

Abb. 1. Struktur des zentrosymmetrischen Kations in **6** im Kristall. Willkürliche Radien, die H-Atome sind weggelassen. Au-C-Bindungslängen [Å]: für Au1 2.07, Au2 2.10, 2.10, Au3 2.10, 2.10, Au4 (nicht gezeigt) 2.06, 2.06 (Standardabweichungen 0.01).

Kations in **6** ist in Abbildung 1 gezeigt. Sein Metallgerüst ist eine lineare Kette aus fünf Goldatomen (Au-Au-Au-Bindungswinkel 176.3(1), 180°), die alle quadratisch planar koordiniert sind (maximale Abweichung von den idealen Winkeln 5.7°). Das Zentralatom Au1 liegt auf dem Symmetriezentrum in 1/2, 1/2, 0; als Atomabstände wurden gefunden: Au1-Au2 2.755(1), Au2-Au3 2.640(1) Å (zum Vergleich: 2.769(1) über den achtgliedrigen Ring sowie 2.572(1) Å terminal in der Verbindung  $\{[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}$ <sup>[1]</sup>). Das in Abbildung 1 nicht gezeigte Anion  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^\ominus$  liegt mit seinem Au-Atom (Au4) auf der zweizähligen Achse in 0, y, 1/2.

Die Zuordnung von Oxidationszahlen zu den Goldatomen des fünfkernigen Kations ist ein problematisches Unterfangen. Betrachtet man das zentrale Atom Au1 als Gold(I)-Zentrum in einer anionischen Einheit  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^\ominus$ , die durch die Reduktion des ursprünglichen Gold(III)-Zentrums in  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$  durch zwei  $\text{C}_6\text{F}_5^\ominus$ -Gruppen, die von jeweils einem ursprünglichen Gold(II)-Zentrum in **2** stammen, gebildet wurde, dann ist **6** die erste Verbindung mit quadratisch-planar koordiniertem Gold(I). Wir bevorzugen diese Beschreibung, möchten aber noch eine andere Möglichkeit vorstellen: Wenn Au1 die Oxidationsstufe III als Teil einer kationischen  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^\oplus$ -Einheit zugeordnet wird, dann sollte Au2 ein Gold(I)- und Au3 ein Gold(II)-Zentrum sein; auch dies wäre ein bisher nicht beobachteter Zustand.

Eingegangen am 6. September 1990 [Z 4171]

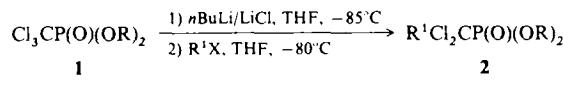
- [1] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. T. Tartón, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 740.
- [2] Alle Komplexe liefern befriedigende Elementaranalysen (C,H,N,Au) und IR-Spektren. NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ : **2**:  $\delta^1\text{H} = 7.96 - 7.26$  (m, 20 H, Ph), 164 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.8$  Hz);  $\delta^{31}\text{P} = 43.3$  (s);  $\delta^{19}\text{F} = -121.17$  (m, o-F), -160.96 (t, p-F), -161.79 (m, m-F). **3**:  $\delta^1\text{H} = 7.58 - 7.26$  (m, 20 H, Ph), 1.84 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 10.12$  Hz);  $\delta^{31}\text{P} = 35.39$  (s). **4**:  $\delta^1\text{H} = 7.7 - 7.32$  (m, 20 H, Ph), 1.84 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11.53$  Hz), 2.99 (m, 8 H, thf), 1.96 (m, 8 H, thf);  $\delta^{31}\text{P} = 41.7$  (s). **5**:  $\delta^1\text{H} = 8.17 - 7.30$  (m, 30 H, Ph, py), 1.87 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11.23$  Hz);  $\delta^{31}\text{P} = 39.7$  (s). **6**:  $\delta^1\text{H} = 7.52 - 7.27$  (m, 40 H, Ph), 2.07 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 13.8$  Hz), 1.33 (d, 8 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11.2$  Hz);  $\delta^{31}\text{P} = 35.5$  (br. s);  $\delta^{19}\text{F} = -117.27$  (m, 4 F, o-F), -121.86 (m, 8 F, o-F), -123.75 (m, 4 F, o-F), -157.47 (t, 2 F, p-F), -159.71 (t, 2 F, p-F), -161.91 (t, 4 F, p-F), -160.85 (m, 4 F, m-F), -162.43 (m, 4 F, m-F), -163.84 (m, 8 F, m-F).
- [3] H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, D. A. Briggs, M. A. Guerra, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 357.
- [4] Kristallographische Daten:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{P}_4\text{Au}_6(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 23.557(8)$ ,  $b = 22.228(7)$ ,  $c = 24.149(9)$  Å,  $\beta = 112.03(3)$ °,  $V = 11722$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 178$  K,  $R = 0.042$  für 6555 unabhängige beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54941, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Synthese von nicht stabilisierten Phosphaalkinen durch HCl-Eliminierung in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion

Von J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac und J. M. Denis \*

In jüngster Zeit finden Phosphaalkine in der Synthese als nützliche Bausteine zunehmende Beachtung<sup>[1]</sup>. Die durch tertiäre oder sekundäre Alkylgruppen stabilisierten Derivate sind einfach durch eine Base-induzierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den entsprechenden  $\alpha$ -Trimethylsiloxy-*P*-trimethylsilylphosphaalkenen zugänglich<sup>[2]</sup>. Für die nicht stabilisierten Phosphaalkine gibt es mit der Ausnahme von  $\text{HC} \equiv \text{P}$  und  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{P}$ , die in geringer Ausbeute durch Blitz-Vakuum-Thermolyse der entsprechenden Dichlorphosphane hergestellt werden können<sup>[3]</sup>, bis jetzt keine brauchbare Synthesemethode. Kürzlich haben wir gezeigt, daß (Dichlormethyl)phosphoran als Syntheseäquivalent zu  $\text{HC} \equiv \text{P}$  angesehen werden kann<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über eine einfache Möglichkeit,  $\text{HC} \equiv \text{P}$  und andere nicht stabilisierte Phosphaalkine zu synthetisieren: die Eliminierung von HCl aus den entsprechenden (Dichloralkyl)phosphoraten in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion (VGSR)<sup>[5]</sup>.

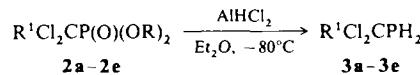
Halogen-Metall-Austausch zwischen **1** und  $n\text{BuLi}$  in Gegenwart von LiCl und saure Hydrolyse oder Alkylierung führte zu den (Dichloralkyl)phosphonaten **2**<sup>[6]</sup>. Mit dem



$\mathbf{R} = i\text{Pr}$   
**a**,  $\text{R}' = \text{H}$ ; **b**,  $\text{R}' = \text{Me}$ ; **c**,  $\text{R}' = \text{Et}$ ; **d**,  $\text{R}' = n\text{Bu}$ ; **e**,  $\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}$

hier verwendeten Diisopropylester **1** verläuft die Reaktion sauberer und mit besseren Ausbeuten als mit dem in analogen Umsetzungen bisher verwendeten Diethylester **1** mit  $\text{R} = \text{Et}$ .

Die chemoselektive Reduktion der Phosphonate **2** zu **3** gestaltete sich schwierig: Die besten Resultate wurden mit  $\text{AlHCl}_2$  als elektrophilem, reduzierendem Agens in Diethylether bei tiefen Temperaturen erzielt<sup>[7]</sup>. Um die Polymerisation der Produkte **3** zu verhindern, müssen sie schnell destillativ gereinigt werden. Auch **1** selbst ließ sich so reduzieren (**3f**,  $\text{R}' = \text{Cl}$ ).



Die gereinigten (Dichloralkyl)phosphane **3** können in Gegenwart kleiner Mengen Hydrochinon mehrere Wochen im Kühlschrank (5 °C) aufbewahrt werden. Die Stabilität der Verbindungen bei Raumtemperatur ist von den Substituenten abhängig: **3e** und **3f** zerersetzen sich in wenigen Stunden, die Derivate **3b**-**3d** dagegen können mehrere Tage aufbewahrt werden. Die Stammverbindung **3a** lagert sich sauber, wahrscheinlich über zwei HCl-Eliminierungen und -Addition-

[\*] Dr. J. M. Denis, Dr. J. C. Guillemin, Dipl.-Chem. T. Janati  
 Groupe de Physicochimie Structurale, URA CNRS N° 704  
 Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
 Dr. P. Guenot  
 CRMPO  
 Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
 Dr. P. Savignac  
 DCPH  
 Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau (Frankreich)

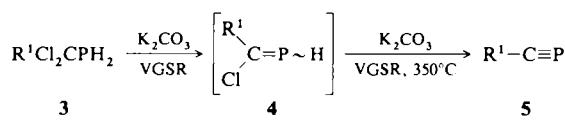
nen, in das Dichlorphosphan  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  um. Die Phosphane **3** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) charakterisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der (Dichloralkyl)phosphane **3**, *J* in Hz.

<b>3</b>	$\text{R}^1$	$\delta^1\text{H}$ [a]	$\delta^{31}\text{P}$ ( $^1\text{J}(\text{P}, \text{H})$ ) [a]	$\delta^{13}\text{C}$ ( $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ ) [a]	$m/z$ von $M^\oplus$ gef. (ber.)
<b>a</b>	H	6.19	— 78 (199)	61.6 (26)	115.935 (115.9349)
<b>b</b>	Me	2.45	— 46 (196)	80.3 (25)	129.951 (129.9506)
<b>c</b>	Et	2.40 ( $\text{CH}_3$ )	— 56 (197)	86.1 (26)	143.967 (143.9662)
<b>d</b>	<i>n</i> Bu	2.41 ( $\text{CH}_3$ )	— 53 (197)	85.2 (26)	137.028 (137.0287) [b]
<b>e</b>	$\text{Me}_3\text{Si}$	0.32 ( $\text{CH}_3$ )	— 79 (195)	73.9 (30)	187.974 (187.9745)
<b>f</b>	Cl	—	— 12 (200)	89.8 (42)	149.895 (149.8960)

[a]  $\text{CDCl}_3$ , TMS, Raumtemperatur. [b] ( $M - \text{Cl}$ ) $^\oplus$ .

Wegen der Acidität der beiden *P*-gebundenen H-Atome lassen sich die Phosphane **3** in einer VGSR mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als fester Base leicht dehydrochlorieren<sup>[5]</sup>. Zunächst arbeiteten wir bei  $200^\circ\text{C}$ , aber die intermediären *C*-Chlorphosphaalkene **4** polymerisierten sogar bei tiefen Temperaturen. Vollständige HCl-Eliminierung wird bei  $350^\circ\text{C}$  beobachtet<sup>[8]</sup>.



Die Phosphaalkine **5** wurden nach Standardmethoden<sup>[5]</sup> gesammelt und durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert (Tabelle 2). Verbindung **5b** wurde z. B. aus  $1.8 \times 10^{-2}$  mol **3b** in 60% Ausbeute erhalten (siehe Experimentelles).

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten, Ausbeuten und Stabilitäten der Phosphaalkine **5**, *J* in Hz.

<b>5</b>	$\text{R}^1$	$\delta^1\text{H}$ [a]	$\delta^{31}\text{P}$ [a]	$\delta^{13}\text{C}$ ( $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ ) [a]	$v_{\text{CP}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$m/z$ von $M^\oplus$ gef. (ber.)	Ausbeute [%] [b]	Halbwertszeit [c]
<b>a</b>	H	2.90 [d]	— 32 [d]	158.0 (56) [e]	1267 [f]	43.9818 [g] (43.98159)	80	6 h
<b>b</b>	Me	2.20 [h]	— 61 [h]	170.8 (49) [e]	1559 [i]	57.9972 (57.99724)	80	> 7 d
<b>c</b>	Et	2.30 ( $\text{CH}_3$ )	— 62	177.0 (44)	1552 [j]	72.0131 (72.01289)	80	> 7 d
<b>d</b>	<i>n</i> Bu	2.38 ( $\text{CH}_3$ )	— 59	176.4 (43)	1545 [j]	100.044 (100.0442)	70	> 7 d
<b>e</b>	$\text{Me}_3\text{Si}$	0.07 ( $\text{CH}_3$ )	+ 99 [k]	201.9 (13) [k]	1572 [l]	116.021 (116.0211)	65	1 d
<b>f</b>	Cl	—	— 116	126.4 (17)	1460 [l]	77.9425 [g] (77.94262)	60	10 h

[a]  $\text{CDCl}_3$ , TMS, Raumtemperatur. [b] Alle Reaktionen wurden im analytischen Maßstab durchgeführt ( $2 \times 10^{-3}$  mol **3**), die Ausbeuten wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch mit einem internen Standard ermittelt. [c] In 2–5 proz. Lösungen in THF bei  $20^\circ\text{C}$ . [d] Literaturwerte:  $\delta^1\text{H} = 2.90$ ,  $\delta^{31}\text{P} = 32$  [3b]. [e] Siehe [3b]. [f] Film, 77 K; Literaturwerte: 1279 [9]. [g] Tandem-VGSR-HRMS [5b]. [h] Literaturwerte:  $\delta^1\text{H} = 2.20$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -60$  [3b]. [i] Siehe [10]. [j]  $\text{CCl}_4$ , Raumtemperatur. [k] Literaturwerte:  $\delta^{31}\text{P} = +96$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 201.4$  (14) [11]. [l] Film, 77 K.

## Experimentelles

**Achtung:** Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt, da die (Dichloralkyl)phosphane und die Phosphaalkine pyrophor sind.

**3a–3d, 3f:** In einem 250 mL-Dreihalskolben wird  $\text{LiAlH}_4$  (1.33 g,  $3.5 \times 10^{-2}$  mol) in 100 mL frisch destilliertem Diethylether auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann gibt man schnell  $\text{AlCl}_3$  (14.0 g,  $1.05 \times 10^{-1}$  mol) zu. Die Suspension wird auf  $10^\circ\text{C}$  erwärmt und erneut auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Das in Diethylether (25 mL) gelöste Phosphoran **1** ( $2.5 \times 10^{-2}$  mol) wird nun zugetropft; dabei darf die Temperatur  $-70^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Nach Ende der Zugabe wird die Mischung wieder auf  $10^\circ\text{C}$  erwärmt, und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum in eine Kühlzelle einkondensiert. Anschließend wird der Ether bei Normaldruck weitgehend abdestilliert (Ölbadtemperatur  $< 70^\circ\text{C}$ ). Der Kolben mit der konzentrierten Lösung (etwa 10 mL) wird auf  $-67^\circ\text{C}$  gekühlt und 20 min bei  $10^{-2}$  mbar evakuiert, um die Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Destillation des Rückstandes im Vakuum ergibt das reine Phosphan (Ausbeute ca. 50%).

**3e:** Die Reduktion wird wie für die anderen Phosphane **3** beschrieben durchgeführt. Um das Polymerisieren von **3e** beim Erwärmen zu verhindern, werden 5 g  $\text{NaHCO}_3$  bei Raumtemperatur zu den gerührten, dekantierten Lösung gegeben. Nach 5 min wird die Lösung filtriert und im Vakuum destilliert. **3e** kondensiert als weißer Feststoff in der Kühlzelle ( $-40^\circ\text{C}$ ), während der Diethylether abgezogen wird (Ausbeute 70%,  $F_p > 60^\circ\text{C}$  (Zers.)).

**5b** durch VGSR [5]: Getrocknetes, fein gemahlenes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (150 g) wird in der VGSR-Apparatur (Pyrex-Rohr mit  $l = 80$  cm, Innendurchmesser 4 cm) horizontal zwischen zwei Glaswolle-Bauschen im Abstand von 60 cm verteilt. **3b** ( $2.4 \text{ g}, 1.83 \times 10^{-2}$  mol) wird langsam unter Vakuum verdampft (1 g pro Stunde) und durch die auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzte [8] und mit einer Kühlzelle (77 K), die einen Schlenk-Kolben am unteren Ende trägt, verbundene Apparatur geleitet. Die Falle wird dann von der Apparatur und der Vakuum-Pumpe mit einem Absperrhahn getrennt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei kondensiert das Phosphaalkin **5b** ( $0.64 \text{ g}, 1.1 \times 10^{-2}$  mol) in den auf 77 K gekühlten Schlenk-Kolben (Ausbeute 60%).

Analytische Proben der Phosphaalkine **5a–5f**: Die für **5b** beschriebenen Prozeduren wurde modifiziert: Das Lösungsmittel (THF oder  $\text{CDCl}_3$ ) wird zusammen mit **5** (ca.  $1.4 \times 10^{-3}$  mol) in die Kühlzelle einkondensiert und diese Lösung bei Normaldruck unter trockenem  $\text{N}_2$  in den Schlenk-Kolben überführt.

Eingegangen am 19. Juli,  
veränderte Fassung am 15. Oktober 1990 [Z 4074]

CAS-Registry-Nummern:

**2a**, 55696-11-2; **2b**, 56798-07-3; **2c**, 131352-03-9; **2d**, 131323-80-3; **2e**, 131323-81-4; **2f**, 88020-45-5; **3a**, 125750-80-3; **3b**, 131323-82-5; **3c**, 131323-83-6; **3d**, 131323-84-7; **3e**, 131323-85-8; **3f**, 131323-86-9; **5a**, 6829-52-3; **5b**, 67517-97-9; **5c**, 131323-87-0; **5d**, 131323-88-1; **5e**, 75192-38-0; **5f**, 52323-02-1.

Die NMR-Daten stimmen für **5a**, **5b** und **5e** gut mit den Literaturwerten<sup>[3b, 11]</sup> überein und sind für die neuen Verbindungen **5c**, **5d** und **5f** passend. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Hochfeld-Signal wie für **5f** wurde auch für  $\text{FC}\equiv\text{P}$  beobachtet ( $\delta = -205$ )<sup>[12]</sup>. Die Phosphaalkine **5** können mehrere Stunden oder Tage unter Inertgas in THF gelöst aufbewahrt werden (siehe Tabelle 2). Diese Stabilität ist höher als die bisher beobachtete; sie kann durch die Reinheit der Produkte erklärt werden. Auch bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse von  $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$  bei  $850^\circ\text{C}$  entstand in geringen Ausbeuten das Chlorphosphaalkin **5f**<sup>[13]</sup>.

[1] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; c) M. Regitz, *Chem. Rev.* 90 (1990) 191.

[2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.

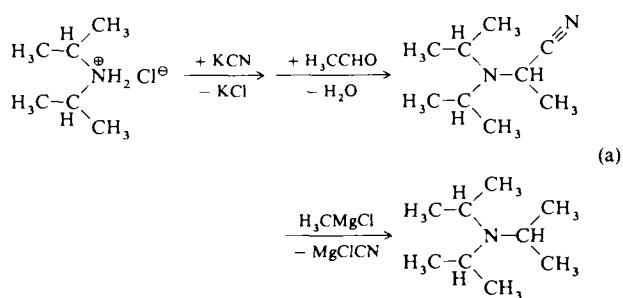
[3] a) T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 333; b) B. Pellerin, J. M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5723; c) E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 338 (1987) 329; d) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmonds, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 460; e) M. Hermesdorf, M. Birkel, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 46 (1989) 31.

- [4] J. C. Guillemin, M. Le Guennec, J. M. Denis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 988; J. M. Denis, J. C. Guillemin, M. Le Guennec, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49 & 50 (1990) 317.
- [5] Andere VGSR-Experimente: a) B. De Corte, J. M. Denis, N. De Kimpe, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1147; J. C. Guillemin, J. M. Denis, *Tetrahedron* 44 (1988) 4431; S. Lacombe, B. Pellerin, J. C. Guillemin, J. M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 5958; b) L. Wazneh, J. C. Guillemin, P. Guenot, J. M. Denis, Y. Vallée, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5899.
- [6] D. Seyferth, R. S. Marmor, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 237; P. Savignac, M. Dreux, P. Coutrot, *Tetrahedron Lett.* 1975, 609; P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux, P. Coutrot, *Synthesis* 1975, 535; P. Coutrot, C. Laurenco, J. F. Normant, P. Perriot, P. Savignac, J. Villieras, *ibid.* 1977, 615.
- [7]  $\text{AlHCl}_2$  haben wir bereits erfolgreich zur chemoselektiven Reduktion anderer  $\alpha$ -funktionalisierter Phosphonate eingesetzt: J. L. Cabioch, B. Pellerin, J. M. Denis, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 44 (1989) 27; J. L. Cabioch, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 227.
- [8] Zur Minimierung der Zersetzungreaktion wurde bei **3f** die feste Base nur auf 230 °C erhitzt.
- [9] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1769; J. M. Garneau, A. Cabana, *J. Mol. Spectrosc.* 87 (1981) 490.
- [10] K. Ohno, Y. Yamamoto, H. Matsuura, H. Murata, *Chem. Lett.* 1984, 413.
- [11] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2159.
- [12] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 653.
- [13] B. Pellerin, J. M. Denis, unveröffentlichte Ergebnisse. Die bei der Tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Analyse der Produkte der  $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ -Thermolyse erhaltene chemische Verschiebung von **5f** ( $\delta^{31}\text{P} = 3.4$  [1c]) scheint falsch zu sein.

Tabelle 1. X-N-X-Bindungswinkel  $\alpha$ , Inversionsbarrieren  $\Delta H_{\text{inv}}^*$  und erste vertikale Ionisierungsenergien  $\text{IE}_1^*$  von Ammoniak und ausgewählten Derivaten  $\text{NX}_3$  [3].

X =	H	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$	F
$\alpha [\text{°}]$	106.6	110.9	117.9	102
$\Delta H_{\text{inv}}^* [\text{kJ mol}^{-1}]$	24.5	31.4	?	ca. 250
$\text{IE}_1^* [\text{eV}]$	10.85	8.44	12.52	13.83

Substituenteneffekte (Tabelle 1) auf ein dynamisches Zentrum mit freiem Elektronenpaar haben uns – ergänzt durch die Ergebnisse umfangreicher quantenchemischer Berechnungen<sup>[4]</sup> – auf die Moleküleigenschaften von Triisopropylamin neugierig gemacht, welches durch dreistufige Synthese<sup>[5]</sup> zugänglich ist [Gl. (a)].



## Triisopropylamin, ein sterisch überfülltes Molekül mit eingeebnetem $\text{NC}_3$ -Pyramide und einem p-Typ-Stickstoffelektronenpaar\*\*

Von Hans Bock\*, Ilka Göbel, Zdenek Havlas,  
Siegfried Liedle und Heinz Oberhammer\*

Gewidmet Jean-Marie Lehn

Die „Ammoniak-Uhr“, das auf dem Umlappen der 37 pm hohen  $\text{NH}_3$ -Pyramide in  $4.2 \times 10^{-11}$  s beruhende Zeitnormal, ist ein bevorzugtes Lehrbuch-Beispiel für Moleküldynamik<sup>[1a]</sup> und insbesondere für den nicht-klassischen Tunnel-Effekt in einem Doppelminimum-Potential<sup>[1b, c]</sup>. Die Gasphasenstruktur und weitere charakteristische Moleküleigenschaften wie die Inversionsbarriere  $\Delta H_{\text{inv}}^*$  oder die erste vertikale Ionisierungsenergie  $\text{IE}_1^*$  von Aminen  $\text{NH}_{3-n}\text{X}_n$  sind stark von den Substituenten X abhängig (Tabelle 1).

Weitgehende Einebnung oder Planarität werden erreicht mit Gruppen X =  $\text{SF}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{GeH}_3$  oder  $\text{SCF}_3$ <sup>[12]</sup>; die niedrigsten Inversionsbarrieren weisen Derivate  $\text{H}_2\text{NX}$  mit einem  $\pi$ -Acceptor-Substituenten wie X = CHO, CN oder  $\text{NO}_2$  auf ( $\Delta H_{\text{inv}}^* = 4.6, 8.5$  bzw.  $11.3$  [kJ mol $^{-1}$ ]<sup>[1b]</sup>) und die niedrigsten Ionisierungsenergien das fluktuierende  $\text{N}(\text{CH}_2\text{SiR}_3)_3$  (R =  $\text{CH}_3$ ; 7.66 eV<sup>[13]</sup>) sowie das starre Azabicyclo[3.3.3]dodecan (7.13 eV<sup>[13]</sup>). Diese gewaltigen elektronischen ( $\Delta\text{IE}_1^* = 6.6$  eV) und/oder sterischen ( $\Delta\alpha = 18^\circ$ )

Die Erwartungen wurden nicht enttäuscht: Das Photoelektron-Spektrum (Abb. 1 A) zeigt eine „einsame“ Ionisationsbande bei 7.18 eV, welche nach MNDO-Berechnungen<sup>[4c, d]</sup> einem eingeebneten Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{\chi}(^2\text{A})$  zuzuordnen ist und einen dominanten N-Elektronenpaar-Beitrag aufweist<sup>[16]</sup>. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 1 B) in aprotischer THF-Lösung ( $c_{\text{H}}^{\oplus} < 1$  ppm) belegt eine reversible Einelektronen-Oxidation bei + 0.71 V<sup>[17]</sup>, d.h. die übliche oxidative Abspaltung der  $\alpha$ -H von Trialkylaminen zu den entsprechenden Immonium-Ionen  $\text{R}_2\text{N}^{\oplus} = \text{CR}'_2$  erfolgt nicht oder nur langsam. Das ESR-Signalmuster des mit  $\text{SbF}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugten Radikalations (Abb. 1 C) besteht aus einem um  $g = 2.0035$  zentrierten  $^{14}\text{N}$ -Triplet mit  $a_{\text{N}} = 1.934$  mT im Intensitätsverhältnis 1:1:1<sup>[8]</sup>; etwaige Kopplungen zu den 21 Wasserstoffkernen müssen innerhalb der Linienbreite von 0.367 mT liegen. Mit diesen Befunden stimmen geometrieoptimierte MNDO open shell-Berechnungen<sup>[4d]</sup> überein, welche als globales Minimum für  $((\text{H}_3\text{C}_2\text{HC})_3\text{N}^{\oplus})$  eine  $C_{3v}$ -Struktur mit in der  $\text{NC}_3$ -Ebene angeordneten H-C-Bindungen voraussagen.

Die aus den ungewöhnlichen Moleküleigenschaften von Triisopropylamin (Abb. 1) zu folgernde<sup>[6–8]</sup> und durch geometrieoptimierte Näherungsberechnungen<sup>[4]</sup> nahegelegte Struktur mit eingeebnetem  $\text{NC}_3$ -Gerüst wird durch Elektronenbeugung in der Gasphase experimentell bestätigt<sup>[19]</sup> (Abb. 2).

Analyse der durch Fourier-Transformation der Streuintensitäten<sup>[9a]</sup> berechneten Radialverteilungsfunktion (Abb. 2) führt zu einer Molekülstruktur mit angrenzender  $C_3$ -Symmetrie. Für die „least-squares“-Analyse der Streuintensitäten<sup>[9b]</sup> wurden lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie für die Methylgruppen und  $C_s$ -Symmetrie für die Isopropylgruppen angenommen und alle C-H-Bindungslängen gleichgesetzt. Die experimentellen Werte für die C-N-C-Bindungswinkel von  $119.2(3)^\circ$ , die einer Abknickung von  $5.2(11)^\circ$  aus der Ebene entsprechen, und die C-N-C'-H'-Diederwinkel von  $5.0(18)^\circ$  zeigen nur geringe Abweichungen von einer planaren  $C_{3v}$ -Konfiguration der  $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Einheit mit C-N-C  $120^\circ$  und C-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. I. Göbel, Dr. Z. Havlas

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main

Prof. Dr. H. Oberhammer, Dipl.-Chem. S. Liedle

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen

[\*\*] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 5. Mitteilung, sowie Gasphasenstrukturen eingeebnete Amine, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z. H.) sowie den Ländern Hessen und Baden-Württemberg gefördert. – 4. Mitteilung: H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem. 102 (1990) 1095; Angew. Chem. Int. Ed. 29 (1990) 1042*; bzw. 1. bis 3. Mitteilungen: [2a–c].