

tet man über einen Zeitraum von 4 h eine Farbveränderung, zuerst nach braun, dann allmählich nach waldgrün und schließlich nach aquamarin. Die Lösung wird filtriert und zum langsamen Verdunsten des Lösungsmittels offen stehen gelassen. Man erhält blaue, paramagnetische Kristalle von $3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Ausbeute > 90%. (Das Wasser stammt vom hygroskopischen Na-Acetat und der Luft.) Korrekte Elementaranalyse; UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 600(49), 364(31); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1593, 1385 (C=O).

Synthese von **5**: Eine Lösung von $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (70 mg, 0.67 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_3OH wurde in der Hitze zu 100 mg (0.17 mmol) **4** in einer 1:1-Mischung aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ gegeben und eine Stunde lang unter Rückfluß gehalten. Beim Abkühlen unter Rühren (ca. 15 h) fiel eine geringe Menge eines weißen Stoffes aus. Nach Umkristallisieren aus Pyridin/Ether wurden farblose Kristalle erhalten; Ausbeute 15%. Korrekte Elementaranalyse; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1633, 1344 (C=O).

Oxidation von **3** für die ESR-Probe: 42 mg (91 mmol) **3** wurden in 20 mL wasserfreiem, entgastem CH_3OH gelöst und unter N_2 gerührt. Zu dieser blauen Lösung wurde ein Äquivalent Cerammoniumnitrat, gelöst in MeOH, hinzugegeben. Von der ziegelroten Lösung wurden 500 μL entnommen und sofort bei -70°C eingefroren. In gefrorenem Zustand bleibt die Probe unbegrenzt rot, bei 22°C wird die Reaktionsmischung innerhalb von 30 min wieder blau. Die ESR-Daten gefrorener Lösungen wurden bei 77 K mit einem Bruker-ESP-300-Spektrometer aufgenommen, der mit einem Oxford-Instruments-ER910A-Kryostaten ausgerüstet war. Ein NMR-Gaßmeter (Bruker ERO35M) und ein Hewlett-Packard-Frequenzzähler (HP5352B) wurden zur Kalibrierung des Feldes bzw. der Mikrowellenfrequenz benutzt.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5482]

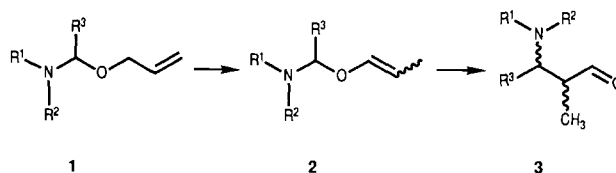
Eine diastereoselektive Synthese von β -(*N*-Acylamino)aldehyden durch Umlagerung von *N,O*-Vinylacetalen**

Von Herbert Frauenrath*, Thomas Arenz, Gerhard Raabe und Martin Zorn

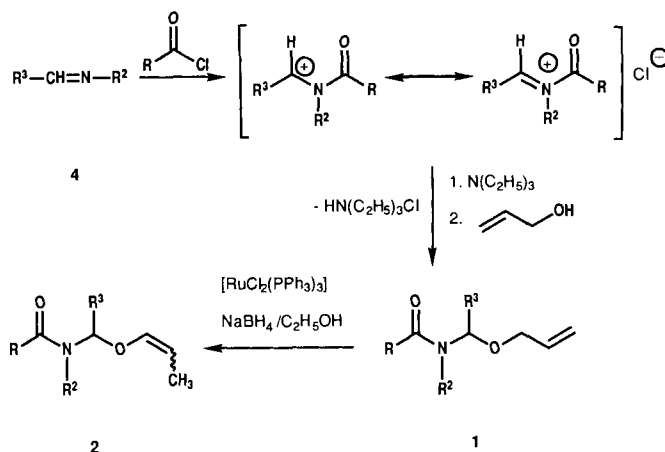
Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet

Chirale Carbonylverbindungen mit einem Stickstoffsubstituenten in β -Stellung sind wichtige Bausteine oder Zwischenstufen für Synthesen von Wirkstoffen wie β -Lactamen. Der in der Regel notwendige stereoselektive Aufbau gelingt durch Mannich-Reaktion, konjugierte Addition von Aminen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sowie durch Addition von Enolaten oder Allylmethylverbindungen an Imine^[1-6]. Allerdings ist es mit diesen Methoden nicht möglich, sämtliche Zielstrukturen zu erreichen. Wir berichten nun über eine neue Synthese, die mit hoher *syn*-Selektivität und in wenigen Schritten zu chiralen β -(*N*-Acylamino)aldehyden führt.

Bei der säurekatalysierten Umlagerung von *N,O*-Acetalen **2** bilden *N,N*-dialkylierte *N,O*-Allylacetale **1** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}$) bereits unter den Bedingungen der Isomerisierung zu **2** Aminomethylbutadiene, wobei vermutlich Mannich-Produkte **3** als Zwischenstufe entstehen^[7]. Dagegen erweisen sich *N,N*-diacylierte *N,O*-Acetale **2** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{RCO}$) gegenüber einer säurekatalysierten Umlagerung als stabil^[8]. Somit sollten monoacylierte Verbindungen **2** ($\text{R}^1 = \text{RCO}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$) als Edukte mittlerer Reaktivität zur stereoselektiven Synthese von β -(*N*-Acylamino)aldehyden geeignet sein.



Die Verbindungen **1a-e** (Tabelle 1) sind nach Böhme et al.^[9] durch Acylierung von Schiff-Basen **4** und anschließende Alkohololyse mit Allylalkohol in einer Eintopfsynthese in guten Ausbeuten zugänglich. Die Isomerisierung zu **2a-e**



[*] Prof. Dr. H. Frauenrath, Dipl.-Chem. T. Arenz, Dr. G. Raabe, Dipl.-Chem. M. Zorn
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [1] W. K. Musker, M. S. Hussain, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1416.
- [2] J. C. A. Boeyens, C. C. Fox, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 1; D. J. Royer, V. H. Schievelbein, A. R. Kalyanaraman, J. A. Bertrand, *ibid.* **1972**, *6*, 307.
- [3] D. O. Nielson, M. L. Larsen, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5079; D. F. Averill, J. I. Legg, D. L. Smith, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2344.
- [4] W. E. Broderick, K. Kanamori, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3875; K. Kanamori, W. E. Broderick, R. F. Jordan, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7122.
- [5] D. K. Mills, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4364.
- [6] **3** ist der erste Komplex mit Diazametallacyclohexanringen mit gemeinsamer N-M-N-Einheit, die ausschließlich in der Sessel/Sessel-Konformation vorliegen. Ein zweites Beispiel ist ein sechsfach koordinierter Nickelkomplex, der durch Alkylierung von **1** mit $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ kürzlich hergestellt wurde: M. Y. Darensbourg, I. Font, D. K. Mills, M. Pala, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4965.
- [7] R. D. Hancock, M. P. Ngunya, A. Evers, P. W. Wade, J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 264.
- [8] P. J. Farmer, T. Solouki, D. K. Mills, T. Soma, D. H. Russell, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4601.
- [9] D. K. Mills, Y.-M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421.
- [10] T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, P. J. Farmer, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3497.
- [11] Kristallstrukturdaten (bei 296 K) für $3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2\text{Ni}$, $M = 461.2$, rote tetragonale Kristalle, Raumgruppe $P4_212$, $a = b = 8.0290(10)$, $c = 30.209(12)$ Å, $V = 1948$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.573$ g cm⁻³, $\mu = 1.242$ mm⁻¹; 1450 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.043$, $R_w = 0.044$, $-4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (193 K): $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Zn}$, $M = 373.8$, monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1c$, $a = 12.479(4)$, $b = 9.322(3)$, $c = 13.702(5)$ Å, $\beta = 106.35(3)^\circ$, $V = 1530$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.623$ g cm⁻³, $\mu = 1.913$ mm⁻¹; 1941 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.064$, $R_w = 0.063$. Bei beiden Strukturen wurden die Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome idealisiert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden mit der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [13] Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm XPOW für paramagnetische Verbindungen mit $S = 1/2$ durchgeführt [14a]. Die neueste Version ist in [14b] angegeben.
- [14] a) R. L. Belford, M. J. Nilges, *Computer Simulation of Powder Spectra EPR Symposium*, 21st Rocky Mountain Conference, Denver, CO, August 1979; b) E. P. Duliba, Ph.D. Thesis, University of Illinois, **1983**.
- [15] S. A. Jacobs, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1195.
- [16] F. V. Lovocchio, E. S. Gore, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3109.

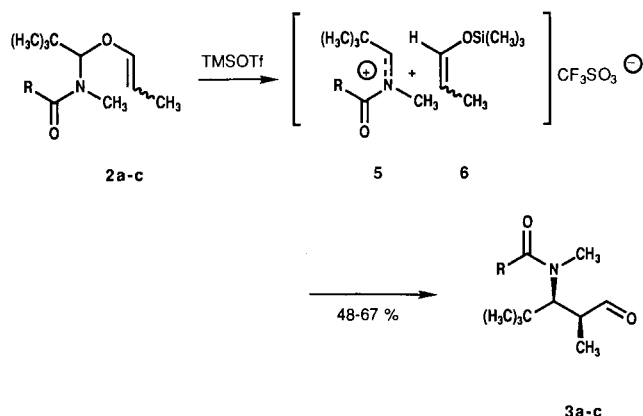
Tabelle 1. Synthese der Verbindungen 1–3 [a].

Verb. 1–3	R	R ²	R ³	Ausb. [%] 1	Ausb. [%] [b] 2	cis:trans [b]	Ausb. [%] [c] 3	de	Mol-% TMSOTf
a	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	93	90 (88)	18:82 (89:11)	67 (70)	>96	100
b	C ₆ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₃	82	88 (90)	28:72 (45:55)	48 (62)	88	50
c	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	68	65	27:73	53 (58)	>96	50
d	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	66	93 (88)	40:60 (83:17)	67 (80)	70	60
e	C ₆ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	86	95 (88)	32:68 (82:18)	62 (75)	58	30

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende IR-Spektren (¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten von **3a** siehe Tabelle 2). [b] Reaktionstemperatur 70 °C. Angaben in Klammern: Reaktionstemperatur 0 °C. [c] Angaben in Klammern: Ausbeute NMR-spektroskopisch ermittelt.

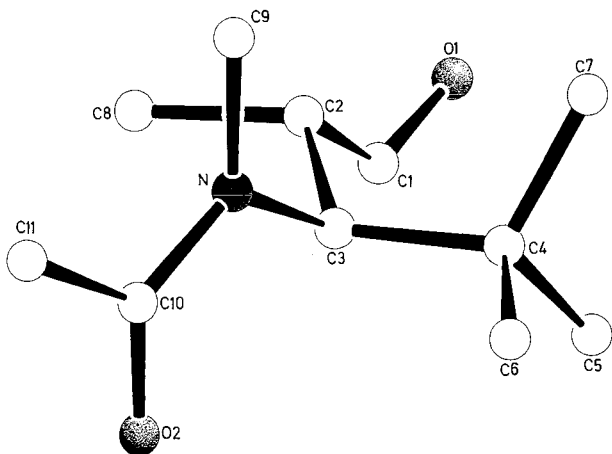
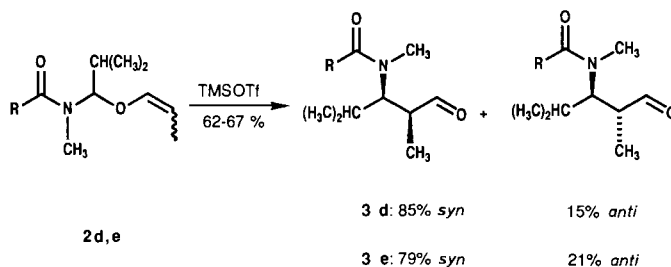
gelingt mit in situ aus [RuCl₂(PPh₃)₃] und NaBH₄ hergestellten Rutheniumhydriden^[10]. Hierbei beobachteten wir erstmals, daß sich bei der Isomerisierung die Konfiguration der Doppelbindung durch Variation der Reaktionstemperaturen in einem weiten Bereich beeinflussen läßt (Tabelle 1), was auf eine nachträgliche *cis-trans*-Isomerisierung durch den Katalysator hinweist.

Bei der Umlagerung von **2a–c** in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (TMSOTf) entstehen die β-(*N*-Acylamino)aldehyde **3a–c** in Ausbeuten von 48–67 % mit hoher Diastereoselektivität (Tabelle 1)^[11]. Die re-



lativen Konfigurationen der neu gebildeten Stereozentren wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt, wobei sich für **3a** und **3b** die *syn*-Konfiguration ergibt (Abb. 1)^[12].

In gleicher Weise wie bei **2a–c** verlaufen die Umlagerungen von **2d** und **2e**, *N,O*-Acetalen enolisierbarer Aldehyde, wobei *syn-anti*-Gemische **3d** bzw. **3e** erhalten werden (Tabelle 1). Die Zuordnung zur *syn*- oder *anti*-Reihe von **3d,e** ge-

Abb. 1. Struktur von *syn*-**3a** im Kristall (Schäkel-Plot) [16].

lingt NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Daten von **3a** (Tabelle 2) und **3b**.

Tabelle 2. Physikalische Daten von **3a**.

3a: K_p = 74–75 °C/0.04 Torr, F_p = 55 °C. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (s, 9H; C(CH₃)₃, Z), 0.97 (d, J = 6.7 Hz, 3H; CHCH₃, Z), 0.98 (s, 9H; C(CH₃)₃, E), 1.00 (d, J = 6.7 Hz, 3H; CHCH₃, E), 2.13 (s, 3H; H₃CC=O, Z), 2.21 (s, 3H; H₃CC=O, E), 2.65–2.78 (br, m, 1H; CHCHO, Z), 2.86–2.97 (m, 1H; CHCHO, E), 2.81 (s, 3H; NCH₃, E), 2.90 (s, 3H; NCH₃, E), 3.86 (d, J = 10 Hz, 1H; NCH, E), 4.94 (br, d, J = 11 Hz, 1H; NCH, Z), 9.56 (d, J = 5 Hz, 1H; CHO, Z), 9.71 (d, J = 7 Hz, 1H; CHO, E); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.8 (CHCH₃, Z), 13.1 (CHCH₃, E), 21.9 (H₃CC=O, Z), 22.4 (H₃CC=O, E), 28.4 (C(CH₃)₃, Z), 28.7 (C(CH₃)₃, E), 31.0 (NCH₃, Z), 33.2 (NCH₃, E), 35.8 (C(CH₃)₃, Z), 36.6 (C(CH₃)₃, E), 46.7 (CHCHO, E,Z), 59.0 (br; NCH, Z), 65.4 (N-CH, E), 171.6 (C=O, E), 171.9 (C=O, Z), 201.4 (CHO, E), 202.4 (CHO, Z)

Zwischen den zu den Carbonylgruppen β-ständigen Protonen und den Protonen der Acylreste konnten für die (*E*)-Formen von **3a,b** starke NOE-Effekte beobachtet werden. Die ¹H-NMR-Spektren frisch bereiteter Lösungen von **3a**, dessen Amidbindung nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (*Z*)-Konfiguration hat, zeigen das Vorliegen der fast reinen (*Z*)-Form. Mit der Zeit stellt sich jedoch ein Rotamerengleichgewicht ein, in dem die (*E*)-Form im Unterschluß vorhanden ist.

Im Gegensatz zur Umlagerung von *O,O*-Vinylacetalen hängt die Diastereoselektivität der Bildung von **3** nicht von der Konfiguration der Doppelbindung in **2** ab. So erhält man beispielsweise aus einem 40:60- und aus einem 83:17-*cis/trans*-**2d**-Gemisch **3d** im gleichen *syn-anti*-Verhältnis von 85:15. Aus reinem *cis*-**2b** (hergestellt durch Isomerisierung von **1b** mit KOC(CH₃)₃/DMSO, 37 %) entsteht das *syn*-Diastereomer **3b** in gleicher Selektivität (*de* = 88 %) wie aus einem 28:72-*cis/trans*-Gemisch **2b**.

Danach läßt sich vermuten, daß die Umlagerung **2** → **3** intermolekular verläuft; ihr Mechanismus wird momentan untersucht.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 30 mmol **2** in 15 mL CH₂Cl₂ gibt man unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C tropfenweise die jeweilige Menge (Tabelle 1)

TMSOTf. Nach 24 h Rühren bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf eine gekühlte und gesättigte K₂CO₃-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 15 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man die Produkte **3** durch Destillation im Vakuum oder durch Kristallisation (Ether/Pentan = 3/1) (Tabelle 2).

Eingegangen am 2. September 1992 [Z 5551]

- [1] D. Seebach, C. Betschart, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1593.
 [2] H. Kunz, W. Pfrengle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1067.
 [3] E. G. Nolan, A. Alloco, M. Broody, A. Zuppa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 73.
 [4] B. de Lange, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6799.
 [5] M. J. Brown, *Heterocycles* **1989**, 29, 2225.
 [6] D. J. Hart, D.-C. Ha, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1447.
 [7] T. Arenz, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 932.
 [8] H. Frauenrath, H. Tönnies, unveröffentlicht.
 [9] H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 600.
 [10] H. Frauenrath, J. Runsink, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2709.
 [11] Die Verbindungen **3** werden als Racemate erhalten. Zur Vereinfachung ist in der Zeichnung nur jeweils ein Enantiomer abgebildet.
 [12] **3a**: Geeignete Einkristalle wurden bei 0 °C aus Pentan erhalten. Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* = 7.9891(6), *b* = 15.5901(6), *c* = 10.8412(7) Å, *β* = 111.349(3)°, *V* = 1257.6 Å³, *M*_{ber} = 199.3, *Z* = 4, *F*(000) = 440, *ρ*_{ber} = 1.053 g cm⁻³, *μ* = 5.75 cm⁻¹. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, Ω/2θ-Scans, 20 °C, Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54179 Å, Graphitmonochromator), 2390 unabhängige Reflexe (± *h* + *k* + *l*), davon 1903 beobachtet (*I* > 2σ(*I*), *R*_m = 0.014), sinθ/λ_{max} = 0.621 für Lösung und Verfeinerung. Alle Wasserstoffpositionen lokalisiert, 128 Parameter in der letzten Verfeinerung, *R* = 0.066 (*R*_w = 0.079), Restelektronendichte 0.2 e Å⁻³. **3b**: Geeignete Einkristalle wurden bei 0 °C aus Pentan erhalten. Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* = 7.218(2), *b* = 14.904(3), *c* = 14.536(3) Å, *β* = 93.171(8)°, *V* = 1561.4 Å³, *M*_{ber} = 261.37, *Z* = 4, *F*(000) = 568, *ρ*_{ber} = 1.112 g cm⁻³, *μ* = 0.78 cm⁻¹. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, Ω/2θ-Scans, 20 °C, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator), 4714 unabhängige Reflexe (± *h* + *k* + *l*), davon 1690 beobachtet (*I* > 2σ(*I*), *R*_m = 0.011) in die Verfeinerung einbezogen, sinθ/λ_{max} = 0.616 für Lösung und Verfeinerung. Die Wasserstoffpositionen der *tert*-Butylgruppe wurden berechnet, die restlichen konnten lokalisiert werden, 173 Parameter in der letzten Verfeinerung, *R* = 0.065 (*R*_w = 0.048), Restelektronendichte 0.3 e Å⁻³. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden (GENSIN [13], GENTAN [14]) unter Verwendung des XTAL3.0-Programmpakets gelöst [15]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56487, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [13] „GENSIN“, V. Subramanian, S. R. Hall *XTAL3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1990**.
 [14] „GENTAN“, S. R. Hall *XTAL3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1990**.
 [15] *XTAL3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1990**.
 [16] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 178.

Synthese und Reaktivität von Me₂P(ZrCp₂Cl)=NAr, dem ersten Imino-zirconiophosphoran, einem maskierten Iminophosphid**

Von Alain Igau, Natalie Dufour, Armelle Mahieu und Jean-Pierre Majoral*

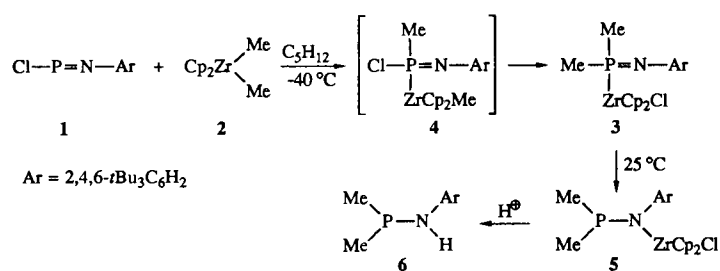
Über Wechselwirkungen von ungesättigten Hauptgruppenelementverbindungen und Metallocenen der Gruppe 4 ist bisher wenig bekannt^[1,2]. Wir haben die Reaktivität

[*] Dr. J.-P. Majoral, Dr. A. Igau, Dr. N. Dufour, A. Mahieu
 Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

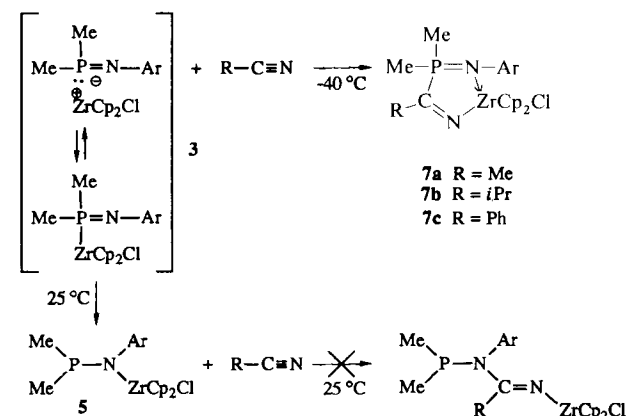
von Phosphaalkenen und Iminophosphanen gegenüber Schwartz-Reagens [Cp₂ZrHCl]^[3,4], [Cp₂ZrH₂]^[4] und [Cp₂ZrMe₂]^[4] untersucht und berichten nun von der überraschenden Synthese des ersten linearen, am P-Atom metallierten Iminophosphorans **3** durch Carbometallierung des Chloriminophosphans ClP=NAr **1** (Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)^[5,6]. Aufgrund der starken Polarisierung der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung in Verbindungen des Typs R₃P=NR' konnten bisher nur *N*-metallierte Iminophosphorane dargestellt werden. Bei ersten Untersuchungen zur Reaktivität von **3** fanden wir außerdem eine neuartige Insertionsreaktion von Nitrilen in die Phosphor-Zirconium-Bindung.

Das Chloriminophosphan **1** und [Cp₂ZrMe₂] **2** wurden bei -40 °C in Pentan umgesetzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte **3** als weißes Pulver in 85% Ausbeute isoliert werden (Schema 1). **3** wurde NMR-spektroskopisch



Schema 1. Synthese und thermisch induzierte Umlagerung von **3**.

identifiziert (siehe Tabelle 1). Die Cp-Protonen ergaben ein Dublett mit einer Kopplungskonstante ³J_{PH} = 1.4 Hz, was mit einer Struktureinheit Cp-Zr-P in Einklang ist. Die Methylgruppen sind beide an das Phosphoratom gebunden, wie die ¹H- (nur ein Dublett für die beiden Methylgruppen, ²J_{HP} = 6.3 Hz), ¹³C- (ebenfalls nur ein Dublett, ¹J_{CP} = 11.1 Hz) und ³¹P-NMR-Spektren (Dublett von Septetts, ²J_{PH} = 6.3 Hz, ³J_{PCP(H)}} = 1.4 Hz) zeigen. Die Bildung von **3** könnte über das unbeständige Intermediat **4** verlaufen, das unter Wanderung des Chloratoms und der Zirconiumständigen Methylgruppe umlagert^[7]. In Lösung bei Raumtemperatur ging **3** quantitativ in das Phosphan **5** über (die Wanderung von ZrCp₂Cl-Einheiten vom Phosphor- zum Stickstoffatom ergibt das thermodynamisch bevorzugte Produkt **5**, Schema 1). **5** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert: Die ³¹P-NMR-chemische Verschiebung von **5** war im erwarteten Bereich; die Cp-Protonen ergaben ein Singulett, es wurde keine Kopplung mit dem Phosphoratom beobachtet. Bei Zugabe von Pyridin oder PMe₃ zu **3** entstand



Schema 2. Reaktivität von **3** und **5** gegenüber Nitrilen.