

- [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. Seyerth, 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.

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

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

Gewidmet Jean-Marie Lehn

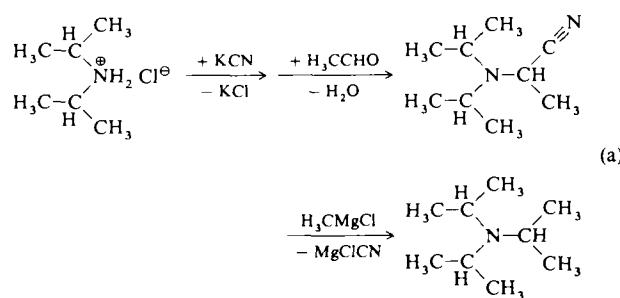
Die „Ammoniak-Uhr“, das auf dem Umlappen der 37 pm hohen  $\text{NH}_3$ -Pyramide in  $4.2 \times 10^{-11}$  s beruhende Zeitnormal, ist ein bevorzugtes Lehrbuch-Beispiel für Moleküldynamik<sup>[1a]</sup> und insbesondere für den nicht-klassischen Tunnel-Effekt in einem Doppelminimum-Potential<sup>[1b, 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>[2]</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<sup>-1</sup>]<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>[3f]</sup>) sowie das starre Aza-bicyclo[3.3.3]dodecan (7.13 eV<sup>[3g]</sup>). Diese gewaltigen elektronischen ( $\Delta\text{IE}_1^* = 6.6$  eV) und/oder sterischen ( $\Delta\alpha = 180^\circ$ )

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
$\alpha$ [°]	106.6	110.9	117.9	102
$\Delta H_{\text{inv}}^*$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	24.5	31.4	?	ca. 250
$\text{IE}_1^*$ [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<sup>[4]</sup> – auf die Moleküleigenschaften von Triisopropylamin neugierig gemacht, welches durch dreistufige Synthese<sup>[5]</sup> zugänglich ist [Gl. (a)].



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 eingebneten Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{\text{X}}(^2\text{A})$  zuzuordnen ist und einen dominanten N-Elektronenpaar-Beitrag aufweist<sup>[6]</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>[7]</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 geometrieeoptimierte 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 geometrieeoptimierte Näherungsberechnungen<sup>[4]</sup> nahegelegte Struktur mit eingebnetem  $\text{NC}_3$ -Gerüst wird durch Elektronenbeugung in der Gasphase experimentell bestätigt<sup>[9]</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)°, die einer Abknickung von 5.2(11)° aus der Ebene entsprechen, und die C-N-C'-H'-Diederwinkel von 5.0(18)° zeigen nur geringe Abweichungen von einer planaren  $C_{3v}$ -Konfiguration der  $\text{N}(\text{CH}_3)$ -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 eingebnete 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].

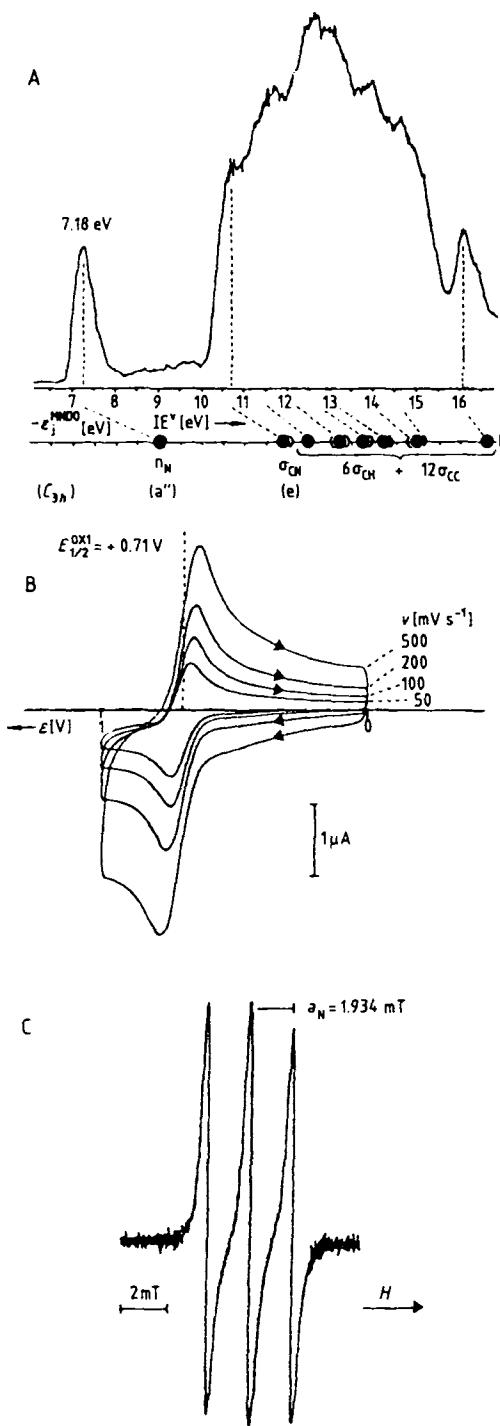


Abb. 1. Ausgewählte Messungen an Triisopropylamin: A) He(I)-PE-Spektrum bis 16 eV und Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten. B) Cyclovoltammogramme in THF/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  bei 243 K (GCE (Glaskohlenstoffelektrode) vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; Vorschubgeschwindigkeiten  $v = 50$  bis  $500 \text{ mV s}^{-1}$ ). C) ESR-Spektrum des mit  $\text{SbF}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugten Radikalkations bei 200 K (vgl. auch [5]).

$\text{N}-\text{C}'-\text{H}'$   $0^\circ$ . Da Abweichungen dieser Größe für die Effekte niederfrequenter out-of-plane-Schwingungen des  $\text{NC}_3$ -Gehäuses sowie von Torsionsschwingungen der Isopropylgruppen um die N-C-Bindungen typisch sind, würde das Ergebnis der Gasphasen-Elektronenbeugung<sup>[19c]</sup> einer Gleichgewichtsstruktur von Triisopropylamin mit trigonal-planar umgebenem Amin-Stickstoff (Abb. 2) entsprechen. Überraschend ist weiterhin, daß die C-N-Bindungslänge mit 146 pm der im pyramidalen Trimethylamin<sup>[3a]</sup> gleicht; offensichtlich und in Übereinstimmung mit quantenchemischen Berech-

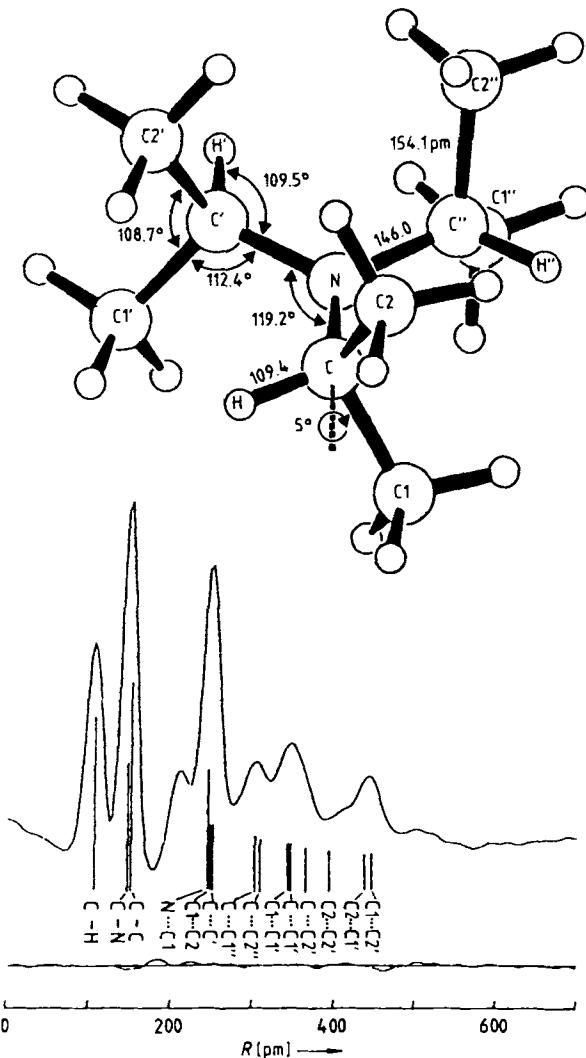
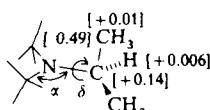


Abb. 2. Gasphasenstruktur von Triisopropylamin und zugrundeliegende Radialverteilungsfunktion aus der Elektronenbeugung.

nungen<sup>[4]</sup> erfordert eine Bindungsverlängerung höhere Energiebeträge als die Einebnung des Molekülgerüstes.

Triisopropylamin ist nach sorgfältiger Literaturrecherche<sup>[2]</sup> das erste Trialkylamin, für das eine durch sterische Überfüllung erzwungene Einebnung der  $\text{NC}_3$ -Pyramide und die hiermit verknüpfte Bildung eines p-Typ-Stickstoffelektronenpaares strukturell gesichert werden konnten. Hiermit stimmen nicht nur alle bislang ermittelten Meßdaten (Abb. 1) sowie<sup>[5-8]</sup> überein, sondern auch die Ergebnisse quantenchemischer Näherungsberechnungen nach verschiedenen Verfahren<sup>[4a]</sup> (Tabelle 2).

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Moleküleigenschaften von Triisopropylamin (Ladungsordnungen  $q_i$  nach AM1 in eckigen Klammern).



	Experiment	MM3	MNDO	AM1
$\alpha [^\circ]$	119.2	117.9	120.0	116.3
$\delta [^\circ]$	5.0	4.8	0	6.7
$d_{\text{CN}} [\text{pm}]$	146.0	145.8	147.4	145.7
$\mu [\text{D}]$		0.02	0	0.76
$\Delta H_{\text{in}} [\text{kJ mol}^{-1}]$				9.6

Die experimentell bestimmten Strukturdaten werden von den berechneten Näherungswerten zufriedenstellend eingeschränkt<sup>[4b,c]</sup>, das Dipolmoment  $\mu$  sollte gering und die Ladungsverteilung ( $q_{\mu}$ -Werte vgl. Formel zu Tabelle 2) entsprechend den effektiven Kernladungen vom erheblich negativen Stickstoff zu den positiven Isopropylgruppen polarisiert sein. Die nach MNDO-FORCE- und nach AM1-Berechnungen für unterschiedliche C-N-C-Winkel abgeschätzten niedrigen Inversionsenthalpien<sup>[4f]</sup> legen auch für Triisopropylamin ein, allerdings nur schwach ausgeprägtes Doppelminimum-Potential<sup>[1]</sup> nahe.

Unterdessen ist das Salz  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}]_3\text{NH}^{\oplus}[\text{SbCl}_6]^{-}$  hergestellt worden<sup>[10a]</sup>; seine strukturelle Charakterisierung ist ebenso geplant wie die Messung der Protonenaffinität von Triisopropylamin<sup>[10b]</sup> oder die Einkristall-Strukturbestimmung für weitere sterisch überfüllte Alkylamino-Derivate<sup>[10c]</sup>.

Eingegangen am 26. Juli 1990 [Z 4094]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}_3\text{N}$ , 3424-21-3;  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}_3\text{N}^{\oplus}$ , 130248-90-7.

- [1] a) N. Wiberg: *Hollemann-Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 551f; die Inversionsfrequenz  $v = 2.38 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  entspricht eine Tunnelbarriere von  $12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die damit etwa so hoch wie die thermodynamische Barriere  $\Delta H_{\text{inv}}^{\ddagger} = 24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist; b) J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15 (1970) 311; c) K. Mislow, *Angew. Chem.* 82 (1970) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 400.
- [2] X-N-X-Bindungswinkel  $\alpha$  in a)  $(\text{F}_3\text{S})_3\text{N}$  119.7°; J. B. Nielsen, J. S. Thrasher, K. D. Robinson, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood, P. Zylka, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b)  $(\text{F}_3\text{C})_3\text{N}$  120°; H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* 197 (1989) 239; c)  $(\text{F}_3\text{C})_3\text{N}$  117.9°; H. Bürger, H. Niegel, G. Pawelke, H. Oberhammer, *ibid.* 54 (1979) 159; d)  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  119.7°; B. Beagley, A. R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 2740; e)  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  125.4° (S-N-Si) und 117.3° (S-N-C); C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 4 (1969) 215; f)  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , z. T. Me) 120°; D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. Gundersen, R. Seip, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 161; g)  $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$  120°; C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2935; h)  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{N}$  118.8°; C. J. Marsden, L. S. Bartell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1582.
- [3] a) Strukturdaten vgl. die Zusammenfassung in A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1987, S. 361 und 793, sowie [2]; b)  $\Delta H_{\text{inv}}^{\ddagger}$ -Werte: vgl. [1]; c) Ionisierungsenergien: c) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra*, Halstead Press, New York 1981; d) H. Bürger, G. Pawelke, R. Dammel, H. Bock, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 565; e) H. Baumgärtel, H.-W. Jochims, E. Rühl, H. Bock, R. Dammel, J. Minkwitz, R. Nass, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 943, zit. Lit.; f) H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 295; g) beispielsweise R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, A. Casson, B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovacs, H. Huber, M. Taagepera, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6137, zusammenfassende Diskussion: S. F. Nelsen, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1891, jeweils zit. Lit., insbesondere D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4136.
- [4] a) Für das 31 Atome enthaltende  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$  mit 87 Freiheitsgraden ist selbst bei deren Reduzierung infolge der  $C_3$ -Symmetrie eine ab-initio-Rechnung mit einem zur Erfassung der geringen Energieunterschiede ausreichenden Basissatz aufwendig. Aus diesem Grund werden als verschiedenartige oder unterschiedlich parametrisierte Rechenverfahren das Kraftfeld-Programm MM2 sowie die SCF-Programme closed- und open-shell-MNDO sowie AM1 verwendet. b) Für die Strukturdaten des nahezu - oder nach MNDO vollständig - planaren Triisopropylamins, sein geringes Dipolmoment und seine niedrige Inversionsenthalpie wurden mit den verschiedenen Verfahren vergleichbare Werte erhalten (Tabelle 2); als Anteil der sterischen Abstoßung werden nach MM2 93  $\text{kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt. c) Für die erste vertikale Ionisierungsenergie werden über Koopmans' Theorem ( $\text{IE}_1^{\ddagger} = -E_{\text{SCF}}$ ) nach MNDO 9.08 eV und nach AM1 8.83 eV berechnet. Die Abweichungen vom experimentellen Wert (1.9 eV bzw. 1.65 eV) liegen außerhalb der üblichen und belegen im Vergleich mit den besser übereinstimmenden Werten für das pyramidale  $\text{NH}_3$  ( $\text{IE}_1^{\ddagger} = 10.85 \text{ eV}$  [3c]; MNDO: 11.91 eV; AM1: 10.42 eV), daß Stickstoffzentren mit trigonal-planarer Konformation in der Parametrisierung unterrepräsentiert sind (vgl. hierzu M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4970). In Anbetracht der überwiegend am N-Zentrum lokalisierten Ladung des Radikalzustandes ( $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}]^{\ddagger}$ ) ist vermutlich jedoch auch die elek-

tronische Relaxation bei Elektronenausstoß gering. d) Hiermit übereinstimmend sagt eine MNDO-open-shell-Rechnung ein planares Radikalzustand mit den Spinpopulationen  $\rho_{\text{N}} = 0.862$ ,  $\rho_{\text{C}_3} = 0.009$  und  $\rho_{\text{C},\text{p}} = 0.019$  voraus. e) Nach MNDO-FORCE-Rechnungen sollte das IR-Spektrum folgende intensive Banden zeigen ( $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\langle \mu \rangle^2 > 0.25$ : Schwingungsmoden in eckigen, Symmetrierasen in  $C_3$  in runden Klammern: 3274 [80, 81] (e) sowie 3260 [74, 73] (e),  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung; 1535 [66, 65] (e),  $\text{N}(\text{CH})$ -in-plane-Knickschwingung; 1494 [61] (a),  $\text{CCH}$ -Knickschwingung; 1369 [44, 45] (e),  $\text{N}(\text{CH})$ , in-plane-Knickschwingung; 1348 [41] (a),  $\text{N}(\text{CH})$ , out-of-plane-Knickschwingung und 480 [18] (a),  $\text{NC}_3$ , out-of-plane-Knickschwingung. Für die Rotation der Isopropylgruppen um die N-C-Bindungen wird mit  $523 \text{ cm}^{-1} \pm 6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine ähnlich hohe Barriere wie für die Inversion berechnet. f) Die Inversionsenthalpien (Tabelle 2) werden entweder aus der nach MNDO-FORCE berechneten N-Inversionsschwingung oder aus der Differenz der AM1-Bildungsenthalpien für C-N-C-Winkel von 116.3° und 120° abgeschätzt. Danach müßte Triisopropylamin mit der gebotenen Vorsicht gegenüber der verwendeten Näherung - ein schwach ausgeprägtes Doppelminimum-Potential mit den Minima jeweils bei einem Winkel von 116.3° aufweisen. Die hiernach dem Scheitelpunkt bei 120° entsprechende Barriere von  $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  sollte oberhalb der Energie der Inversionsschwingung von  $480 \text{ cm}^{-1} \pm 5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und unterhalb der der meisten anderen Schwingungsmoden ( $\nu > 780 \text{ cm}^{-1}$ ) liegen. g) Unterdessen von R. Ahrlrichs (Universität Karlsruhe) begonnenen ab-initio-Rechnungen mit zunehmend besseren Basissätzen stützen bislang die meisten der vorstehenden Ergebnisse, insbesondere eine Nullpunktsschwingung im Bereich des Doppelminimum-Scheitelpunktes.

- [5] F. Kuffner, W. Koechlin, *Monatsh. Chem.* 93 (1962) 476; *Arbeitsvorschrift* (vgl. I. Göbel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989): 42.5 mL (0.3 mol) Diisopropylamin werden mit konz. HCl neutralisiert; anschließend werden unter Röhren eine gesättigte wässrige Lösung von 0.3 mol KCN und nach Kühlen auf 0°C 16.9 mL (0.3 mol) Acetaldehyd zugegossen. Die organische Phase sowie die Etherextrakte der mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gesättigten wässrigen Phase werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und bei etwa 10 Torr fraktionierend destilliert. Bei einer Kolonnenkopf-Temperatur von 58°C lassen sich 17.4 g (37.6%)  $\alpha$ -Diisopropylaminopropionitril isolieren. Von diesem werden 9 g (58 mmol) in 25 mL wasserfreiem Ether unter Ar bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $\text{H}_3\text{CMgCl}$  in 100 mL Ether (aus 4.9 g Mg und gasförmigem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  unter Zugabe von fünf Tropfen 1,2-Dibromethan) getropft. Nach 30 min Rückflußkochen wird auf Eis gegossen und mit wässriger NaOH neutralisiert. Die über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Etherphase liefert bei fraktionierender Destillation im Vakuum ( $K_p = 47^\circ\text{C}$  (14 Torr)) 3.74 g (45%)  $i\text{Pr}_3\text{N}$  ( $n^{20} = 1.4141$ );  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta = 0.9-1.04$  (d, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.96-3.4 (sept., 3 H, CH); MS:  $m/z$  143 ( $M^{\oplus}$ ), 128 ( $M^{\oplus} - \text{Me}$ ), 100 ( $M^{\oplus} - i\text{Pr}$ ), 85 ( $M^{\oplus} - i\text{Pr} - \text{Me}$ ), 70 ( $M^{\oplus} - i\text{Pr} - 2 \text{Me}$ ), 57 ( $M^{\oplus} - 2 i\text{Pr}$ ); UV (Ether):  $\nu_m = 41670$  und  $47900 \text{ cm}^{-1}$ .
- [6] Aus der bekannten [3g] Regression  $\text{IE}_1^{\ddagger}(\text{NR}_3) = 8.92 - 0.129 \sum n_{\text{eff}}$  ergeben sich mit  $n_{\text{eff}}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) = 1 und  $n_{\text{eff}}$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ) = 2.87 folgende Abweichungen zwischen abgeschätzten und gemessenen vertikalen ersten  $n_{\text{eff}}$ -Ionisierungsenergien:  $\text{Me}_3\text{N}$  0.09 eV,  $\text{Me}_2\text{iPrN}$  0.09 eV,  $\text{MeiPr}_2\text{N}$  0.17 eV,  $i\text{Pr}_3\text{N}$  0.62 eV. Letzterer Wert liegt außerhalb der Regressionsgerade und ist mit einer Einebnung des  $\text{NC}_3$ -Skeletts in Einklang [4].
- [7] Alle Reversibilitätskriterien sind weitgehend erfüllt:  $\Delta E = 66 \text{ mV}$ ,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.08$ , „steady-state“-Cyclen (Abb. 1 B). Trialkylamine ohne  $\alpha$ -H wie 9-*tert*-Butyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonan werden ebenfalls reversibel oxidiert: S. F. Nelsen, C. R. Kessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 490. Die Befunde legen nahe, daß die drei C-H-Bindungen der Titelverbindung in der Ebene des  $\text{NC}_3$ -Skeletts liegen (Symmetrie  $C_{3h}$ ).
- [8] Radikalzationen  $\text{R}_3\text{N}^{\ddagger}$  werden meist durch  $\gamma$ -Bestrahlung der Ammoniumperchlorate ( $\text{H}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{-}$ ; T. Cole, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1169; J. S. Hydet, E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1636) oder durch UV-Photolyse geeigneter Addukte ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2$ ; Y. L. Chow, W. C. Danen, S. F. Nelsen, D. H. Rosenblatt, *Chem. Rev.* 78 (1978) 244) erzeugt und sind in der Regel kurzlebig. Eine Ausnahme ist erneut das keine  $\alpha$ -H enthaltende 9-*tert*-Butyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonan, dessen Radikalzation wie das von Triisopropylamin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stundenlang persistent ist. Herrn Dr. R. Baur (Universität Frankfurt) danken wir für kundige Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren (Abb. 1 C).
- [9] a) Die Streuintensitäten sind mit einem Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei Kamera-Abständen (25 sowie 50 cm) und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen worden. Die Temperaturen der Probe und der Einlaßdüse betragen 25°C und der Kamera-Druck  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die Photoplatten wurden mit den üblichen Methoden (H. Oberhammer, W. Gomblér, H. Willner, *J. Mol. Struct.* 70 (1981) 273) ausgewertet und die Streuintensitäten in den s-Bereichen 20-180 nm<sup>-1</sup> sowie 80-350 nm<sup>-1</sup> für die Strukturbestimmung verwendet. b) Die Intensitäten sind mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Streuamplitüden und Streuphasen (J. Haase, *Z. Naturforsch.* 25 A (1970) 936) verwendet worden. c) Die geometrischen Parameter aus der Elektronenbeugungsanalyse (vgl. Abb. 2) betragen ([pm] und [°]; Fehlergrenzen: 3 $\sigma$ -Werte mit möglichem Skalenfehler von 0.1% für Bindungslängen): C-N 146.0(5), C-C 154.1(3), C-H 109.4(4), C-N-C 119.2(3), C-C-C 108.7(12), C-C-N 112.4(7), C-C-H 109.0(6), N-C-H 109.5 (nicht verfeinert), C-N-C'-H' 5.0(18). Folgende interatomare Abstände (vgl.

Abb. 2) und Schwingungsamplituden (ohne Entferungen zu nicht direkt gebundenen Wasserstoffatomen) wurden bestimmt: C-H 109 und 7.9(3), C-N 146 und 4.9 (nicht verfeinert), C-C 154 und 5.9(3), N-C1 249, C1-C2 250, C-C' 252 und jeweils 8.2(2), C-C1' 305, C-C2' 312 und jeweils 12.1(11), C1-C1' 346, C-C1' 349 und jeweils 12.2(11), C-C2' 370 und 9.5(19), C2-C2' 396 und 16.9(38), C2-C1' 441, C1-C2' 452 und jeweils 10.6(25).

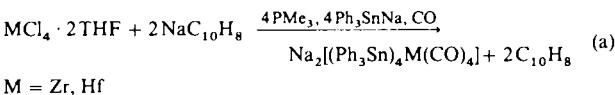
[10] a) H. Bock, I. Göbel, unveröffentlicht. In 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan-hydrochlorid beträgt der C-N-C-Winkel noch 116° (A. H.-J. Wang, R. J. Missavage, S. R. Byrn, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7100). b) Die Protonenaffinitäten für Tri(*n*-propyl)amin und 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan unterscheiden sich mit 988 und 977  $\text{kJ mol}^{-1}$  nur geringfügig [3 g]. c) Eine Einkristall-Strukturbestimmung für Tetrakis(dimethylaminomethan) bei  $-30^\circ\text{C}$  (H. Bock, H. Borrman, K. Ruppert, A. Simon, unveröffentlicht) ergibt ebenfalls weitgehend eingeebnete  $\text{NC}_3$ -Pyramiden.

## Achtfach koordinierte Metallcarbonyle mit ausschließlich einzähnigen Liganden: Synthese und Struktur von [ $n\text{Pr}_4\text{N}$ ]<sub>2</sub>[( $\text{Ph}_3\text{Sn}$ )<sub>4</sub>M(CO)<sub>4</sub>], M = Zr, Hf\*\*

Von John E. Ellis\*, Kai-Ming Chi, Anthony-J. DiMaio, Scott R. Frerichs, Jason R. Stenzel, Arnold L. Rheingold und Brian S. Haggerty

Bis zu der vor kurzem erfolgten Synthese der Hexacarbonylmetallate(2-) von Zirconium<sup>[1, 2]</sup> und Hafnium<sup>[1]</sup> war nur bekannt, daß die  $\eta^5$ - und  $\eta^6$ -gebundenen Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ <sup>[3, 4]</sup> bzw. 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol<sup>[5]</sup> sowie die zwei- und dreizähnigen Phosphanliganden 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan<sup>[6]</sup> bzw. 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan<sup>[7]</sup> Carbonylverbindungen dieser Elemente stabilisieren. Wir berichten nun über eine neue Klasse von Zr- und Hf-Carbonylverbindungen, die nur durch Triphenylstannyl-Liganden stabilisiert werden. Diese Komplexe enthalten formal zweiwertiges Zirconium oder Hafnium und sind Dianionen der Zusammensetzung  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$  (M = Zr: 1, M = Hf: 2). Es sind die ersten achtfach koordinierten Metalcarbonyle, die nur einzähnige Liganden enthalten.

Ihre Synthese ist schematisch in Gleichung (a) zusammengefaßt ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$  = Naphthalin; weitere Einzelheiten: siehe *Experimentelles*).



Trimethylphosphan muß bei diesen Reduktionen zugesetzt werden, sonst schlägt der Carbonylierungsschritt fehl. Allerdings ist die genaue Rolle des Phosphans noch nicht geklärt. Cloke und Green hatten jedoch bereits gezeigt, daß  $\text{PMe}_3$  entscheidend für die Synthese und Stabilisierung der ersten Bis(aren)-Komplexe von  $\text{Zr}^0$  und  $\text{Hf}^0$ <sup>[8]</sup> war. Bei Versuchen,  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{Ti}(\text{CO})_4]^{2-}$  nach Gleichung (a) herzustellen, entstanden statt dessen  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  und die bekannte  $\text{Ti}^0$ -Verbindung  $\text{Na}_2[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{CO})_5]$ <sup>[9]</sup>. Der Kationen-

austausch mit  $\text{Et}_4\text{NBr}$  und  $n\text{Pr}_4\text{NCl}$  ergab gut kristallisierte Salze. Die IR-Spektren der Tetraalkylammoniumsalze ( $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung oder Mineralöl-Verreibung) zeigen in der  $\nu(\text{CO})$ -Region nur eine starke Bande bei ungefähr  $1880\text{ cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Anionen waren unabhängig vom Gegenion und in Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung<sup>[11]</sup>. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der zu 99 % mit  $^{13}\text{CO}$  angereicherten Verbindungen zeigten, daß fluktuiierende Tetrastannyl-tetracarbonyl-Systeme<sup>[12]</sup> vorliegen. Unabhängig davon zeigt auch das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von nicht  $^{13}\text{CO}$ -angereichertem 2, daß in Lösung vier äquivalente Zinnatome vorhanden sind: Nach einer Pulsdauer von ca. 12 h ( $50^\circ\text{C}$ ) wird ein 1:10:1-Triplett mit  $J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1100 \pm 50\text{ Hz}$  gefunden<sup>[13]</sup>.

Die zentrale Metall-Liganden-Einheit von 1 (d. h. die Einheit  $\text{ZrSn}_4\text{C}_4$ ) kann als ein Dodecaeder mit  $D_{2d}$ -Symmetrie beschrieben werden (Abb. 1), das aus zwei einander durch-

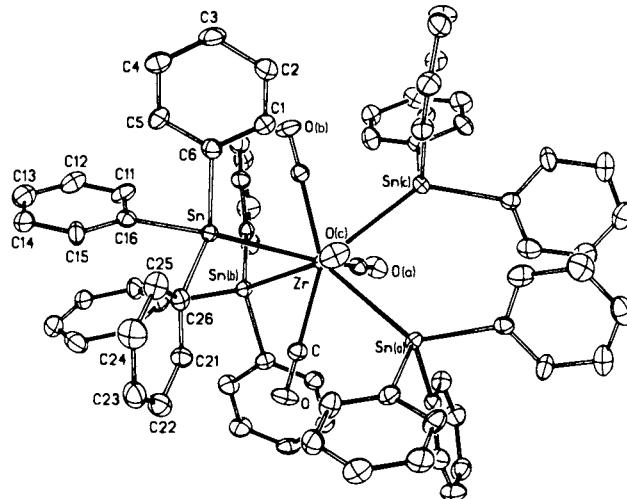


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 1.

dringenden Tetraedern aus Carbonyl- und Triphenylstannylgruppen<sup>[14]</sup> aufgebaut ist. Die  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Einheiten bilden ein gestrecktes Tetraeder (A-Positionen), während das "Carbonyl-Tetraeder" beträchtlich gestaucht ist (B-Positionen), um die Abstoßungskräfte zwischen den Liganden zu minimieren<sup>[15]</sup>. Das Stereobild des isostrukturellen Hafnium-Komplexes 2 (Abb. 2) betont die relativ hohe Symmetrie dieser dodecaedrischen Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 1 und 2 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und scheinen keine Besonderheiten aufzuweisen. Kationen und Anionen sind im Kristallgitter deutlich voneinander getrennt. Wie aufgrund von Untersuchungen an isostrukturel-

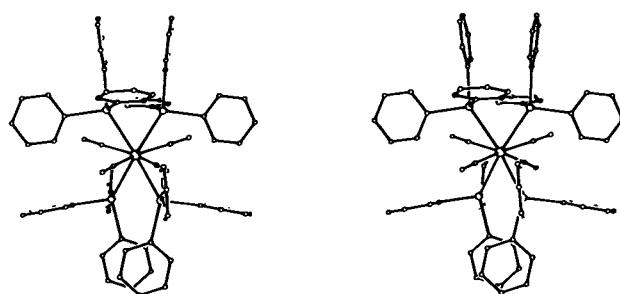


Abb. 2. Stereobild von 2 entlang der  $S_4(4)$ -Achse.

[\*] Prof. Dr. J. E. Ellis, K.-M. Chi, A.-J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold<sup>[14]</sup>, B. S. Haggerty  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

[†] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Hochreduzierte Organometallverbindungen, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. – 28. Mitteilung: [1].