaloalkyl-Gruppe substituierte  
Produkt 6 erhalten und die Reaktion von 1 mit  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$  ergibt ein  
2-Aza-dien 9. Diese Reaktionen haben die Ablösung von Cl aus 1  
als ersten Reaktionsschritt gemeinsam. Die Einkristall-Röntgenstruktur-  
analysen von 3 und 5 werden mitgeteilt.

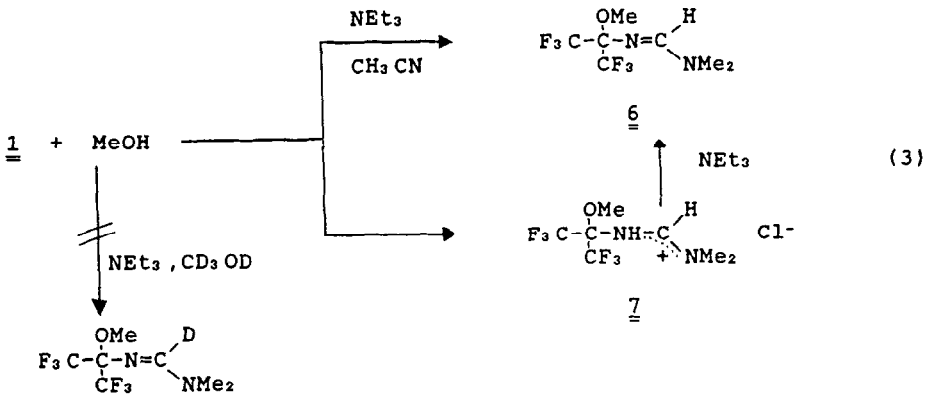


Nach Reaktion von 1 mit einer starken Lewis-Säure wie Antimonpentachlorid in Acetonitril wird das Imidazolinderivat 5 isoliert :



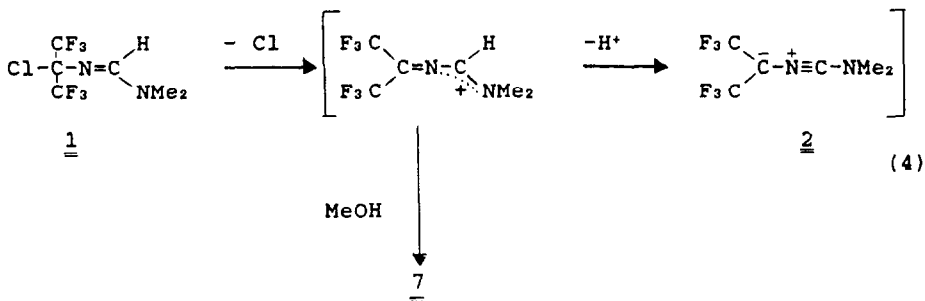
5 ist vermutlich ein Cycloadditionsprodukt an die C=N-Doppelbindung von 1b und wird in mäßigen Ausbeuten erhalten.

Die Methanolyse von 1 in Gegenwart von  $\text{NET}_3$  in Acetonitril führt in exothermer Reaktion quantitativ zu 6 :



Burger et al. erhalten bei der Alkoholyse von trifluormethylierten Nitrilyliden Carbimidsäureester  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{CR}^1(\text{OR})$  [2]. Nach Reaktion von 1 mit deuteriertem Methanol unter gleichen Versuchsbedingungen oder nach 14d Rühren mit  $\text{NET}_3\text{DCl}$  läßt sich weder NMR-noch massenspektroskopisch ein Einbau von Deuterium nachweisen, wie es ein Nitrilylid als Zwischenprodukt erwarten ließe.

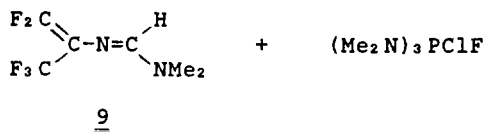
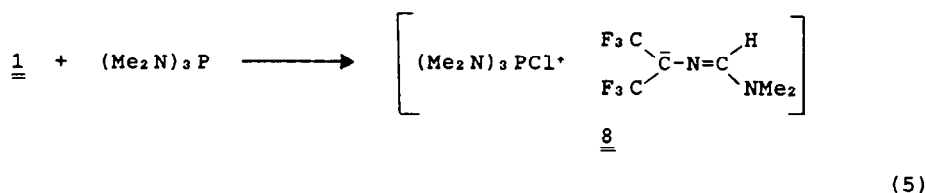
Wird die Umsetzung von 1 mit Methanol in Abwesenheit einer Base durchgeführt, so wird 7 erhalten. Wir nehmen daher an, daß im ersten Reaktionsschritt  $\text{Cl}^-$  eliminiert wird. Wie die sehr hohe Rotationsbarriere der Dimethylaminogruppe in 1 ( $\sim 76 \text{ kJ/mol}$ ) [3] zeigt, besitzt die entsprechende C-N-Bindung erheblichen Doppelbindungscharakter, was zu einer Stabilisierung des Kations führen könnte :



Die Entstehung der Verbindungen 5, 6 und 7, sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der beschriebenen Reaktionen [1] können zwanglos erklärt werden. Unverständlich bleibt der ausgeprägte Einfluß des Lösungsmittels auf die Regioisomerenverteilung bei der Addition an unsymmetrisch substituierte C-C-Mehrfachbindungen [1]. Ob 3 durch Kopf-Kopf-Dimerisierung von capto-dativ-substituierten Radikalen [6] oder durch eine ungewöhnliche Dimerisierung von Nitrilyliden hervorgegangen ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

ESR-spektroskopisch ließen sich keine Radikale nachweisen.

Schließlich läßt sich aus 1 auch ein Chloronium-Ion mit Tris(dimethylamino)phosphan ablösen. Über das hinsichtlich Fluorideliminierung [7] instabile 8 wird quantitativ 9 erhalten.



Die Reaktion läßt sich mit dem System  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}/\text{CF}_3\text{Br}$  von Ruppert et al. [8] und dem System  $\text{Ph}_3\text{P}/(\text{CF}_3)_2\text{CCl}_2$  von Mack und Hanak vergleichen. In dieser Hinsicht verhält sich 1 wie ein "normales" Perhaloalkan. Es sei darauf hingewiesen, daß auch hier wegen der Instabilität der Zwischenstufen keine genauen Angaben zum Reaktionsmechanismus gemacht werden können.

#### KRISTALLSTRUKTUREN

Um den Einfluß der Trifluormethylgruppen auf die Verbindungen 3 und 5 zu untersuchen, wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Ergebnisse sind in Abb.1 und Abb.2 dargestellt. Kristalle von 3 sind monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ ,  $a=734.1(1)$ ,  $b=1760.1(2)$ ,  $c=1291.6(1)$  pm,  $\beta=91.59(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1.753\text{Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.19\text{mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit allen nicht-H-Atomen anisotrop und starren Methylgruppen auf  $R=0.084$ ,  $R_w=0.069$  für 1603 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  verfeinert. Die Atomparameter sind in Tab.1 zusammengefaßt Bindungslängen und -winkel in Tab.2. 3 liegt in einer Twistform vor, in der der Torsionswinkel der Diazadien-Einheit  $32^\circ$  beträgt. Die C-C-Bindung ist mit 159.7 pm deutlich länger als eine gewöhnliche C-C-Einfachbindung. Im Einklang damit wird das Fragmentensignal für

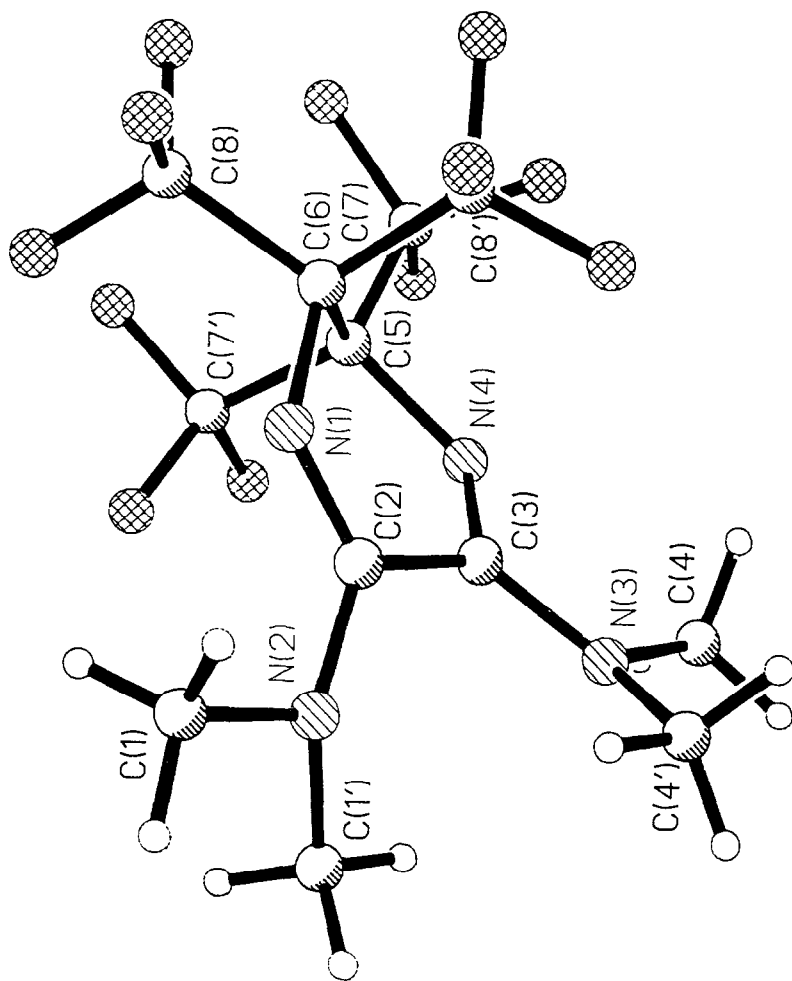


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall.

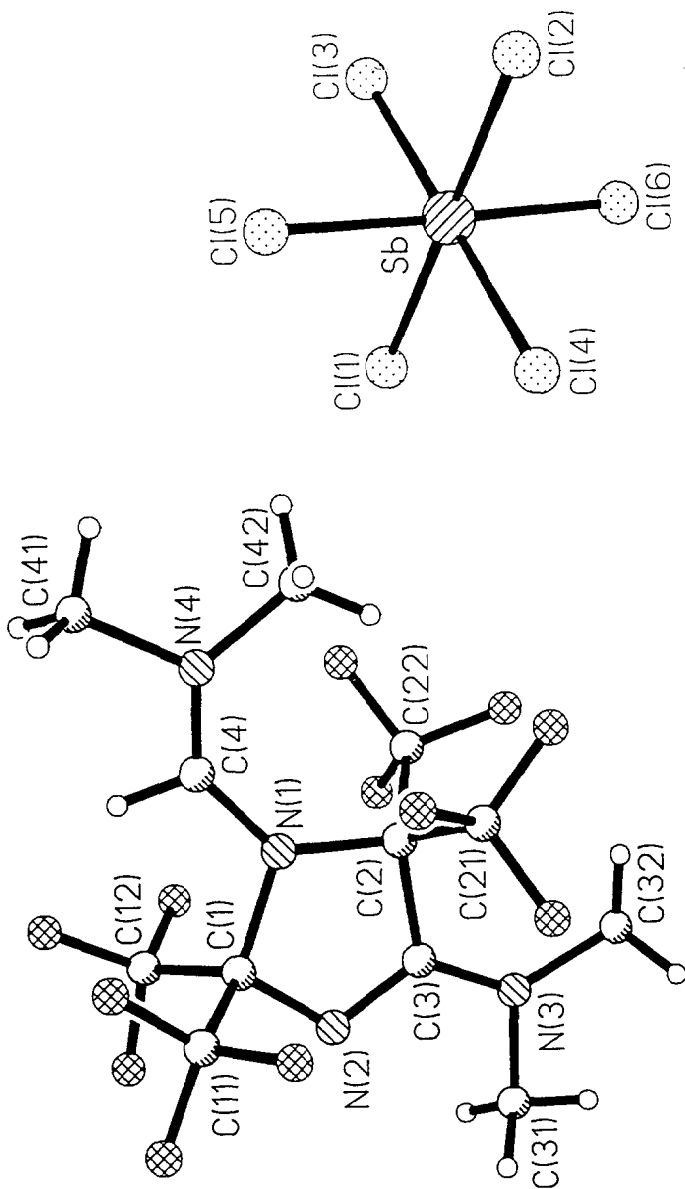


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall.

Tab. 1.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente  
isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 3

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6335(7)	6230(3)	6251(4)	34(2)
C(2)	6081(8)	6902(3)	6597(5)	35(2)
N(2)	4856(7)	7378(3)	6098(4)	45(2)
C(1)	3936(9)	7077(4)	5185(6)	62(3)
C(1')	3822(10)	7961(3)	6621(6)	64(3)
C(3)	7095(8)	7173(3)	7554(5)	35(2)
N(3)	7660(7)	7906(3)	7661(4)	48(2)
C(4)	8629(11)	8097(4)	8613(6)	77(3)
C(4')	8032(10)	8399(4)	6774(5)	65(3)
N(4)	7513(6)	6694(3)	8279(4)	36(2)
C(5)	7157(8)	5896(3)	8071(4)	34(2)
C(7)	8513(11)	5501(4)	8847(6)	53(3)
F(1)	10198(6)	5721(3)	8726(3)	77(2)
F(2)	8119(6)	5639(2)	9818(3)	78(2)
F(3)	8506(6)	4738(2)	8752(3)	78(2)
C(7')	5182(10)	5734(4)	8449(6)	47(3)
F(1')	4924(6)	6064(2)	9372(3)	71(2)
F(2')	3897(5)	5991(2)	7814(3)	63(2)
F(3')	4902(5)	4988(2)	8589(3)	71(2)
C(6)	7422(8)	5713(3)	6874(5)	32(2)
C(8)	6715(11)	4928(4)	6479(6)	51(3)
F(4)	7036(6)	4833(2)	5487(3)	75(2)
F(5)	4941(6)	4853(2)	6572(3)	67(2)
F(6)	7476(6)	4344(2)	6979(3)	78(2)
C(8')	9414(9)	5782(4)	6530(6)	45(3)
F(4')	10233(5)	6413(2)	6895(3)	59(2)
F(5')	10465(5)	5198(2)	6830(3)	69(2)
F(6')	9518(5)	5820(2)	5509(3)	70(2)

\* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der  
Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

das "halbe" Molekül, das der Masse von 2 entspricht, mit hoher  
Intensität im Massenspektrum aufgefunden.

Kristalle von 5 sind monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=1388.2(2)$ ,  
 $b=1366.8(1)$ ,  $c=1464.6(2)$  pm,  $\beta=114.07(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=2.031 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  
 $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=1.83 \text{ mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde wie 3 auf  $R=0.042$ ,  $R_w=0.046$  für  
2975 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  verfeinert  
[10]. Die Atomparameter sind in Tab.3, Bindungslängen und -winkel  
in Tab.4 aufgelistet. In 5 liegen im Kristall die Dimethylaminogruppe  
am Ring, das Imidazolgerüst und die Dimethylaminomethenium-Gruppe  
in einer Ebene.



Die Bindungsabstände der C=N-Bindungen sind nur leicht verkürzt und liegen im Bereich der Werte, die bereits für andere tri-fluormethylierte Verbindungen bestimmt wurden [11].

Tab. 2.

Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für 3

N(1)-C(2)	128.0 (7)	N(1)-C(6)	144.2 (7)
C(2)-N(2)	137.6 (7)	C(2)-C(3)	150.2 (8)
N(2)-C(1)	144.4 (8)	N(2)-C(1')	145.3 (7)
C(3)-N(3)	136.1 (7)	C(3)-N(4)	129.1 (7)
N(3)-C(4)	144.3 (8)	N(3)-C(4')	146.9 (7)
N(4)-C(5)	145.3 (7)	C(5)-C(7)	155.8 (9)
C(5)-C(7')	156.8 (8)	C(5)-C(6)	159.7 (8)
C(7)-F(1)	131.0 (8)	C(7)-F(2)	131.7 (8)
C(7)-F(3)	134.9 (7)	C(7')-F(1')	134.4 (7)
C(7')-F(2')	131.3 (7)	C(7')-F(3')	134.3 (7)
C(6)-C(8)	155.6 (8)	C(6)-C(8')	154.5 (8)
C(8)-F(4)	132.1 (8)	C(8)-F(5)	131.8 (8)
C(8)-F(6)	132.9 (7)	C(8')-F(4')	134.1 (7)
C(8')-F(5')	133.7 (7)	C(8')-F(6')	132.5 (7)
C(6)-N(1)-C(2)	118.2(5)	N(2)-C(2)-N(1)	119.9(6)
C(3)-C(2)-N(1)	120.4(5)	C(3)-C(2)-N(2)	119.6(5)
C(1)-N(2)-C(2)	116.4(5)	C(1')-N(2)-C(2)	123.7(6)
C(1')-N(2)-C(1)	113.6(5)	N(3)-C(3)-C(2)	121.8(6)
N(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)	N(4)-C(3)-N(3)	118.6(5)
C(4)-N(3)-C(3)	116.7(5)	C(4')-N(3)-C(3)	122.9(5)
C(4')-N(3)-C(4)	115.4(5)	C(5)-N(4)-C(3)	117.3(5)
C(7)-C(5)-N(4)	101.8(5)	C(7')-C(5)-N(4)	106.4(5)
C(7')-C(5)-C(7)	107.4(5)	C(6)-C(5)-N(4)	110.4(4)
C(6)-C(5)-C(7)	116.1(5)	C(6)-C(5)-C(7')	113.8(5)
F(1)-C(7)-C(5)	112.3(5)	F(2)-C(7)-C(5)	112.1(6)
F(2)-C(7)-F(1)	107.0(6)	F(3)-C(7)-C(5)	112.7(6)
F(3)-C(7)-F(1)	106.6(6)	F(3)-C(7)-F(2)	105.7(6)
F(1')-C(7')-C(5)	110.6(5)	F(2')-C(7')-C(5)	113.4(5)
F(2')-C(7')-F(1')	106.8(6)	F(3')-C(7')-C(5)	111.5(5)
F(3')-C(7')-F(1')	106.1(5)	F(3')-C(7')-F(2')	108.1(6)
C(5)-C(6)-N(1)	109.4(4)	C(8)-C(6)-N(1)	101.7(5)
C(8)-C(6)-C(5)	116.6(5)	C(8')-C(6)-N(1)	107.7(5)
C(8')-C(6)-C(5)	113.8(5)	C(8')-C(6)-C(8)	106.7(5)
F(4)-C(8)-C(6)	111.3(6)	F(5)-C(8)-C(6)	112.4(5)
F(5)-C(8)-F(4)	106.2(6)	F(6)-C(8)-C(6)	113.3(5)
F(6)-C(8)-F(4)	106.8(6)	F(6)-C(8)-F(5)	106.3(6)
F(4')-C(8')-C(6)	112.5(5)	F(5')-C(8')-C(6)	113.5(5)
F(5')-C(8')-F(4')	106.6(5)	F(6')-C(8')-C(6)	111.8(6)
F(6')-C(8')-F(4')	105.8(5)	F(6')-C(8')-F(5')	106.1(5)

Tab. 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente  
isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 5

	x	y	z	U(eq)
Sb	2415(1)	6206(1)	7320(1)	41(1)
Cl(1)	3432(2)	6346(2)	6391(2)	94(1)
Cl(2)	1332(2)	6046(1)	6211(2)	81(1)
Cl(3)	2929(2)	7785(1)	8003(2)	75(1)
Cl(4)	1891(1)	4624(1)	6634(1)	65(1)
Cl(5)	960(1)	6880(2)	5984(1)	77(1)
Cl(6)	3645(2)	5549(2)	8669(2)	110(1)
C(1)	2212(4)	3946(4)	1554(4)	35(2)
C(11)	1139(4)	3508(4)	851(4)	43(2)
C(12)	2567(5)	4788(5)	1058(5)	52(3)
F(1)	346(3)	4127(3)	650(3)	70(2)
F(2)	916(3)	2749(3)	1255(3)	77(2)
F(3)	1149(3)	3256(4)	-14(3)	91(2)
F(4)	1850(3)	5492(3)	692(3)	74(2)
F(5)	3409(3)	5213(3)	1724(3)	81(2)
F(6)	2794(4)	4469(3)	322(3)	86(2)
C(2)	2692(4)	3638(4)	3332(4)	37(2)
C(21)	2265(5)	2959(5)	3764(4)	49(3)
F(7)	2323(3)	2047(3)	3549(3)	79(2)
F(8)	1249(3)	3176(3)	3372(3)	69(2)
F(9)	2592(3)	3039(3)	4736(3)	83(2)
F(10)	3377(3)	5150(3)	4226(3)	76(2)
F(11)	4267(4)	3931(3)	4958(3)	119(3)
C(22)	3759(4)	4317(4)	4091(4)	44(2)
F(12)	4450(3)	4525(3)	3736(3)	96(2)
C(3)	3378(4)	3016(3)	2734(4)	35(2)
N(3)	4136(4)	2355(3)	3139(4)	50(2)
C(31)	4507(5)	1848(5)	2446(6)	67(3)
C(32)	4652(6)	2053(5)	4183(5)	72(3)
N(1)	2171(3)	4254(3)	2522(3)	31(2)
C(4)	1512(4)	5000(4)	2493(4)	37(2)
N(4)	1147(3)	5376(3)	3086(3)	42(2)
C(41)	389(6)	6216(4)	2687(6)	66(4)
C(42)	1332(6)	5124(6)	4125(5)	69(3)
N(2)	2971(3)	3201(3)	1791(3)	41(2)

\* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der  
Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

Tab. 4.

Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für  $\underline{5}$ 

Sb-Cl(1)	233.5 (2)	Sb-Cl(2)	236.9 (2)
Sb-Cl(3)	236.4 (2)	Sb-Cl(4)	237.0 (2)
Sb-Cl(5)	235.3 (2)	Sb-Cl(6)	233.5 (2)
C(1)-C(11)	154.4 (7)	C(1)-C(12)	154.5 (8)
C(1)-N(1)	150.3 (6)	C(1)-N(2)	140.3 (7)
C(11)-F(1)	132.3 (6)	C(11)-F(2)	129.2 (7)
C(11)-F(3)	131.9 (6)	C(12)-F(4)	133.1 (7)
C(12)-F(5)	131.4 (7)	C(12)-F(6)	131.5 (7)
C(2)-C(21)	157.2 (8)	C(2)-C(22)	156.6 (7)
C(2)-C(3)	155.9 (7)	C(2)-N(1)	146.6 (7)
C(21)-F(7)	129.6 (7)	C(21)-F(8)	132.1 (7)
C(21)-F(9)	131.1 (7)	F(10)-C(22)	130.5 (7)
F(11)-C(22)	128.8 (7)	C(22)-F(12)	129.5 (7)
C(3)-N(3)	132.9 (7)	C(3)-N(2)	128.6 (7)
N(3)-C(31)	146.4 (8)	N(3)-C(32)	145.9 (8)
N(1)-C(4)	135.8 (6)	C(4)-N(4)	127.9 (6)
N(4)-C(41)	150.5 (7)	N(4)-C(42)	147.6 (7)
Cl(2)-Sb-Cl(1)	178.0(1)	Cl(3)-Sb-Cl(1)	91.2(1)
Cl(3)-Sb-Cl(2)	90.1(1)	Cl(4)-Sb-Cl(1)	68.9(1)
Cl(4)-Sb-Cl(2)	89.8(1)	Cl(4)-Sb-Cl(3)	179.7(1)
Cl(5)-Sb-Cl(1)	90.0(1)	Cl(5)-Sb-Cl(2)	68.4(1)
Cl(5)-Sb-Cl(3)	90.2(1)	Cl(5)-Sb-Cl(4)	69.6(1)
Cl(6)-Sb-Cl(1)	91.0(1)	Cl(6)-Sb-Cl(2)	90.6(1)
Cl(6)-Sb-Cl(3)	89.3(1)	Cl(6)-Sb-Cl(4)	90.9(1)
Cl(6)-Sb-Cl(5)	178.9(1)	C(12)-C(1)-C(11)	112.5(4)
N(1)-C(1)-C(11)	109.9(4)	N(1)-C(1)-C(12)	112.1(4)
N(2)-C(1)-C(11)	107.9(4)	N(2)-C(1)-C(12)	107.7(4)
N(2)-C(1)-N(1)	106.5(4)	F(1)-C(11)-C(1)	112.9(5)
F(2)-C(11)-C(1)	110.6(4)	F(2)-C(11)-F(1)	106.4(5)
F(3)-C(11)-C(1)	110.8(5)	F(3)-C(11)-F(1)	106.7(5)
F(3)-C(11)-F(2)	109.2(5)	F(4)-C(12)-C(1)	113.5(5)
F(5)-C(12)-C(1)	109.8(5)	F(5)-C(12)-F(4)	105.8(5)
F(6)-C(12)-C(1)	111.6(5)	F(6)-C(12)-F(4)	107.4(5)
F(6)-C(12)-F(5)	108.5(5)	C(22)-C(2)-C(21)	117.1(4)
C(3)-C(2)-C(21)	110.0(4)	C(3)-C(2)-C(22)	109.8(4)
N(1)-C(2)-C(21)	111.0(4)	N(1)-C(2)-C(22)	107.9(4)
N(1)-C(2)-C(3)	99.7(4)	F(7)-C(21)-C(2)	111.7(5)
F(8)-C(21)-C(2)	111.1(5)	F(8)-C(21)-F(7)	105.7(5)
F(9)-C(21)-C(2)	112.6(5)	F(9)-C(21)-F(7)	108.4(5)
F(9)-C(21)-F(8)	106.8(5)	F(10)-C(22)-C(2)	112.5(5)
F(11)-C(22)-C(2)	114.3(5)	F(11)-C(22)-F(10)	107.5(5)
F(12)-C(22)-C(2)	109.1(5)	F(12)-C(22)-F(10)	106.3(5)
F(12)-C(22)-F(11)	106.7(6)	N(3)-C(3)-C(2)	124.4(5)
N(2)-C(3)-C(2)	113.3(4)	N(2)-C(3)-N(3)	122.3(5)
C(31)-N(3)-C(3)	116.4(5)	C(32)-N(3)-C(3)	126.4(5)
C(32)-N(3)-C(31)	115.2(5)	C(2)-N(1)-C(1)	109.1(4)
C(4)-N(1)-C(1)	117.7(4)	C(4)-N(1)-C(2)	133.2(4)
N(4)-C(4)-N(1)	136.8(5)	C(41)-N(4)-C(4)	116.8(5)
C(42)-N(4)-C(4)	131.0(5)	C(42)-N(4)-C(41)	112.2(5)
C(3)-N(2)-C(1)	111.4(4)		

## EXPERIMENTELLES

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (75.39 MHz),  $\text{CFCl}_3$  als interner Standard. -  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (62.896 MHz), TMS als interner Standard. - Massenspektren: Finnigan MAT 8230.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren dementsprechend vorbereitet.

2,3-Bis(dimethylamino)-5,6-dihydro-5,5,6,6-tetrakis(trifluormethyl)pyrazin (3): 2.5 g (10 mmol) 1 werden in 5 ml Acetonitril mit 1.2 g (12 mmol)  $\text{NEt}_3$  versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingengt und mit ca. 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Vom Hydrochlorid wird filtriert, das Lösungsmittel verdampft und der ölige Rückstand bei  $0^\circ\text{C}$  belassen. Nach mehreren Tagen kristallisiert 3 in Form großer, farbloser Platten aus, die aus n-Pentan umkristallisiert werden. Schmp.  $107^\circ\text{C}$ , Ausb. 1.1 g (50 %). - MS (70 eV): m/z (%) 440 (M, 30), 421 (M-F, 10), 371 (M- $\text{CF}_3$ , 15), 289 ( $(\text{CF}_3)_3\text{CNCNMe}_2$ , 56), 220 ( $(\text{CF}_3)_2\text{CNCNMe}_2$ , 80), 205 ( $(\text{CF}_3)_2\text{CNCNMe}$ , 100), 69 ( $\text{CF}_3$ , 60) und weitere Fragmente. -  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ -66.5 (sept., 6F,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{Raum}} = 13.3\text{ Hz}$ ); -69.2 (sept., 6F,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{Raum}} = 13.3\text{ Hz}$ ). -  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  38.4 (s,  $\text{NCH}_3$ ); 70 (m,  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ); 122.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 289\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 122.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 291\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 153 ppm (s,  $\text{C}=\text{N}$ ).

[4-Dimethylamino-1-dimethylaminomethenium-1,2-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-5H-imidazol]hexachloroantimonat (5): 2 g (7.8 mmol) 1 werden in 50 ml Acetonitril gelöst und 2.3 g (7.8 mmol)  $\text{SbCl}_5$  bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das zurückbleibende hochviskose Öl wird in  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (10:1) gelöst. Bei  $-30^\circ\text{C}$

kristallisiert 5 in farblosen Kristallen. Schmp. (Zers.) 198° C, Ausb. 1.36 g (45 %). - MS: FD (pos.): m/z (%) 441 (M-SbCl<sub>6</sub>, 100); FD (neg.): m/z (%) 335 (SbCl<sub>6</sub>, 100). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN): δ -63.7 (m, 6F, CF<sub>3</sub>); -73.3 (m, 6F, CF<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN): δ 42.0 (s, NCH<sub>3</sub>); 44.8 (s, NCH<sub>3</sub>); 49.6 (s, NCH<sub>3</sub>); 80.5 (sept., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=32.2 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 93.0 (sept., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=30.4 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 120.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=290.3 Hz, CF<sub>3</sub>); 120.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=288.8 Hz, CF<sub>3</sub>); 157.0 (s, C=N); 161.4 (s, C=N).

N-[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)-1-(methoxy)ethyl]-dimethylformamidin (6): 0.3 g (1,2 mmol) 1 werden in 1 ml Acetonitril gelöst, mit 0.13 g (1.3 mmol) NEt<sub>3</sub> und anschließend mit ca. 0.5 ml MeOH versetzt. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 30 Torr wird der weiße Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, vom Hydrochlorid filtriert und das Filtrat erneut bei 30 Torr eingedampft. 6 fällt als farbloses Öl an. Ausb. 0.28 g (93 %). MS (70 eV): m/z (%) 252 (M, 20), 233 (M-F, 15), 221 (M-OMe, 30), 183 (M-CF<sub>3</sub>, 85), 69 (CF<sub>3</sub>, 20), 44 (NMe<sub>2</sub>, 100) und weitere Fragmente. - FI (10 kV): m/z (%) 252 (M, 100) - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Gaußmultiplikation): δ -74.8 (qd, 6F, CF<sub>3</sub>, <sup>5</sup>J<sub>(OCH)F</sub>=1 Hz, <sup>5</sup>J<sub>(CH)F</sub>=0.6 Hz).

N-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)ethylenyl]-dimethylformamidin (9): 2 g (7.8 mmol) 1 werden in 10 ml Acetonitril gelöst und bei -78° C 1.28 g (7.8 mmol) (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P zugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen (ca. 3h), entfernt bei 30 Torr das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in n-Pentan auf. Nach Filtration vom Unlöslichen wird bei 10 Torr fraktioniert. 9 wird als farbloses Öl, Sdp. 56° C, erhalten. Ausb. 1.3 g (82 %). - MS-FI (10 kV): m/z (%) 202 (M, 100). - <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ -64.5 (dd, 3F, CF<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>AX</sub>=25 Hz, <sup>4</sup>J<sub>MX</sub>=11 Hz); -96.4 (dq, 1F, CF, <sup>4</sup>J<sub>AM</sub>=54 Hz, <sup>4</sup>J<sub>AX</sub>=25 Hz); -97.9 (dq, 1F, CF, <sup>4</sup>J<sub>AM</sub>=54 Hz, <sup>4</sup>J<sub>MX</sub>=11 Hz). F<sup>A</sup>F<sup>M</sup>C=C(CF<sub>3</sub><sup>X</sup>)-N=CHNMe<sub>2</sub>.

## DANKSAGUNG

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie

## LITERATUR

- 1 H. Grützmaker, H.W. Roesky, Chem. Ber. 120 (1987) 995.
- 2 Trifluormethylierte Nitrilylide siehe: K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, Chem. Ber. 107 (1974) 1823; eine vergleichende Übersicht in: H.-J. Hansen, H. Heimgartner in Padwa (eds.), 1-3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. I, Wiley and Sons, New York 1984.
- 3 H. Grützmaker, H.W. Roesky, J. Fluorine Chem. 35 (1987) 295.
- 4 K. Burger, P. Hübl, Chem. Ztg. 110 (1986) 89 und dort zitierte Literatur.
- 5 Zur Synthese von Perfluorpinakolat vergleiche: A.F. Janzen, P.F. Rodesiler, C.J. Willis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966, 672 und D. Hellwinkel in G.M. Kosolapoff (Ed): Organophosphorus Compounds, 2.Aufl., 3, Wiley Interscience, New York, 1972, 185.
- 6 H.G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91 (1979) 982; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979) 917; H.G. Viehe Z. Janousek, R. Merenyi, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 148.
- 7 D. Seebach, A.K. Beck, P. Renaud, Angew. Chem. 98 (1986) 96; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 98:
- 8 I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, Tetrahedron Lett. 25 (1984) 2195.
- 9 H. Mack, M. Hanak, Angew. Chem. 98 (1986) 181; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 184.

- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52399, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 11 K. Keller, A. Thiel, H.W. Roesky, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 313; H. Grützmacher, H.W. Roesky, J. Fluorine Chem. 37 (1987) 279.