

6: Ein Gemisch aus **1** (1 g, 1.84 mmol) und MeI (0.95 mL, 15 mmol) in 5 mL Toluol wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle auf 100 °C erwärmt. Nach zehn Tagen wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und zweimal aus EtOH/Benzol (1/3) umkristallisiert. Es wurden 0.402 g (32 %) eines blaßgelben Pulvers erhalten, das als **6** identifiziert wurde: Schmp. 350 °C (unter Zersetzung); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.8 (s, 9H), 2.0 (s, 9H), 2.4 (d, ³J(P, H) = 20 Hz, 3H), 7.0–8.6 (m, 18H); ³¹P-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.26; Kationen-FAB-MS (NOBA-Matrix): m/z 556 (M – I)⁺; korrekte C,H,N-Analyse für C₃₇H₃₉N₃P:

Eingegangen am 29. Januar,
veränderte Fassung am 23. Juni 1993 [Z 5839]

- [1] R. J. P. Corriu, J. C. Young, *Chem. Org. Silicon Comp.* 1989 **1989**, 1241; R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* 1989, **400**, 81; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1371.
- [2] K. P. John, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1841, 2466; R. Krebs, R. Schmutzler, D. Schomburg, *Polyhedron* 1989, **8**, 731.
- [3] A. Munoz, G. Gence, M. Koenig, R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 1975, **280**, 395.
- [4] C. B. Cong, G. Gence, B. Garrigues, M. Koenig, A. Munoz, *Tetrahedron* 1979, **35**, 1825.
- [5] D. Robert, H. A. Gawad, J. G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1987, 511.
- [6] D. K. Kennepohl, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 5081; D. K. Kennepohl, A. A. Pinkerton, Y. F. Lee, R. G. Cavell, *ibid.* 1990, **29**, 5088.
- [7] D. S. Milbrath, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 6607.
- [8] G. Marr, T. Hunt, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1070.
- [9] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 652.
- [10] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1983, **15**, 165.
- [11] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1984, **19**, 65.
- [12] G. K. Anderson, R. Kumar, *Inorg. Chem.* 1984, **23**, 4064.
- [13] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. VRIEZE, P. W. N. M. van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics* 1992, **11**, 1937.
- [14] G. P. Schiemenz, E. Papageorgiou, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1982, **13**, 41.
- [15] J. T. B. H. Jastrzebski, C. T. Knaap, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 1983, **255**, 287.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: C₃₆H₃₆N₃P · HBr · C₂H₅OH, M_r = 668.64, Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.4 mm. Huber-Diffraktometer, CuK_α-Strahlung, Messung bei Raumtemperatur. Orthorhombisch, Raumgruppe Pbcu, a = 17.415(4), b = 25.584(4), c = 15.101(2) Å, V = 6728(2) Å³. Z = 8; ρ_{ber.} = 1.32 g cm⁻³; F(000) = 2800. Keine Absorptionskorrektur, μ = 2.5 mm⁻¹ (λ = 1.54178 Å). 2θ_{max} = 135°. 6066 unabhängige Reflexe, davon 3438 mit I ≥ 3σ(I). Strukturaufklärung: MULTAN 80 + DIRDIF. Verfeinerung mit SHELX-76 (unter Verwendung von F) bis R = 0.069, R_w = 0.064. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57389, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1964, 3799.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, 441.
- [19] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Wong Chi Man, J. Lappasset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] G. van Koten, J. C. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 1976, **118**, 183.
- [21] G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 1975, **84**, 117.
- [22] D. G. Gorenstein, D. O. Shah in *Phosphorus ³¹P NMR. Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1984, S. 553.
- [23] Röntgenstrukturanalyse von **3**: C₂₇H₃₆N₃P, M_r = 433.53, Kristallgröße 0.5 × 0.3 × 0.2 mm. Huber-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Messung bei Raumtemperatur. Monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 8.974(2), b = 16.444(5), c = 17.958(4) Å, β = 102.69(2)°, V = 2585(1) Å³. Z = 4; ρ_{ber.} = 1.11 g cm⁻³; F(000) = 936. Keine Absorptionskorrektur, μ = 0.13 mm⁻¹ (λ = 0.71069 Å). 2θ_{max} = 52°. 5073 unabhängige Reflexe, davon 2222 mit I ≥ 2.5σ(I). Strukturaufklärung: MULTAN 80 + DIRDIF. Verfeinerung mit SHELX-76 (unter Verwendung von F) bis R = 0.057, R_w = 0.067 [16b].
- [24] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* 1988, **7**, 1006.
- [25] R. W. Light, L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* 1980, **19**, 3597.

Aminierung von Methan und Ethan durch Quecksilber-Photosensibilisierung in Gegenwart von Ammoniak**

Von Demetrius Michos, Caroline A. Sassano, Paul Krajnik und Robert H. Crabtree*

Methoden zur direkten Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe werden intensiv gesucht, um Erdgas als Rohstoff einsetzen zu können^[1]. Methan und Ethan haben starke C-H-Bindungen (CH₄: 105, C₂H₆: 101 kcal mol⁻¹) und sind deshalb besonders schwer zu funktionalisieren. Ferner ist die Überoxidation ein großes Problem, da die primären Oxidationsprodukte gewöhnlich reaktiver sind als die zu funktionalisierenden Alkane. Wir haben uns mit Funktionalisierungsreaktionen auf der Grundlage der Quecksilber-Photosensibilisierung beschäftigt, bei denen die Primärprodukte, bedingt durch ihren gegenüber den Reaktanten niedrigeren Dampfdruck, durch Kondensation keine Folgereaktionen eingehen können^[2]. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Methan oder Ethan durch das angeregte Quecksilberatom Hg* (³P₁, d¹⁰s¹p¹, 112 kcal mol⁻¹) ist aufgrund der geringen Wechselwirkung nicht effizient. Jüngste Untersuchungen von Soep et al.^[3a] zeigen, daß der Exciplex-Zustand [Hg–NH₃]* von Hg(³P₁)-NH₃ eine Bildungswärme von 17 kcal mol⁻¹ aufweist. Dabei ist NH₃ ähnlich wie ein Ligand in einem Übergangsmetallkomplex an das Hg*-Atom gebunden, nur daß aus den drei an der Bindung beteiligten Elektronen – zwei von NH₃ und das Hg*-s-Elektron – eine Bindungsordnung von 0.5 für die Hg*-N-Bindung resultiert. Diese starke Wechselwirkung ermöglicht eine effiziente Energieübertragung vom Hg-Atom zum NH₃-Molekül, die zur homolytischen Spaltung der N-H-Bindung in H•- und NH₂•-Radikale führt^[3b]. Da die H₂N-H-Bindungsstärke 107 kcal mol⁻¹ beträgt, erwarteten wir, daß das NH₂•-Radikal ein H-Atom aus CH₄ und C₂H₆ abzuspalten vermag. Wir bestrahlten deshalb Alkan/NH₃-Mischungen (Molverhältnis 1:1), die eine Spur Hg-Dampf enthielten, mit UV-Licht (λ = 254 nm). Als Reaktionsprodukt entsteht eine hochsiedende Flüssigkeit, die C, H und N enthält und noch weiter untersucht wird.

Es war offensichtlich, daß eine Aktivierung der Alkane stattfand, aber die primären Photoprodukte, die reaktiver als die eingesetzten Alkane sowie immer noch flüchtig und somit ohne „Dampfdruckschutz“ sind, reagieren sofort weiter. Um dies zu vermeiden, entwickelten wir einen einfachen Reaktor (Abb. 1), in dem die Gasmischung mit einer Schlauchpumpe durch die Photolysezelle und danach in eine Kühlfalle (–20 °C) geleitet wird, um die zuerst gebildeten Photoprodukte abzutrennen. Unter diesen Versuchsbedingungen werden die eingesetzten Alkane effektiv zu den entsprechenden Iminen aminiert. Die Imine wurden zu Aldehyden hydrolysiert, danach in die wasserunlöslichen, festen 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt und dadurch identifiziert^[4, 5]. Amine konnten als Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden^[6]. Die analytischen Daten stimmen mit der Formulierung der Produkte als RHC=NH (R = H, Me) überein. Ein denkbarer Reaktionsverlauf wird in den Gleichungen

[*] Prof. Dr. R. H. Crabtree, Dr. D. Michos, C. A. Sassano
Sterling Chemistry Laboratory, Yale University
225 Prospect Street, New Haven, CT 06520 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144

Dr. P. Krajnik
gegenwärtige Adresse: Institut für Theoretische Chemie und
Strahlenchemie, Universität Wien
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, von Amoco, der Yale University und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.

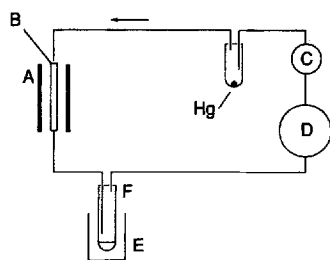
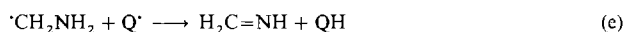
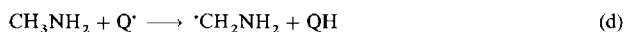
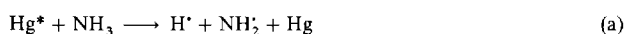
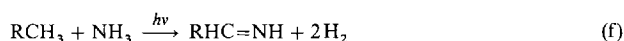


Abb. 1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Hg-Photosensibilisierung von CH_4 und C_2H_6 . A = Quecksilberlampe, B = Photolysegefäß, C = Schlauchpumpe, D = Gasreservoir, E = Kältebad, F = Kältefalle (weitere Details siehe Experimentelles).

chungen (a)–(e) am Beispiel von Methan vorgeschlagen ($Q = \text{H}, \text{NH}_2$).



MeNH_2 wird nicht als Endprodukt erwartet, da es durch Hg-Photosensibilisierung zu $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ [Gl. (d) und (e)] weiterreagiert^[7]; EtNH_2 sollte analog reagieren. Die Gesamtreaktion gibt Gleichung (f) wieder. Wählt man eine geringere Durchflußgeschwindigkeit der Gasmischung, so entstehen Produkte mit höherem Molekulargewicht, beispielsweise $\text{MeHC}=\text{NH}$ aus CH_4/NH_3 . Dieses wird wahrscheinlich nach der in Gleichung (g) skizzierten Reaktionsfolge gebildet. H-Atome addieren bekanntlich in Iminen an das Stickstoffatom^[8].



Bei Hg-Photosensibilisierungsreaktionen bildet sich in Gegenwart von NH_3 bevorzugt ein Hg^*/NH_3 -Exciplex, der zu NH_2 -Radikalen führt. Diese können effektiv H^* -Radikale abspalten und CH_4 und C_2H_6 funktionalisieren. Die durchgeführten Experimente zeigen, daß CH_4 funktionalisiert und oligomerisiert werden kann, wenn die primären Reaktionsprodukte am weiterreagieren gehindert werden.

Experimentelles

Die Versuchsanordnung (Abb. 1) besteht aus einem Rayonet-Photoreaktor mit 16 8-W-Niederdruck-Hg-Lampen (245 nm). Das zylindrische Quarz-Photolysegefäß wurde auf einer Oberfläche von etwa 210 cm^2 belichtet. Das Kältebad wurde auf -20°C temperiert, und die Schlauchpumpe (Rainin, Rabbit-plus) mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 2.4 mL s^{-1} betrieben. Das Volumen des Gasreservoirs betrug 5.5 L. Die Gasmischung wurde durch Überleiten über Quecksilber mit Quecksilberdampf gesättigt, ehe sie in die Photolysegefäß einströmte. Der Druck des geschlossenen Kreislaufsystems wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert und durch Einleiten einer Alkan/ NH_3 -Mischung (1:1) auf 1 atm einjustiert.

Nachweisreaktionen: Amine wurden mit NaBPh_4 bei $\text{pH} = 2-3$ identifiziert. Das ausgefällte NH_4BPh_4 stört den ^1H -NMR-spektroskopischen Nachweis (gemessen in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) des Niederschlags, der kein Signal für Alkylgruppen aufweist, nicht. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurden durch Ansäuern des Reaktionsprodukts auf $\text{pH} = 3-4$ und Zugabe einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2N HCl hergestellt. Das gelbe Fällungsprodukt wurde ca. 15 h gerührt, filtriert und zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. In einem typischen Experiment (120 h, 2.4 mL s^{-1} Durchflußrate) wurden 0.7 g des ent-

sprechenden reinen Hydrazons isoliert. Dies entspricht einer Quantenausbeute von 0.04 bezogen auf Et_3SiH ($\Phi = 0.8$) [2a].

Eingegangen am 24. April 1993 [Z 6033]

- [1] a) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989; b) R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentrock, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, 259, 340; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245; d) N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlogadda, *Appl. Catal.* **1990**, 57, 45; e) *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, S. 403; f) H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 235; g) N. R. Foster, *Appl. Catal.* **1985**, 19, 1.
- [2] a) S. H. Brown, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2935, 2946; b) C. M. Muedas, R. R. Ferguson, S. H. Brown, R. H. Crabtree, *ibid.* **1991**, 113, 2233.
- [3] a) M. C. Duval, B. Soep, W. H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7145; b) J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967, S. 114.
- [4] a) S. Freeman, *Anal. Chem.* **1953**, 25, 1750; b) D. J. Curran, S. Siggia, *Carbon-Nitrogen Double Bond 1970* **1970**, 156; c) L. I. Braddock, K. Y. Garlow, L. I. Grim, A. F. Kirkpatrick, S. W. Pease, A. J. Pollard, E. F. Price, T. L. Reissmann, H. A. Rose, M. L. Willard, *Anal. Chem.* **1953**, 25, 301.
- [5] Spektroskopische Daten der 2,4-Dinitrophenylhydrazon (ohne Signale der aromatischen Protonen). 2,4-[(NO_2)₂C₆H₃]N(H)N=CH₂: ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 11.09$ (br. s, 1H; NH), 7.16 (d, $^2J(\text{H,H}) = 10.8 \text{ Hz}$, 1H; CH), 6.72 (d, $^2J(\text{H,H}) = 10.8 \text{ Hz}$, 1H; CH); 2,4-[(NO_2)₂C₆H₃]N(H)N=C(H)(CH₃) (zwei geometrische Isomere): Hauptisomer: $\delta = 10.99$ (br. s, 1H; NH), 7.58 (q, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1H; CH), 2.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 3H; CH₃); Nebenisomer: $\delta = 11.12$ (br. s, 1H; NH), 7.11 (q, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1H; CH), 2.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 3H; CH₃).
- [6] F. E. Crane, Jr., *Anal. Chem.* **1956**, 28, 1794.
- [7] a) O. C. Wetmore, H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 61; b) J. S. Watson, B. deB. Darwent, *ibid.* **1952**, 20, 1041; c) G. DeStefano, J. Hecklen, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4637.
- [8] a) W. F. Smith, Jr., B. W. Rossiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 717; b) A. Padwa, W. Bergmark, D. Pashayan, *ibid.* **1969**, 91, 2653; c) T. H. Koch, R. J. Sluski, R. H. Moseley, *ibid.* **1973**, 95, 3957; d) E. V. Donckt, G. Porter, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1173; e) M. Fischer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3599.

Hochdruck-Synthese von LiSi:

Raumnetzstruktur aus dreibindigen Si⁻-Ionen**

Von Jürgen Evers*, Gilbert Oehlinger und Gerhard Sextl

Lithiumgermanid $\text{LiGe}^{[1]}$ kristallisiert bei Normaldruck (ND) im MgGa-Typ^[2] und zählt zu den Zintl-Phasen^[3]. Nach derzeitigem Lehrbuchwissen^[4] sind zwar die binären Li-Si-Verbindungen $\text{Li}_{21}\text{Si}_5^{[5]}$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4^{[6]}$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6^{[7]}$ und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7^{[8]}$ beschrieben, doch „LiSi ist unbekannt“^[4].

Auch unsere Untersuchungen bestätigten zunächst die Ergebnisse früherer Experimentatoren: Beim einfachen Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen von Li und Si bei ND entsteht stets ein Phasengemisch, aber nie LiSi. Gegenüber dem Gemisch aus 1/12 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und 5/12 Si könnte LiSi jedoch dann stabilisiert werden, wenn es sich unter ausreichend hohem Druck erheblich dichter packen ließe als das Gemisch. Daher wurde eine Hochdruck(HD)-Synthese in der Belt-Apparatur in Bornitrid- und auch in Molybdän-Tiegeln nach Gleichung (a) durchgeführt. Typische Bedingungen sind $p = 4 \text{ GPa}$, $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$; danach wird



das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgeschreckt mit anschließender Druckentlastung. Es erwies sich als gün-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Evers, G. Oehlinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Dr. G. Sextl
Degussa AG
Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.