

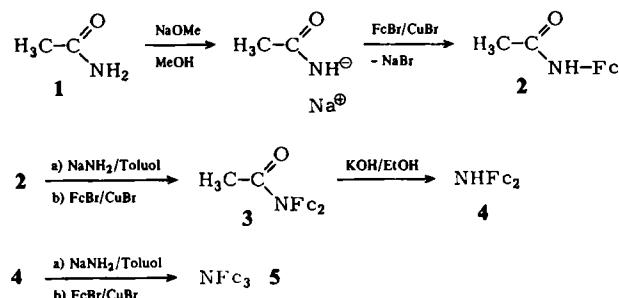
- [10] Die Konstitution von 7 geht aus der Elementaranalyse, dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sowie einer Röntgen-Strukturanalyse hervor. Für die Röntgen-Strukturanalyse danken wir Dr. W. Massa und R. Schmidt, Fachbereich Chemie, Universität Marburg.
[16] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*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

Triferrocenylamin, NFc_3

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

Wir berichten über Herstellung, Charakterisierung und Röntgen-Strukturanalyse des tertiären Amins Triferrocenylamin, NFc_3 5 ($\text{Fc} = \text{Ferrocenyl} = -\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$).

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^[2]. Die Ferrocenyllierung von 4 mit Ferrocenylbromid/Kupfer(I)-bromid ergab nun 5 als rotbraune, luftbeständige Kristalle. 5 wurde durch Elementaranalyse, Massenspektren sowie ^1H - und ^{13}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-

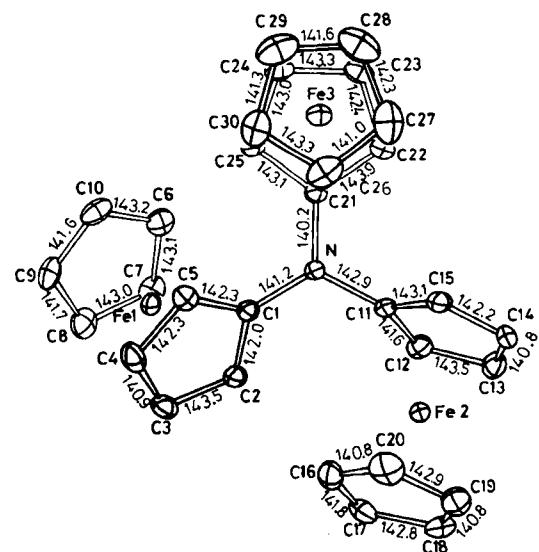


Fig. 1. Molekülstruktur von NFc_3 5 im Kristall, projiziert auf die C1-C11-C21-Ebene. Die Fehler der angegebenen Abstände liegen bei 0.6 pm.

[*] 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 I zeigt charakteristische Strukturdaten von Ammoniak und einigen tertiären Aminen. Entsprechend der Art der Substituenten am N-Atom wird die 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 eingeebnnet.

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

	NH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [8a]	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [9]	NFc_3 5
$d(\text{N}-\text{H})$ [pm]	101.5			
$d(\text{N}-\text{C})$ [pm]		145.1(3)	142(4)	141.4
$\angle \text{NHN}$ [$^\circ$]	106.6			
$\angle \text{CNC}$ [$^\circ$]		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.

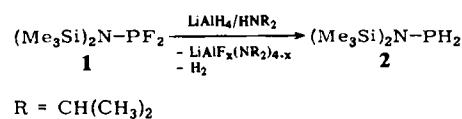
[8a] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1580.

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

Bis(trimethylsilyl)aminophosphoran**

Von Edgar Niecke* und Reinhold Rüger

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



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 m, 2255 sh $\nu_{as,as}(\text{PH}_2)$, *1070 m $\delta(\text{PH}_2)$, 981 m $\nu(\text{PN})$, 903 st $\nu_{as}(\text{NSi}_2)$ und 479 cm^{-1} m $\nu_s(\text{NSi}_2)$.

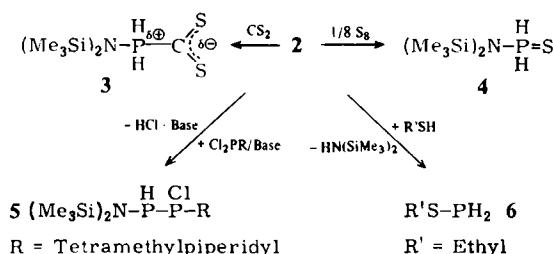
Im ^{31}P -NMR-Spektrum (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.) beweist die Triplettsstruktur des Signals bei $\delta = -59.3$ ($^1J_{\text{HP}} = 189.4$ Hz) das Vorliegen der PH_2 -Gruppe; der Aminligand führt dabei im Vergleich mit primären Phosphanen^[4] zu einer starken Entschirmung des Phosphor-

[*] 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.

kerns. ^1H -, $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - und $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.) zeigen die für freie Rotation um die P—N-Bindung zu erwartenden Signalgruppen: ^1H : $\delta = 0.29$ ($^4J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz), 4.75 ($^1J_{\text{HP}} = 189.5$ Hz); ^{13}C : $\delta = 1.14$ ($^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz) und ^{29}Si : $\delta = 10.41$ ($^2J_{\text{SiP}} = 10.8$ Hz).

Die hohe Reaktivität gegenüber oxidativem Angriff oder nucleophiler Substitution am Phosphoratom machen **2** zu einem vielseitig verwendbaren Synthesebaustein. Beispielsweise reagiert **2** mit Kohlenstoffdisulfid bzw. Schwefel glatt unter Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors zu **3^[5]** bzw. **4^[5]**, während mit Dichlorphosphananen β -funktionelle Diphosphane wie **5^[5]** und mit Thiolen primäre Mercaptophosphane wie **6^[5]** zugänglich sind.



Arbeitsvorschrift

Alle Versuche wurden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Inertgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden säulenchromatographisch über Al_2O_3 , super I, basisch, nachgereinigt und getrocknet. ~ **2**: Zu 6.97 g (30 mmol) **1** in 60 mL Pentan werden bei -20°C 1.14 g (30 mmol) LiAlH_4 und 2.2 g (20 mmol) $\text{HN}(\text{iPr})_2$ gegeben. Unter Röhren werden 10 mL Tetrahydrofuran zugesetzt, wobei die Reaktion anspringt (Gasentwicklung). Während 1 d Röhren wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Lösungsmittel und Produkt werden im Ölumpenvakuum über drei Fallen (-10°C , -50°C , -196°C) abgezogen, der Rückstand wird dabei auf 50°C erwärmt. **2** kondensiert bei -10°C und -50°C zusammen mit Lösungsmittelresten. Fraktionierende Destillation im Vakuum ergibt 3.15 g (16 mmol \approx 53%) reines **2**.

Eingegangen am 11. August 1981 [Z 970]

- [1] E. Niecke, G. Ringel, *Angew. Chem.* **89** (1977) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 486.
- [2] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **93** (1981) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 385; Z. *Naturforsch. B* **36** (1981) 1566; Phosphorus Sulfur, im Druck.
- [3] W. Flick, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1973.
- [4] J. F. Brazier, D. Houalla, M. Loenig, R. Wolf, *Top. Phosphorus Chem.* **8** (1976) 99.
- [5] $^1\text{P-NMR}$: **3**: $\delta = 2.4$ (t, $^1J_{\text{HP}} = 496$ Hz); **4**: $\delta = -0.4$ (t, $^1J_{\text{PH}} = 490$ Hz); **5** (bevorzugtes Stereoisomer): $\delta = 61.1$ (d, d, $^1J_{\text{PP}} = 151$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 35$ Hz); 6.0 (d, d, $^1J_{\text{PP}} = 151$ Hz, $^1J_{\text{HP}} = 201.5$ Hz); **6**: $\delta = -115$ (tt, $^1J_{\text{HP}} = 193$ Hz, $^1J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

Ist Hexazin stabil?

Von Hanspeter Huber*

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem haben Vogler et al.^[1] aufgrund experimenteller Hinweise die Existenz von N_6 (Hexazin, Hexaazabenzo, Cyclohexaaazatrien) bei tiefen Temperaturen postuliert. Zur Diskussion der Indizien wurden auch drei theoretische Arbeiten zitiert, wovon eine^[2b] dahingehend inter-

pretiert wurde, daß N_6 „geringsfügig stabilisiert“ sei. Im folgenden wird eine bedeutend genauere Rechnung vorgestellt; die früheren Arbeiten sollen kritisch beleuchtet werden.

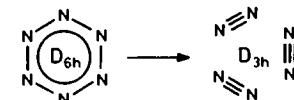
Die semiempirische Studie von *Dewar*^[2c] umfaßt zwei Rechnungen: Eine MNDO/3-Rechnung sagt voraus, daß Hexazin stabiler sei als Distickstoff; *Dewar* bezeichnet dieses Resultat wegen fehlender Berücksichtigung der Abstoßung zwischen den einsamen Elektronenpaaren als unzuverlässig. Eine MNDDO/1-Rechnung ergibt, daß N_6 eine um 1351 kJ/mol höhere Energie als 3N_2 hat und ohne Aktivierungsbarriere zerfällt.

Palmer et al.^[2a] benutzten für ihre ab-initio-SCF-Rechnung ohne Geometrieoptimierung eine Minimalbasis. Die so erhaltenen Energien zeigt Tabelle 1. Über die Stabilität von Hexazin wurde keine Aussage gemacht.

Tabelle 1. Theoretischer Stabilitätsvergleich Hexazin/Distickstoff.

Methode	$\text{N}_6, E/E_h$	$\text{N}_2, E/E_h$	$(\text{N}_6 - 3\text{N}_2), E/\text{kJ mol}^{-1}$
Lit. [2a]	-325.290	-108.526	756
Lit. [2b]	-325.468	-108.569	631
FOGO	-325.988	-108.801	1089

Wright^[2b] verwendete für seine ab-initio-SCF-Rechnung mit Geometrieoptimierung in D_{6h} -Symmetrie ebenfalls eine Minimalbasis. Die Energien sind für die optimale Bindungslänge von 137.9 pm auch in Tabelle 1 aufgeführt. Durch Vergleich mit Standardbindungsenergien und der entsprechenden Rechnung für N_4 kommt er zum Schluß, daß Hexazin „a genuine stabilizing effect“ zeigt. Ob aber der Zerfall $\text{N}_6 \rightarrow 3\text{N}_2$ durch eine Aktivierungsbarriere verhindert wird, wurde nicht untersucht. Ein solcher Zerfall wäre nur unter Erniedrigung der Symmetrie von D_{6h} auf D_{3h} möglich.



Wir haben ausgehend von der Geometrie nach *Wright*^[2b] die Struktur von N_6 in D_{6h} -Symmetrie optimiert. Dazu verwendeten wir die FOGO-Methode^[3] mit gleitenden Orbitallen; dies entspricht einer (DZ+P)-Basis und somit einer wesentlichen Verbesserung gegenüber den früheren Rechnungen mit Minimalbasis (die Totalenergie liegt um 1360 kJ/mol tiefer als diejenige der bisher besten Rechnung^[2b]). Die Energie für den bei einem NN-Abstand von 131.1 pm gefundenen stationären Punkt ist ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben.

Um zu entscheiden, ob es sich bei diesem stationären Punkt um ein echtes Minimum handelt, wurde die Kraftkonstantenmatrix mit der „Force“-Methode nach *Pulay*^[4] berechnet. Die Normalkoordinatenanalyse ergab, daß es sich nicht um ein Minimum, sondern um einen Sattelpunkt handelt. N_6 in D_{6h} -Symmetrie ist also nach unserer Rechnung nicht stabil, sondern zerfällt in Übereinstimmung mit der MNDDO/1-Rechnung von *Dewar* ohne Aktivierungsbarriere. Eine Erweiterung der Basis dürfte nach den Erfahrungen mit Rechnungen solcher Qualität das Resultat nicht wesentlich ändern. Eine Geometrieoptimierung unter Einbeziehung der Elektronenkorrelation (und einer genügend großen Basis) ist vorläufig zu aufwendig. Der Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Stabilität ist schwierig abzuschätzen. Eine Stabilisierung durch Solvatation ist ebenfalls nicht völlig auszuschließen.

[*] Dr. H. Huber

Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)