

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, Au3 2.10, Au4 (nicht gezeigt) 2.06, Au5 (Standardabweichungen 0.01).

Kations in **6** ist in Abbildung 1 gezeigt. Sein Metallgerüst ist eine lineare Kette aus fünf Goldatomen (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 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; als Atomabstände wurden gefunden: Au1-Au2 2.755(1), Au2-Au3 2.640(1) Å (zum Vergleich: 2.769(1) über den achtegliedrigen Ring sowie 2.572(1) Å terminal in der Verbindung $[\{Au(CH_2)_2PPh_2\}_2Au(C_6F_5)_3]^{[1]}$). Das in Abbildung 1 nicht gezeigte Anion $[Au(C_6F_5)_4]^-$ liegt mit seinem Au-Atom (Au4) auf der zweizähligen Achse in $0, y, \frac{1}{4}$.

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 $[Au(C_6F_5)_2]^-$, die durch die Reduktion des ursprünglichen Gold(III)-Zentrums in $[Au(C_6F_5)_3(OEt)_2]$ durch zwei $C_6F_5^-$ -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 $[Au(C_6F_5)_2]^+$ -Einheit zugeordnet wird, dann sollte Au2 ein Gold(I)- und Au3 ein Gold(II)-Zentrum sein; auch dies wäre ein bisher nicht beobachteter Zustand.

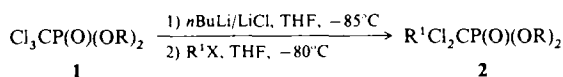
Eingegangen am 6. September 1990 [Z 4171]

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^[1]. Die durch tertiäre oder sekundäre Alkylgruppen stabilisierten Derivate sind einfach durch eine Base-induzierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den entsprechenden α -Trimethylsiloxy-*P*-trimethylsilylphosphaalkenen zugänglich^[2]. Für die nicht stabilisierten Phosphaalkine gibt es mit der Ausnahme von $HC \equiv P$ und $CH_3C \equiv P$, die in geringer Ausbeute durch Blitz-Vakuum-Thermolyse der entsprechenden Dichlorphosphane hergestellt werden können^[3], bis jetzt keine brauchbare Synthesemethode. Kürzlich haben wir gezeigt, daß (Dichlormethyl)phosphan als Syntheseäquivalent zu $HC \equiv P$ angesehen werden kann^[4]. Wir berichten nun über eine einfache Möglichkeit, $HC \equiv P$ und andere nicht stabilisierte Phosphaalkine zu synthetisieren: die Eliminierung von HCl aus den entsprechenden (Dichloralkyl)phosphanen in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion (VGSR)^[5].

Halogen-Metall-Austausch zwischen **1** und *n*BuLi in Gegenwart von LiCl und saure Hydrolyse oder Alkylierung führte zu den (Dichloralkyl)phosphonaten **2**^[6]. Mit dem

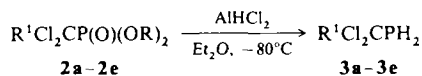


R = *i*Pr

a, R¹ = H; b, R¹ = Me; c, R¹ = Et; d, R¹ = *n*Bu; e, R¹ = Me₃Si

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

Die chemoselektive Reduktion der Phosphonate **2** zu **3** gestaltete sich schwierig: Die besten Resultate wurden mit AlHCl₂ als elektrophile, reduzierendem Agens in Diethylether bei tiefen Temperaturen erzielt^[7]. Um die Polymerisation der Produkte **3** zu verhindern, müssen sie schnell destillativ gereinigt werden. Auch **1** selbst ließ sich so reduzieren (**3f**, R¹ = 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** zersetzen 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 -Additio-

[1] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. T. Tartón, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 740.

[2] Alle Komplexe lieferten befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, Au) und IR-Spektren. NMR-Spektren in CDCl₃: **2**: δ^1H = 7.96–7.26 (m, 20H, Ph), 1.64 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 9.8 Hz); $\delta^{31}P$ = 43.3 (s); $\delta^{19}F$ = –121.17 (m, *o*-F), –160.96 (t, *p*-F), –161.79 (m, *m*-F). **3**: δ^1H = 7.58–7.26 (m, 20H, Ph), 1.84 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 10.12 Hz); $\delta^{31}P$ = 35.39 (s). **4**: δ^1H = 7.7–7.32 (m, 20H, Ph), 1.84 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 11.53 Hz), 2.99 (m, 8H, tht), 1.96 (m, 8H, tht); $\delta^{31}P$ = 41.7 (s). **5**: δ^1H = 8.17–7.30 (m, 30H, Ph, py), 1.87 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 11.23 Hz); $\delta^{31}P$ = 39.7 (s). **6**: δ^1H = 7.52–7.27 (m, 40H, Ph), 2.07 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 13.8 Hz), 1.33 (d, 8H, CH₂, $^2J(P,H)$ = 11.2 Hz); $\delta^{31}P$ = 35.5 (br. s); $\delta^{19}F$ = –117.27 (m, 4F, *o*-F), –121.86 (m, 8F, *o*-F), –123.75 (m, 4F, *o*-F), –157.47 (t, 2F, *p*-F), –159.71 (t, 2F, *p*-F), –161.91 (t, 4F, *p*-F), –160.85 (m, 4F, *m*-F), –162.43 (m, 4F, *m*-F), –163.84 (m, 8F, *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: C₁₀₄H₃₆F₄₀P₄Au₅(CH₂Cl₂)₄, monoklin, C2/c, *a* = 23.557(8), *b* = 22.228(7), *c* = 24.149(9) Å, β = 112.03(3)°, *V* = 11722 Å³, *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.

* 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)

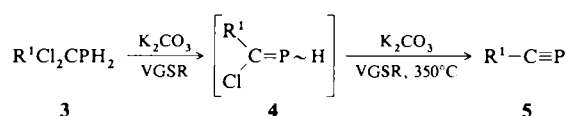
nen, in das Dichlorphosphan CH_3PCl_2 um. Die Phosphane **3** wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) charakterisiert (Tabelle 1).

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

3	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.)
a	H	6.19	− 78 (199)	61.6 (26)	115.935 (115.9349)
b	Me	2.45	− 46 (196)	80.3 (25)	129.951 (129.9506)
c	Et	2.40 (CH_2)	− 56 (197)	86.1 (26)	143.967 (143.9662)
d	<i>n</i> Bu	2.41 (CH_2)	− 53 (197)	85.2 (26)	137.028 (137.0287) [b]
e	Me_3Si	0.32 (CH_3)	− 79 (195)	73.9 (30)	187.974 (187.9745)
f	Cl		− 12 (200)	89.8 (42)	149.895 (149.8960)

[a] 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 K_2CO_3 als fester Base leicht dehydrochlorieren^[5]. Zunächst arbeiteten wir bei 200 °C, aber die intermediären *C*-Chlorphosphaalkene **4** polymerisierten sogar bei tiefen Temperaturen. Vollständige HCl-Eliminierung wird bei 350 °C beobachtet^[8].



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

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

5	R^1	$\delta^1\text{H}$ [a]	$\delta^{31}\text{P}$ [a]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$) [a]	ν_{CP} [cm^{-1}]	m/z von M^\oplus gef. (ber.)	Ausbeute [%] [b]	Halbwertszeit [c]
a	H	2.90 [d]	− 32 [d]	158.0 (56) [e]	1267 [f]	43.9818 [g] (43.98159)	80	6 h
b	Me	2.20 [h]	− 61 [h]	170.8 (49) [e]	1559 [i]	57.9972 (57.99724)	80	> 7 d
c	Et	2.30 (CH_2)	− 62	177.0 (44)	1552 [j]	72.0131 (72.01289)	80	> 7 d
d	<i>n</i> Bu	2.38 (CH_2)	− 59	176.4 (43)	1545 [j]	100.044 (100.0442)	70	> 7 d
e	Me_3Si	0.07 (CH_3)	+ 99 [k]	201.9 (13) [k]	1572 [l]	116.021 (116.0211)	65	1 d
f	Cl		− 116	126.4 (17)	1460 [l]	77.9425 [g] (77.94262)	60	10 h

[a] CDCl_3 , TMS, Raumtemperatur. [b] Alle Reaktionen wurden im analytischen Maßstab durchgeführt (2×10^{-3} mol **3**), die Ausbeuten wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch mit einem internen Standard ermittelt. [c] In 2–5 proz. Lösungen in THF bei 20 °C. [d] Literaturwerte: $\delta^1\text{H} = 2.90$, $\delta^{31}\text{P} = 32$ [3 b]. [e] Siehe [3 b]. [f] Film, 77 K; Literaturwerte: 1279 [9]. [g] Tandem-VGSR-HRMS [5 b]. [h] Literaturwerte: $\delta^1\text{H} = 2.20$, $\delta^{31}\text{P} = -60$ [3 b]. [i] Siehe [10]. [j] CCl_4 , Raumtemperatur. [k] Literaturwerte: $\delta^{31}\text{P} = +96$, $\delta^{13}\text{C} = 201.4$ (14) [11]. [l] Film, 77 K.

Die NMR-Daten stimmen für **5a**, **5b** und **5e** gut mit den Literaturwerten^[3 b, 11] überein und sind für die neuen Verbindungen **5c**, **5d** und **5f** passend. Ein ^{31}P -NMR-Hochfeld-Signal wie für **5f** wurde auch für $\text{FC}\equiv\text{P}$ beobachtet ($\delta = -205$)^[12]. 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 °C entstand in geringen Ausbeuten das Chlorphosphaalkin **5f**^[13].

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 LiAlH_4 (1.33 g, 3.5×10^{-2} mol) in 100 mL frisch destilliertem Diethylether auf -80°C gekühlt. Dann gibt man schnell AlCl_3 (14.0 g, 1.05×10^{-1} mol) zu. Die Suspension wird auf 10°C erwärmt und erneut auf -80°C gekühlt. Das in Diethylether (25 mL) gelöste Phosphonat **1** (2.5×10^{-2} mol) wird nun zutropft; dabei darf die Temperatur -70°C nicht überschreiten. Nach Ende der Zugabe wird die Mischung wieder auf 10°C erwärmt, und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum in eine Kühlfalle 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°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 NaHCO_3 bei Raumtemperatur zu der gerührten, dekantierten Lösung gegeben. Nach 5 min wird die Lösung filtriert und im Vakuum destilliert. **3e** kondensiert als weißer Feststoff in der Kühlfalle (-40°C), während der Diethylether abgezogen wird (Ausbeute 70 %, $\text{Fp} > 60^\circ\text{C}$ (Zers.)).

5b durch VGSR [5]: Getrocknetes, fein gemahlenes K_2CO_3 (150 g) wird in der VGSR-Apparatur (Pyrex-Rohr mit $l = 80$ cm, Innendurchmesser 4 cm) horizontal zwischen zwei Glaswolle-Bäuschen im Abstand von 60 cm verteilt. **3b** (2.4 g, 1.83×10^{-2} mol) wird langsam unter Vakuum verdampft (1 g pro Stunde) und durch die auf 350°C erhitze [8] und mit einer Kühlfalle (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 g, 1.1×10^{-2} mol) in den auf 77 K gekühlten Schlenk-Kolben (Ausbeute 60 %).

Analytische Proben der Phosphaalkine **5a–5f:** Die für **5b** beschriebenen Prozedur wurde modifiziert: Das Lösungsmittel (THF oder CDCl_3) wird zusammen mit **5** (ca. 1.4×10^{-3} mol) in die Kühlfalle einkondensiert und diese Lösung bei Normaldruck unter trockenem 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.

- [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.* **B36** (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. Carrière, *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. Simmons, *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] AlHCl_2 haben wir bereits erfolgreich zur chemoselektiven Reduktion anderer α -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 Zersetzungsreaktion 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.

Triisopropylamin, ein sterisch überfülltes Molekül mit eingeebneter NC_3 -Pyramide und einem p-Typ-Stickstoffelektronenpaar**

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

Gewidmet Jean-Marie Lehn

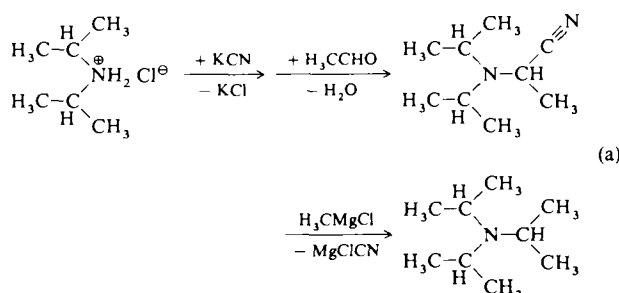
Die „Ammoniak-Uhr“, das auf dem Umklappen der 37 pm hohen NH_3 -Pyramide in 4.2×10^{-11} s beruhende Zeitnormal, ist ein bevorzugtes Lehrbuch-Beispiel für Moleküldynamik^[1a] und insbesondere für den nicht-klassischen Tunnel-Effekt in einem Doppelminimum-Potential^[1b,c]. Die Gasphasenstruktur und weitere charakteristische Moleküleigenschaften wie die Inversionsbarriere ΔH_{inv}^* oder die erste vertikale Ionisierungsenergie IE_1^* von Aminen $\text{NH}_3\text{-X}_n$ sind stark von den Substituenten X abhängig (Tabelle 1).

Weitgehende Einebnung oder Planarität werden erreicht mit Gruppen X = SF_3 , C_3F_7 , SiH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, GeH_3 oder SCF_3 ^[2]; die niedrigsten Inversionsbarrieren weisen Derivate H_2NX mit einem π -Acceptor-Substituenten wie X = CHO, CN oder NO_2 auf ($\Delta H_{\text{inv}}^* = 4.6, 8.5$ bzw. 11.3 [kJ mol⁻¹]^[1b]) und die niedrigsten Ionisierungsenergien das fluktuierende $\text{N}(\text{CH}_2\text{SiR}_3)_3$ (R = CH_3 ; 7.66 eV^[3f]) sowie das starre Azabicyclo[3.3.3]dodecan (7.13 eV^[3g]). Diese gewaltigen elektronischen ($\Delta \text{IE}_1^* = 6.6$ eV) und/oder sterischen ($\Delta\alpha = 18^\circ$)

Tabelle 1. X-N-X-Bindungswinkel α , Inversionsbarrieren ΔH_{inv}^* , und erste vertikale Ionisierungsenergien IE_1^* von Ammoniak und ausgewählten Derivaten NX_3 [3].

X =	H	CH_3	CF_3	F
α [°]	106.6	110.9	117.9	102
ΔH_{inv}^* [kJ mol ⁻¹]	24.5	31.4	?	ca. 250
IE_1^* [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^[4] – auf die Moleküleigenschaften von Triisopropylamin neugierig gemacht, welches durch dreistufige Synthese^[5] zugänglich ist [Gl. (a)].



Die Erwartungen wurden nicht enttäuscht: Das Photoelektronen-Spektrum (Abb. 1 A) zeigt eine „einsame“ Ionisationsbande bei 7.18 eV, welche nach MNDO-Berechnungen^[4c,d] einem eingeebneten Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2A)$ zuzuordnen ist und einen dominanten N-Elektronenpaar-Beitrag aufweist^[6]. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 1 B) in aprotischer THF-Lösung ($c_H^\oplus < 1$ ppm) belegt eine reversible Eielektronen-Oxidation bei +0.71 V^[7], d.h. die übliche oxidative Abspaltung der α -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 Radikalkations (Abb. 1 C) besteht aus einem um $g = 2.0035$ zentrierten ^{14}N -Triplet mit $a_N = 1.934$ mT im Intensitätsverhältnis 1:1:1^[8]; etwaige Kopplungen zu den 21 Wasserstoffkernen müssen innerhalb der Linienbreite von 0.367 mT liegen. Mit diesen Befunden stimmen geometrieoptimierte MNDO open shell-Berechnungen^[4a] überein, welche als globales Minimum für $((\text{H}_3\text{C})_2\text{HC})_3\text{N}^\oplus$ eine C_{3h} -Struktur mit in der NC_3 -Ebene angeordneten H-C-Bindungen voraussagen.

Die aus den ungewöhnlichen Moleküleigenschaften von Triisopropylamin (Abb. 1) zu folgernde^[6-8] und durch geometrieoptimierte Näherungsberechnungen^[4] nahegelegte Struktur mit eingeebnetem NC_3 -Gerüst wird durch Elektronenbeugung in der Gasphase experimentell bestätigt^[9] (Abb. 2).

Analyse der durch Fourier-Transformation der Streuintensitäten^[9a] berechneten Radialverteilungsfunktion (Abb. 2) führt zu einer Molekülstruktur mit angenäherter C_3 -Symmetrie. Für die „least-squares“-Analyse der Streuintensitäten^[9b] 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_{3h} -Konfiguration der $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit mit C-N-C 120° 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 eingeebneter 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].