

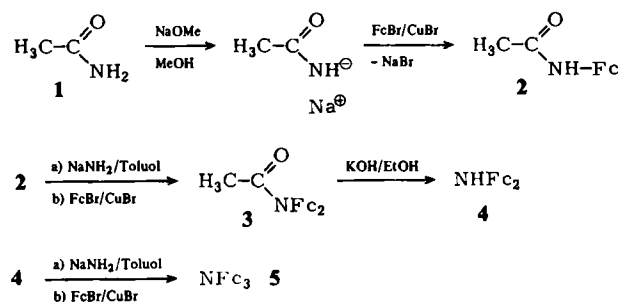
- [10] Die Konstitution von **7** geht aus der Elementaranalyse, dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sowie einer Röntgen-Strukturanalyse hervor. Für die Röntgen-Strukturanalyse danken wir Dr. W. Massa und R. Schmidt, Fachbereich Chemie, Universität Marburg.
- [16] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. 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** (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^[2]. Die Ferrocenylierung von **4** mit Ferrocenylbromid/Kupfer(I)-bromid ergab nun **5** als rot-braune, 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-

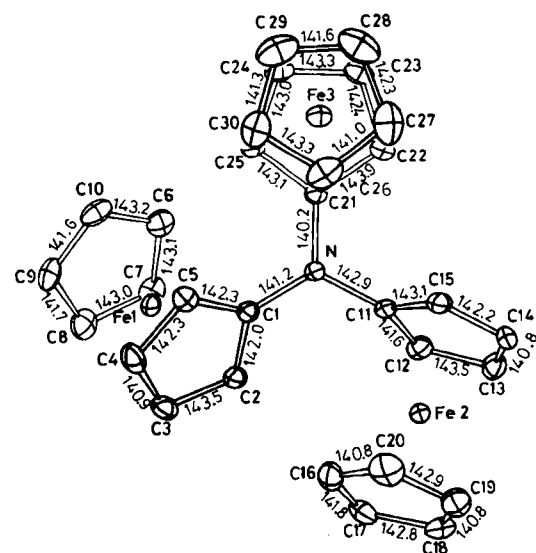


Fig. 1. Molekülstruktur von NFC_3 **5** im Kristall, projiziert auf die C1, C11, C21-Ebene. Die Fehler der angegebenen Abstände liegen bei 0.6 pm

[*] 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 1 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 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ – $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ – 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.

	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
$\angle \text{HNN}$ [°]	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.

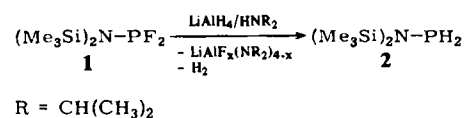
[8a] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1580.

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

Bis(trimethylsilyl)aminophosphan**

Von Edgar Niecke* und Reinhold Rüger

Stabilität^[1] und Synthesepotential^[2] 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**^[3] mit $\text{LiAlH}_4/\text{HN}(\text{iPr})_2$ erhielten wir nun Bis(trimethylsilyl)aminophosphan **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 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{PH}_2)$, 1070 cm^{-1} $\delta(\text{PH}_2)$, 981 cm^{-1} $\nu(\text{PN})$, 903 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NSi}_2)$ und 479 cm^{-1} $\nu_s(\text{NSi}_2)$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.) beweist die Tripletstruktur des Signals bei $\delta = -59.3$ ($J_{\text{HP}} = 189.4$ 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.