

**Über Reaktionen mit Betainen, 16. Mitt.<sup>1</sup>:  
Über Betaine und ihre Beziehungen zu N-Yliden  
Kristallstruktur von Trimethylammonium-  
trifluoracetylmethylid**

**Erich Ziegler<sup>a</sup>, Helga Wittmann<sup>a</sup> und Karl Peters<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

*(Eingegangen 19. Januar 1983. Angenommen 2. Februar 1983)*

*Reactions with Betaines, XVI<sup>1</sup>. Betaines and Their Relation to N-Ylides. Crystal Structure of Trimethylammoniumtrifluoroacetylmethylid*

The crystal structure of **1** was determined by X-ray structure analysis. Some further chemical reactions are presented which are in full accord with this structure.

*(Keywords: Betaine; X-Ray structure analysis)*

### **Einleitung**

In der vorigen Mitt.<sup>1</sup> ist über die Synthese von Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid (**1**) aus dem Hydrojodid **2** berichtet worden. Die Konstitution von **1** ist durch Elementaranalyse sowie durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten belegt und nun mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert worden.

### **Röntgenstrukturanalyse und weitere Ergebnisse**

Von einem farblosen transparenten, plättchenförmigen Kristall mit den Abmessungen 0,88 × 0,44 × 0,16 mm wurden auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bestimmt sowie die Beugungsintensitäten gemessen [MoK<sub>α,ω</sub>-Abtastung 1° breit; 2θ ≤ 55°; 1122 unabhängige Reflexe *hkl*, davon 622 *hkl* mit |*F*| > 3σ(*F*), die zur Parameterbestimmung verwendet wurden]. Die Auswertung erfolgt mit dem

Tabelle 1. *Ortsparameter von 1*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N(1)	0,546(3)	0,6810(4)	0,027(1)
C(2)	0,536(3)	0,7725(4)	0,047(1)
O(3)	0,542(3)	0,8002(3)	-0,341(1)
C(3)	0,527(3)	0,8192(4)	-0,140(2)
C(4)	0,528(4)	0,9106(6)	-0,085(2)
C(11)	0,686(3)	0,6530(1)	-0,092(3)
C(12)	0,545(4)	0,6438(5)	0,254(1)
C(13)	0,386(3)	0,6518(8)	-0,102(2)
F(41)	0,656(3)	0,9494(5)	-0,180(3)
F(42)	0,538(4)	0,9323(3)	0,128(1)
F(43)	0,403(3)	0,9474(7)	-0,158(3)

Tabelle 2. *Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) (Standardabweichungen)*

N(1)—C(2)	150(1)	C(2)—C(3)	136(1)	C(4)—F(41)	136(3)
N(1)—C(11)	144(2)	C(3)—O(3)	124(1)	C(4)—F(42)	133(2)
N(1)—C(12)	149(1)	C(3)—C(4)	153(1)	C(4)—F(43)	127(4)
N(1)—C(13)	160(2)				
C(2)—N(1)—C(11)	114(1)	C(3)—C(4)—F(41)	111(2)		
C(2)—N(1)—C(12)	109(1)	C(3)—C(4)—F(42)	118(1)		
C(2)—N(1)—C(13)	107(1)	C(3)—C(4)—F(43)	113(2)		
C(11)—N(1)—C(12)	109(1)	F(41)—C(4)—F(42)	103(2)		
C(11)—N(1)—C(13)	110(1)	F(41)—C(4)—F(43)	106(1)		
C(12)—N(1)—C(13)	108(1)	F(42)—C(4)—F(43)	105(2)		
N(1)—C(2)—C(3)	120(1)				
C(2)—C(3)—O(3)	131(1)				
C(2)—C(3)—C(4)	112(1)				
O(3)—C(3)—C(4)	117(1)				

Programmsystem SHELXTL auf einem Rechner Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden wurden die Vorzeichen von 151 Phasenbeziehungen festgelegt, die zu den Atomlagen des Molekülgerüsts führten. Die Verfeinerung der Atomparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung (H-Atome isotrop)  $R = 0,094$ . Dabei wurden die Positionen der H-Atome geometrisch berechnet und mit konstantem  $U$  bei der Verfeinerung berücksichtigt.

Das Ylid **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_1nb$  (Nr. 33) mit  $a = 827,9(6)$  pm,  $b = 1630,4(11)$  pm und  $c = 596,9(3)$  pm. Die Elementarzelle enthält  $Z = 4$  Moleküle ( $d_x = 1,394$  g cm $^{-3}$ ). Die Ortsparameter sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 enthält die

Bindungsabstände und Bindungswinkel\*. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden.

Wegen der sehr hohen thermischen Schwingungsanteile, besonders der  $N(CH_3)_3$ - und  $CF_3$ -Gruppen, und der damit verbundenen geringen Kristallqualität weisen die berechneten Ortsparameter und damit auch die Bindungsabstände und -winkel (s. Abb. 1) relativ hohe Standard-

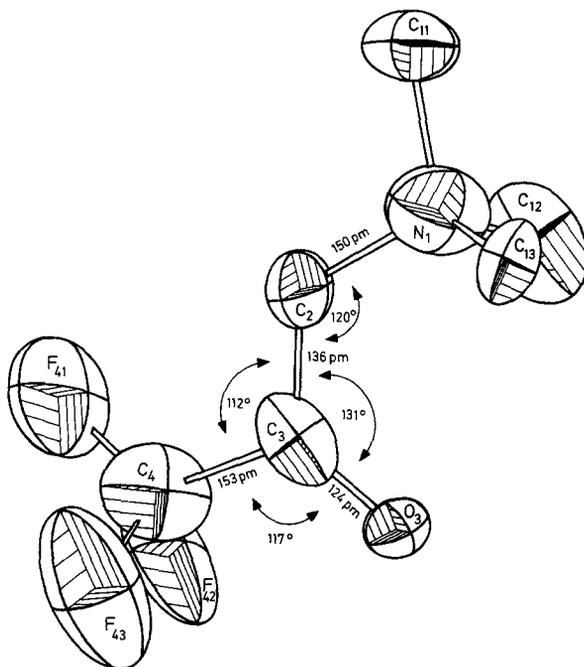


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** (Standardabweichungen s. Tab. 1)

abweichungen auf; dennoch ist damit die Konstitution und mit hinreichender Genauigkeit auch die Konformation von **1** gesichert.

Zusätzlich lassen sich noch folgende experimentelle Beweise für die Struktur des Ylides **1** anführen:

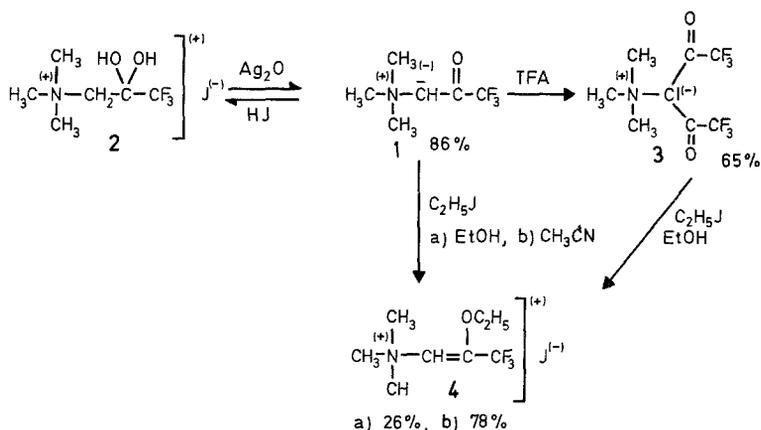
**1** geht bei der Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid (*TF**A*) in das gelbe Trimethylammonium-di-trifluoracetylmethylid (**3**)<sup>2</sup> (65% d. Th.) über. Dieser Befund bestätigt unsere ursprüngliche Annahme<sup>1, 2</sup>,

\* Zusätzliche röntgenographische Informationen (anisotrope Temperaturfaktoren) können von den Autoren angefordert werden.

wonach bei der Reaktion von Trimethylammoniumessigsäure-betaïn und *TFA* im ersten Reaktionsschritt **1** entsteht, welches mit einem weiteren Mol *TFA* zu **3** acyliert wird.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Ylides **3** war leider nicht durchführbar, da sich **3** unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen vollständig zersetzt hat.

Mit verd. Jodwasserstoffsäure wird aus **1** das Salz **2** gebildet, aus welchem **1** mittels Silberoxid rückgewonnen werden kann.



**1** reagiert mit Ethyljodid sowohl in Ethanol (26%) als auch in Acetonitril (78%) zum Enoether **4**<sup>1</sup>. **4** war auch aus dem Ylid **3** mit Ethyljodid, aber nur in alkoholischem Medium zugänglich. Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurde dagegen ausschließlich das Hydrojodid **2** isoliert<sup>1</sup>.

Die Bildung von **4** aus **1** hat eine Parallele in der Beobachtung von *Bestmann, Roth* und *Ettlinger*<sup>3</sup>, wonach sich (Formylmethyl)triphenylphosphoran nach zweitägigem Sieden mit Ethylbromid in (2-Ethoxyvinyl)triphenylphosphonium-bromid überführen läßt.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind nicht korrigiert.

#### *Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid*<sup>1</sup> (**3**)

Zu einer Suspension von 0,5 g **1** in 5 ml Ether und 0,1 ml Triethylamin werden bei 20° langsam 0,41 ml *TFA* unter Rühren zugetropft. Nach 30 min bringt man in einem Wasserbad auf 40° und rührt noch 1 h. Danach läßt man

unter Rühren abkühlen. Die klare gelbe Etherlösung wird nach weiteren 2 h mit Eis gekühlt, wobei ein Teil von **3** bereits kristallin anfällt. Man saugt ab und wäscht mit viel Ether nach. Das Filtrat wird mit 0,41 ml Triethylamin neutralisiert und im. Vak. zur Trockene gebracht. Der ölige Rückstand kristallisiert sofort nach Zugabe von Eis. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in wenig Chloroform und Zugabe von Petrolether bis zur beginnenden Kristallisation. Ausb. 0,5 g (65% d. Th.). Das so erhaltene Ylid **3** ist nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem bereits beschriebenen Produkt<sup>1</sup> identisch.

*1-Ethoxy-1-trifluoracetyl-2-trimethylammonium-ethenjodid*<sup>1</sup> (**4**)

a) Eine Lösung von 1 g **1** in 3 ml Ethanol und 2 ml Ethyljodid wird 48 h bei 50° aufbewahrt, danach im. Vak. zur Trockene gebracht. Die anfallenden Kristalle werden in Ethanol gelöst und mit wenig Ether versetzt. Ausb. 0,5 g (26% d. Th.).

b) Beläßt man eine Lösung von 1 g **1** in 3 ml Acetonitril und 2 ml Ethyljodid bei 50°, so scheidet sich **4** bereits nach 5 h in farblosen Spießen ab. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zugabe von Ether noch eine kleine Menge **4** gewinnen. Reinigung wie unter a). Ausb. 1,5 g (78% d. Th.). Die nach a) und b) erhaltenen Produkte sind nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit den zuvor beschriebenen<sup>1</sup> identisch.

### Literatur

- <sup>1</sup> Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **113**, 1451 (1982).
- <sup>2</sup> Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **112**, 1333 (1981).
- <sup>3</sup> Bestmann H. J., Roth K., Ettliger M., Chem. Ber. **115**, 161 (1982).