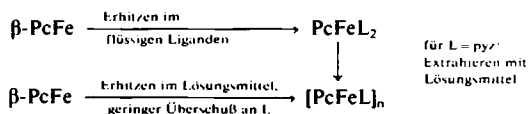
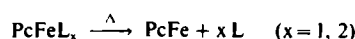


unserem neuen Konzept<sup>[3]</sup> sollten sich auch mit anderen linearen,  $\pi$ -elektronenreichen Brückenliganden L Leitfähigkeitserhöhungen durch Polymerisation erreichen lassen.

Die Polymere **1a-c** sowie die Monomere  $\text{PcFe}(\text{bpy})_2$  **2** und Bis(benzylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II),  $\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$ , erhielten wir wie folgt:



Die Produkte wurden durch Thermogravimetrie (TG)/Differentialthermoanalyse (DTA) sowie IR/FIR- und UV/VIS/NIR-Messungen charakterisiert. Simultane TG/DTA ermöglicht die quantitative Analyse der abgespaltenen flüchtigen Liganden:



Nach TG/DTA-Messungen erhöht sich die thermische Stabilität dieser Verbindungen in der Reihenfolge ( $\text{bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ )

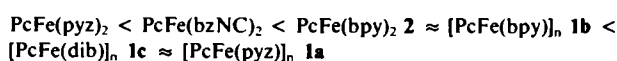


Tabelle 1 (Auszug). Elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten gemessen an gepreßten Pulvern nach der 2-Kontakt-Methode (2 kbar) oder (**1a** und **1c**) nach der 4-Kontakt-Methode (1 kbar).

	$\sigma_{KI} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_{KI} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$
$\beta\text{-PcFe}$	$4 \cdot 10^{-11}$	<b>2</b> $\text{PcFe}(\text{bpy})_2$ $5 \cdot 10^{-13}$
$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	<b>1b</b> $[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$ $2 \cdot 10^{-8}$
<b>1a</b> $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$ $2 \cdot 10^{-12}$
$\text{PcFe}(\text{bpy})_2 \cdot 1 \text{ bpy}$	$3 \cdot 10^{-12}$	<b>1c</b> $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ $2 \cdot 10^{-5}$

Der Effekt der Leitfähigkeitserhöhung wird ohne zusätzliche Dotierung erreicht<sup>[19]</sup> und scheint bei diesen neuen polymeren Verbindungen nicht oder nur in geringem Maße von der Länge des linearen, zweizähligen Brückenliganden abhängig zu sein (Tabelle 1).

Dotierung von **1a** mit Iod führt zu  $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_2]_n$ , dessen Leitfähigkeit  $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beträgt.

Eingegangen am 11. Mai 1981 [Z 967]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 41

[2] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 92 (1980) 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 392.

[3] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, *Z. Naturforsch. A* 34 (1979) 983; b) F. F. Seelig, *ibid.* A 34 (1979) 986; c) M. Hanack, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 632.

[12b] J. Metz, M. Hanack, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.

[19] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1978).

## 2,4,6-Cycloheptatrienylidenmalondialdehyd (8,8-Diformylheptafulven)\*\*

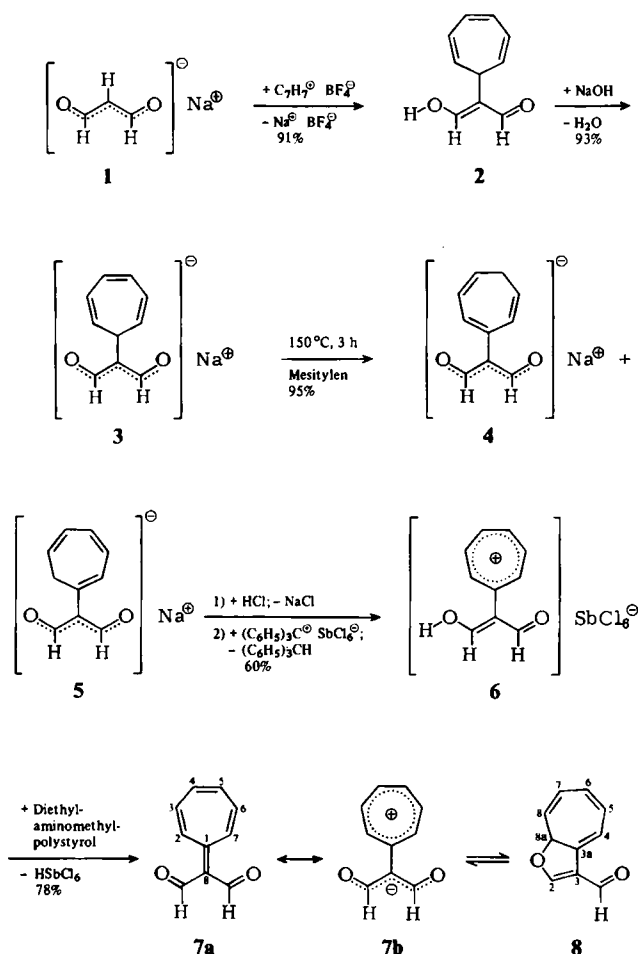
Von Christian Reichardt\* und Kyeong-Yeol Yun

2,2-Disubstituierte Malondialdehyde<sup>[1]</sup> und Alkylidenmalondialdehyde<sup>[5]</sup> sind, da sie nicht enolisieren können, echte  $\text{C}_3$ -Dialdehyde und damit wertvolle  $\text{C}_3$ -Synthesebausteine.

[\*] Prof. Dr. Chr. Reichardt, K.-Y. Yun  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 29. Mitteilung: [1].

Wir berichten über die Herstellung der Titelverbindung **7**, die zu den bisher kaum untersuchten Cycloalkyldenmalondialdehyden gehört. Ausgehend vom Natriumsalz **1** des Malondialdehyds ist **7**<sup>[10]</sup> über die isolierten Zwischenstufen **2** bis **6** als orangeroter, kristalliner Feststoff ( $T_f = 132\text{--}133^\circ\text{C}$ , Zers.) zugänglich (Schema 1).



Schema 1.

Nach NMR-Spektren liegt **7** in Lösung im Gleichgewicht mit dem valenzisomeren 3-Formyl-8aH-cyclohepta[b]furan **8** vor ( $\text{D}_2\text{O}$ : 100% **7**;  $\text{CCl}_4$ : 37% **7**).

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß im Kristall ausschließlich das Valenzisomer **7** existiert. Der Siebenring und die Malondialdehyd-Gruppierung sind infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen 2-H/7-H einerseits und den beiden Aldehyd-Sauerstoffatomen andererseits um  $18.1^\circ$  gegeneinander verdreht. Dies und die Beteiligung der dipolaren mesomeren Grenzstruktur **7b** führt zu einer relativ langen Bindung C-1/C-8 (143 pm;  $C_{sp}-C_{sp}$ -Einfachbindung: 148 pm; Doppelbindung: 134 pm).

MNDO-Berechnungen<sup>[16]</sup> ergeben für eine teiloptimierte, völlig planare Konformation von **7** ein Dipolmoment von 3.0 D. Eine experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes von **7** war wegen des in Lösung gleichzeitig vorhandenen Valenzisomers **8** nicht möglich.

Eingegangen am 11. Mai 1981 [Z 958]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 113

[1] R. Dersch, C. Reichardt, *Synthesis* 1980, 940.

[5] C. Reichardt, W. Preßler, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 88 (1976) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 112.

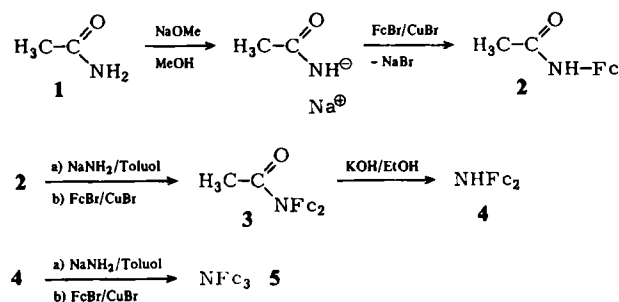
- [10] Die Konstitution von **7** geht aus der Elementaranalyse, dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie einer Röntgen-Strukturanalyse hervor. Für die Röntgen-Strukturanalyse danken wir Dr. W. Massa und R. Schmidt, Fachbereich Chemie, Universität Marburg.
- [16] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899; für die MNDO-Rechnungen danken wir Dr. E.-U. Würthwein, Universität Erlangen-Nürnberg.

### Triferrocenylamin, $\text{NFC}_3$

Von Max Herberhold\*, Max Ellinger, Ulf Thewalt und Friederike Stollmaier

Wir berichten über Herstellung, Charakterisierung und Röntgen-Strukturanalyse des tertiärenamins Triferrocenylamin,  $\text{NFC}_3$  **5** ( $\text{Fc}$  = Ferrocenyl =  $-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ).

Zur Synthese von **5** werden – ausgehend von Acetamid **1** – schrittweise drei Ferrocenyl-Substituenten an das Stickstoffatom angeheftet.



Die Zwischenstufen **3** und **4** wurden erstmals von Nesmeyanov et al. erhalten<sup>[2]</sup>. Die Ferrocenylierung von **4** mit Ferrocenylbromid/Kupfer(I)-bromid ergab nun **5** als rot-braune, luftbeständige Kristalle. **5** wurde durch Elementaranalyse, Massenspektren sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren identifiziert.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist die Umgebung des zentralen N-Atoms in **5** praktisch planar; das N-Atom ragt nur um 6 pm aus der Ebene der direkt gebundenen C-

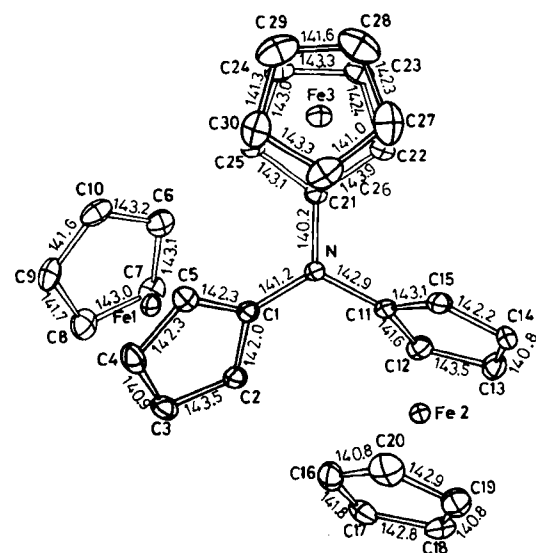


Fig. 1. Molekülstruktur von  $\text{NFC}_3$  **5** im Kristall, projiziert auf die C1, C11, C21-Ebene. Die Fehler der angegebenen Abstände liegen bei 0.6 pm

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. M. Ellinger  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. U. Thewalt, F. Stollmaier  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Atome (C1, C11 und C21) heraus (Fig. 1). Die drei Ferrocenylgruppen sind gegenüber dieser Ebene unterschiedlich – nicht etwa propellerartig – orientiert. Das Amin **5** reagiert nicht mehr basisch.

Tabelle 1 zeigt charakteristische Strukturdaten von Ammoniak und einigen tertiären Aminen. Entsprechend der Art der Substituenten am N-Atom wird die  $\text{NC}_3$ -Pyramide in der Reihe  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  –  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  –  $\text{NFC}_3$  **5** zunehmend eingeebnet.

Tabelle 1. Strukturdaten von Ammoniak und einigen tertiären Aminen.  $h$  ist der Abstand des N-Atoms von der Ebene der drei direkt gebundenen Nachbaratome.

	$\text{NH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [8a]	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [9]	$\text{NFC}_3$ <b>5</b>
$d(\text{N}-\text{H})$ [pm]	101.5			
$d(\text{N}-\text{C})$ [pm]		145.1(3)	142(4)	141.4
$\angle \text{HNN}$ [°]	106.6			
$\angle \text{CNC}$ [°]		110.9(6)	116(2)	119.8
$h$ [pm]	38	45	23	6

Eingegangen am 28. Juli 1981 [Z 956]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 98

[2] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. I. Romanenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 161 (1965) 1085; *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR* 161 (1965) 343.

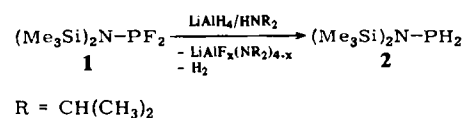
[8a] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1580.

[9] Y. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 477.

### Bis(trimethylsilyl)aminophosphan\*\*

Von Edgar Niecke\* und Reinhold Rüger

Stabilität<sup>[1]</sup> und Synthesepotential<sup>[2]</sup> des sekundären Aminophosphans  $N,N,N'$ -Tris(trimethylsilyl)diaminophosphan stimulierten unsere Suche nach einem primären Aminophosphan. Durch selektiven F/H-Austausch in Bis(trimethylsilyl)aminodifluorophosphan **1**<sup>[3]</sup> mit  $\text{LiAlH}_4/\text{HN}(\text{iPr})_2$  erhielten wir nun Bis(trimethylsilyl)aminophosphan **2** als erste Verbindung dieser Klasse.



$\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

**2** ist eine wasserklare, mindestens bis 100°C stabile, stark pyrophore Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum [70 eV:  $m/z$  193 ( $M^+$ , 30%), 192 ( $M^+ - \text{H}$ , 2.3), 191 ( $M^+ - \text{H}_2$ , 1.5), 178 ( $M^+ - \text{Me}$ , 100) etc.] gesichert ist. Das  $\text{H}_2\text{P}-\text{NSi}_2$ -Skelett läßt sich aus folgenden IR-Absorptionen von gasförmigem **2** ableiten: 2260  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{PH}_2)$ , 1070  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{PH}_2)$ , 981  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{PN})$ , 903  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{NSi}_2)$  und 479  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NSi}_2)$ .

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (30proz. in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) beweist die Tripletstruktur des Signals bei  $\delta = -59.3$  ( $J_{\text{HP}} = 189.4$  Hz) das Vorliegen der  $\text{PH}_2$ -Gruppe; der Aminligand führt dabei im Vergleich mit primären Phosphanen<sup>[4]</sup> zu einer starken Entschirmung des Phosphor-

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8460, D-4800 Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.