

TMSOTf. Nach 24 h Röhren bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf eine gekühlte und gesättigte K_2CO_3 -Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 15 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ 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. Pflengle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1067.
- [3] E. G. Nolan, A. Alloco, M. Brody, 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. Runksin, *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 $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.9891(6)$, $b = 15.5901(6)$, $c = 10.8412(7)$ Å, $\beta = 111.349(3)$ °, $V = 1257.6$ Å³, $M_{\text{her.}} = 199.3$, $Z = 4$, $F(000) = 440$, $\rho_{\text{her.}} = 1.053$ g cm⁻³, $\mu = 5.75$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\Omega/2\theta$ -Scans, 20 °C, $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å, Graphitmonochromator), 2390 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 1903 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.014$), $\sin\theta/\lambda_{\text{max.}} = 0.621$ 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 $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.218(2)$, $b = 14.904(3)$, $c = 14.536(3)$ Å, $\beta = 93.171(8)$ °, $V = 1561.4$ Å³, $M_{\text{her.}} = 261.37$, $Z = 4$, $F(000) = 568$, $\rho_{\text{her.}} = 1.112$ g cm⁻³, $\mu = 0.78$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\Omega/2\theta$ -Scans, 20 °C, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator), 4714 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 1690 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.011$) in die Verfeinerung einbezogen, $\sin\theta/\lambda_{\text{max.}} = 0.616$ 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 $Me_2P(ZrCp_2Cl)=NAr$, dem ersten Iminozirconiophosphoran, einem maskierten Iminophosphid**

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

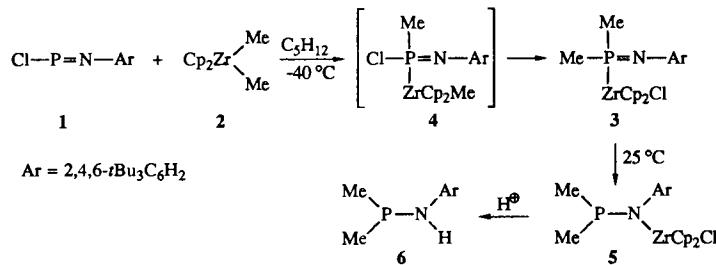
Über Wechselwirkungen von ungesättigten Hauptgruppenelementverbindungen und Metallocenen der Gruppe 4 ist bisher wenig bekannt^[1, 2]. Wir haben die Reaktivität

[*] 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.

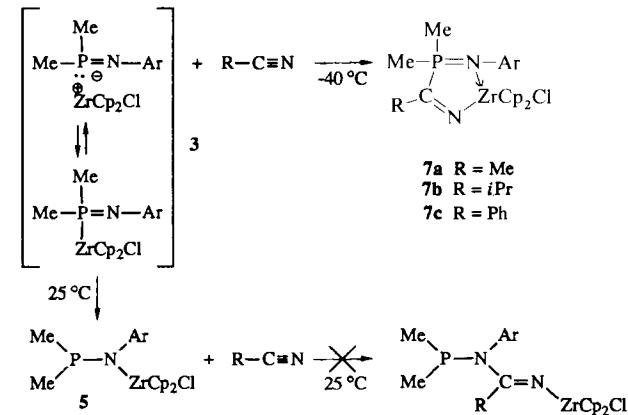
von Phosphaalkenen und Iminophosphanen gegenüber Schwartz-Reagens $[Cp_2ZrHCl]$ ^[3, 4], $[Cp_2ZrH_2]$ ^[4] und $[Cp_2ZrMe_2]$ ^[4] untersucht und berichten nun von der überraschenden Synthese des ersten linearen, am P-Atom metallierten Iminophosphorans 3 durch Carbometallierung des Chlor-iminophosphans $ClP=NAr$ **1** ($Ar = 2,4,6-iBu_3C_6H_2$)^[5, 6]. Aufgrund der starken Polarisierung der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung in Verbindungen des Typs $R_3P=NR'$ 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 $[Cp_2ZrMe_2]$ **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), ^{13}C - (ebenfalls nur ein Dublett, $^1J_{CP} = 11.1$ Hz) und ^{31}P -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 Phosphañ **5** über (die Wanderung von $ZrCp_2Cl$ -Einheiten vom Phosphor- zum Stickstoffatom ergibt das thermodynamisch bevorzugte Produkt **5**, Schema 1). **5** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert: Die ^{31}P -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 PM_3 zu **3** entstand



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

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **3**, **5**, **6**, **7a**–**c**, **8a,b** [a].

- 3:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = -4.33$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.28$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 6.00 (d, $^3J(\text{HP}) = 1.4$ Hz, Cp), 1.53 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.34 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$), 0.80 (d, $^2J(\text{HP}) = 6.3$ Hz, PCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 148.8$ (d, $^2J(\text{CP}) = 18.0$ Hz, $\text{i-C}(\text{Ar})$), 146.5 (d, $^3J(\text{CP}) = 6.0$ Hz, $\text{o-C}(\text{Ar})$), 138.9 (d, $^5J(\text{CP}) = 5.0$ Hz, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 120.7 (s, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 110.9 (s, Cp), 36.5 (s, o-CCH_3), 36.1 (s, p-CCH_3), 33.6 (s, o-CCH_3), 30.8 (s, p-CCH_3), 16.7 (d, $^1J(\text{CP}) = 11.1$ Hz, PCH_3)
- 5:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 31.8$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.33$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 6.32 (s, Cp), 1.47 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.40 (d, $^2J(\text{HP}) = 5.8$ Hz, PCH_3), 1.29 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 146.7$ (s, $\text{o-C}(\text{Ar})$), 144.8 (s, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 121.7 (s, $\text{m-C}(\text{Ar})$), $\text{i-C}(\text{Ar})$ nicht beobachtet, 114.3 (s, Cp), 34.9 (s, o-CCH_3), 34.5 (s, p-CCH_3), 30.3 (s, o-CCH_3), 31.7 (s, p-CCH_3), 20.4 (d, $^1J(\text{CP}) = 17.5$ Hz, PCH_3)
- 6:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 33.3$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.48$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 3.10 (d, $^2J(\text{HP}) = 5.8$ Hz, NH), 1.56 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.33 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$), 1.09 (d, $^2J(\text{HP}) = 6.5$ Hz, PCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 144.5$ (d, $^2J(\text{CP}) = 3.0$ Hz, $\text{i-C}(\text{Ar})$), 143.8 (d, $^4J(\text{CP}) = 2.2$ Hz, $\text{o-C}(\text{Ar})$), 141.9 (d, $^5J(\text{CP}) = 14.0$ Hz, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 123.6 (d, $^2J(\text{CP}) = 1.7$ Hz, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 36.8 (s, o-CCH_3), 34.8 (s, p-CCH_3), 33.2 (s, o-CCH_3), 31.9 (s, p-CCH_3), 20.0 (d, $^1J(\text{CP}) = 19.5$ Hz, PCH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3283$ (NH)
- 7a:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 53.8$; ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.51$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 6.05 (s, Cp), 1.70 (d, $^3J(\text{HP}) = 0.9$ Hz, CH_2CP), 1.53 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.25 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$), 1.20 (d, $^2J(\text{HP}) = 8.8$ Hz, PCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 165.0$ (d, $^1J(\text{CP}) = 14.4$ Hz, PC=N), 148.4 (s, $\text{o-C}(\text{Ar})$), 148.1 (s, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 136.60 (s, $\text{i-C}(\text{Ar})$), 126.4 (s, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 111.6 (s, Cp), 35.1 (s, o-CCH_3), 34.7 , 34.6 (s, o-CCH_3), 32.4 (s, p-CCH_3), 31.8 (s, p-CCH_3), 28.3 (s, pCCH_3), 16.9 (d, $^1J(\text{CP}) = 25.3$ Hz, PCH_3)
- 7b:** $\text{Fp} = 126\text{--}127^\circ\text{C}$ (Zers.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 49.3$; ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.48$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 6.21 (s, Cp), 2.61 (sept, $^3J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, CHCH_3), 1.50 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.34 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$), 1.19 (d, $^2J(\text{HP}) = 8.8$ Hz, PCH_3), 1.08 (d, $^3J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, CHCH_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 171.5$ (d, $^2J(\text{CP}) = 15.1$ Hz, PC=N), 148.8 (s, $\text{o-C}(\text{Ar})$), 148.3 (s, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 148.3 (s, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 135.2 (d, $^2J(\text{CH}) = 4.5$ Hz, $\text{i-C}(\text{Ar})$), 127.1 (s, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 112.6 (s, Cp), 34.7 , 34.6 (s, o-CCH_3), 32.4 (s, p-CCH_3), 31.8 (s, o-CCH_3), 31.7 (s, p-CCH_3), 22.8 (s, CH_3CH), 18.6 (d, $^1J(\text{CP}) = 27.5$ Hz, PCH_3)
- 7c:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 56.4$
- 8a:** ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 32.3$ (d, $^1J(\text{PH}) = 518.0$ Hz, PH); ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.36$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 7.31 (d, $^1J(\text{HP}) = 518.0$ Hz, PH), 5.83 (d, $^2J(\text{HP}) = 9.9$ Hz, NH), 1.86 (d, $^2J(\text{HP}) = 4.0$ Hz, PCH_3), 1.40 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.26 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 149.9$ (s, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 134.0 (d, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 121.9 (d, $\text{o-C}(\text{Ar})$), $\text{i-C}(\text{Ar})$ nicht beobachtet, 36.7 (s, o-CCH_3), 34.8 (s, p-CCH_3), 32.8 (s, o-CCH_3), 30.3 (s, p-CCH_3), 7.7 (d, $^2J(\text{CP}) = 67.0$ Hz, PCH_3)
- 8b:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 53.8$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.34$ (s, $\text{CH}(\text{Ar})$), 6.06 (d, $^2J(\text{HP}) = 9.8$ Hz, PCH_3), 1.86 (d, $^2J = 13.0$ Hz, PCH_3), 1.39 (s, $\text{o-}t\text{Bu}$), 1.25 (s, $\text{p-}t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 150.6$ (d, $^5J(\text{CP}) = 3.0$ Hz, $\text{p-C}(\text{Ar})$), 149.5 (d, $^4J(\text{CP}) = 5.0$ Hz, $\text{m-C}(\text{Ar})$), 124.5 (d, $^3J(\text{CP}) = 2.0$ Hz, $\text{o-C}(\text{Ar})$), $\text{i-C}(\text{Ar})$ nicht beobachtet, 37.0 (s, o-CCH_3), 34.9 (s, p-CCH_3), 33.3 (s, o-CCH_3), 31.2 (s, p-CCH_3), 13.6 (d, $^2J(\text{CP}) = 67.0$ Hz, PCH_3)

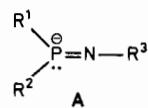
[a] Alle NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker AC 200 aufgenommen. Standards: δ (^{31}P): 85proz. H_3PO_4 extern; δ (^1H , ^{13}C): $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ extern.

sofort **5**. In Gegenwart von Protonendonoren (Lösungsmittel, Spuren von Wasser) wurde die Zr-N-Bindung in **5** unter quantitativer Bildung von **6** gespalten (Schema 1).

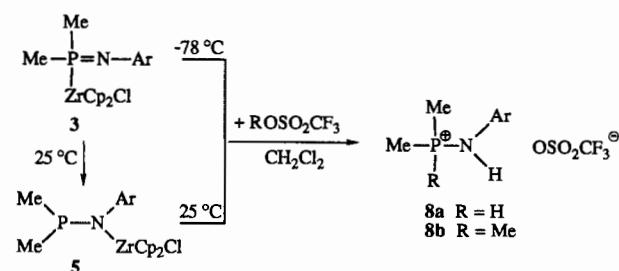
Das *P*-metallierte Iminophosphoran **3** wurde bei -40°C in CH_2Cl_2 mit 1.1 Äquivalenten Acetonitril umgesetzt, wobei sich sofort durch Insertion von $\text{MeC}\equiv\text{N}$ in die P-Zr-Bindung das Iminophosphoran **7a** bildete (Schema 2). Die Anwesenheit einer dritten Methylgruppe in **7a** trat im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich zutage: Im ^1H -NMR-Spektrum erschien die C-Me-Gruppe als ein Dublett bei $\delta = 1.70$ ($^3J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz), im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als ein Singulett bei $\delta = 28.3$. Das Signal des Imino-C-Atoms bei charakteristisch tiefem Feld ($\delta = 165.0$, $^2J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz) konnte ebenfalls beobachtet werden.

Die Bildung von **7a** spricht eher für eine lineare als für eine cyclische Struktur von **3**, da das Azaphosphazirconacyclopropan $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{H})\text{N}(\text{SiMe}_3)]^{[3]}$ gegenüber Nitrilen inert ist. Andere Nitrile reagierten mit **3** unter den gleichen Bedingungen. Bei Zugabe von $i\text{PrC}\equiv\text{N}$ oder

$\text{PhC}\equiv\text{N}$ zu **3** entstanden die erwarteten Insertionsprodukte **7b** bzw. **7c** (Schema 2). Das Iminophosphoran **3** verhält sich formal also wie ein Iminophosphid **A**, ein Verbindungstyp, der bisher noch nicht beobachtet wurde^[8].



Im Gegensatz dazu reagierte **5** selbst bei Raumtemperatur und bei einem Überschuss Acetonitril nicht. Versetzt man **3** bei -78°C mit Trifluormethansulfonsäure oder deren Methylester, so entstehen die Phosphoniumsalze **8a** bzw. **8b** in quantitativer Ausbeute (Schema 3). **8a** bzw. **8b** wurden auch bei der Umsetzung von **5** mit denselben Reagentien erhalten (Schema 3). Wie PMe_3 und Pyridinliganden kann das Trifluormethansulfonsäure-Anion als Katalysator bei der Umwandlung von **3** in **5** fungieren. Der elektrophile Angriff von R^+ ($= \text{H}^+$, Me^+) an das Phosphorzentrum von **5**, gefolgt von einer Spaltung der Zr-N-Bindung, könnte die quantitative Bildung von **8** bewirken.



Schema 3. Reaktivität von **3** und **5** gegenüber Trifluormethansulfonsäure und deren Methylester.

Momentan versuchen wir Umsetzungen zu finden, in denen **3** wie ein *P*-metalliertes Iminophosphoran und **5** wie ein Aminozirconiophosphoran reagiert.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

3: Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von **1** (0.326 g, 1.000 mmol) in Pentan (10 mL) wurde bei -40°C **2** (0.251 g, 1.000 mmol), in Pentan (10 mL) gelöst, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang gerührt, dabei setzte sich ein weißer Niederschlag aus der Lösung ab. Das weiße Pulver (**3**) wurde zweimal mit Pentan (10 mL, -40°C) gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man 0.491 g **3** (0.850 mmol, 85% Ausbeute). – Zersetzung von **3**: Eine Lösung von **3** (0.200 g, 0.346 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wurde 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt und gab nach dem Entfernen des Lösungsmittels **5** als ein weißes Pulver (0.200 g, 0.346 mmol) in quantitativer Ausbeute. Versuche zur Isolierung von **5** durch Behandeln des Rückstands mit Pentan und THF ergaben ein Gemisch von **5** und dem Phosphoran **6**. – Reaktion von **3** mit Nitrilen: Typisches Experiment zur Isolierung von **7a** und **7b**: Auf -30°C gekühltes CH_3CN (10 mL) wurde über eine Kanüle zu **3** (0.288 g, 0.500 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei -40°C 1 h lang gerührt; während dieser Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde zweimal mit CH_3CN (10 mL, -30°C) und Pentan (2×10 mL) gewaschen und ergab nach dem Trocknen **7a** (0.263 g, 0.425 mmol) in 85% Ausbeute. – Reaktion von **3** mit Trifluormethansulfonsäure: Typisches Experiment: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **3** (0.577 g, 1.000 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde HOSO_2CF_3 (0.150 mL, 1.000 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein weißer, zähflüssiger Rückstand. Dessen Extraktion mit Pentan (3×10 mL) lieferte **8a** (0.319 g, 0.980 mmol) als ein weißes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute.

Eingegangen am 1. August 1992 [Z. 5497]

- [1] Reaktivität von $\text{BuC}\equiv\text{P}$ gegenüber Zirconocenen: a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764; b) P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, R. Milczarek, R. Schneider, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49*, 50, 337; c) P. Binger, T. Wetting, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207.
- [2] Reaktivität von $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegenüber Metallocenen der Gruppe 4: a) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1; b) H. Schmidbaur, R. Pichl, Z. *Naturforsch. B* **1985**, *40*, 352; c) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310; d) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *ibid.* **1985**, *4*, 2059; e) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *ibid.* **1986**, *5*, 668.
- [3] a) J.-P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A.-M. Caminade, R. Choukroun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *6*, 507; b) N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Choukroun, *Organometallics* **1991**, *10*, 45.
- [4] N. Dufour, A.-M. Caminade, M. Basson-Bert, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131–1137.
- [5] Übersichtsartikel zur Iminophosphoran-Chemie: E. Niecke in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 293–320; E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.
- [6] Die Reaktion von Organometallverbindungen mit $(\text{NPCl}_2)_3$ oder $(\text{NPF}_2)_4$ führte zu cyclischen Metallaphosphazenen. H. R. Allcock, *Chem. Eng. News* **1985**, *63* (11), 22–36, zit. Lit.
- [7] Versuche, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** zu erhalten, schlugen fehl. Die Umsetzung von **1** mit $[\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}_2]$ führte zu nicht identifizierbaren Produkten.
- [8] Der Iminophosphoran-Strukturtyp wurde von Ashby et al. [9] für die ionische, dimere Phosphorverbindung $[\text{Li}(\text{PhN-PPH}_2)(\text{OEt}_2)]_2$ in Betracht gezogen. Der durch Röntgenbeugung ermittelte P-N-Abstand (1.672 Å) liegt im Bereich von P-N-Einfachbindungsängen (1.62–1.74 Å).
- [9] M. T. Ashby, Li Zhong, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1321.

ben, die zudem jeweils zusammen mit ihren nächsten Nachbarn, den „grauen“ Atomen, die Ecken eines Tetraeders bilden^[6]. Der experimentell belegte Trend bezüglich der Stabilität der Verbindungen $\text{M}@\text{C}_{28}$ ließe sich damit erklären, daß ein größeres endohedrales Atom einfacher starke Bindungen zu allen vier Ecken des Tetraeders aus schwarzen Atomen bilden kann.

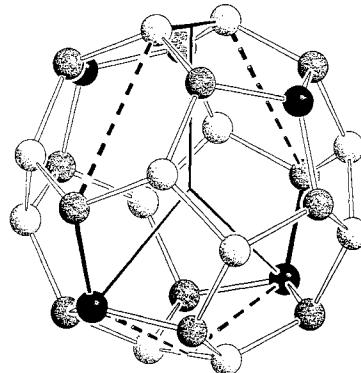


Abb. 1. Struktur des tetraedrischen Fullerens C_{28} . Eine der sechs symmetriäquivalenten Ebenen, welche aus jedem der drei Sätze symmetriäquivalenter Atome zwei Atome sowie beide Arten von Symmetrieeachsen enthält, ist hervorgehoben. In dieser Ebene zeigen zwei dreizähliges Achsen von der Mitte zu je einem schwarzen Atom und eine zweizähliges Achse vom Zentrum zum Mittelpunkt einer Bindung zwischen zwei benachbarten weißen Atomen. In den vier Sechsecken, die den schwarzen Atomen diametral gegenüber stehen, wechseln sich graue und weiße Atome ab.

Bindungsverhältnisse in endohedralem Metall-Fulleren-Komplexen: f-Orbital-Kovalenz in $\text{Ce}@\text{C}_{28}$ **

Von Notker Rösch*, Oliver D. Häberlen und Brett I. Dunlap

Die Technik zur Synthese leerer Fullerene im makroskopischen Maßstab^[11] ist weit genug entwickelt, um Wirt-Gast-Komplexe mit ein bis drei endohedralem Metallatomen in ausreichendem Umfang bereitzustellen^[22]. Die Wirt-Fullerenen in diesen Komplexen haben mindestens die Größe C_{82} , so daß einem einzelnen Gast-Atom ein großer Bewegungsspielraum zur Verfügung steht^[33]. Das kleinste experimentell bedeutsame Fullerene, C_{28} ,^[44] bildet endohedrale Verbindungen mit Uran, Hafnium, Zirconium und Titan, die allerdings nur spektrometrisch nachweisbar sind^[55]. Experimentelle Befunde lassen darauf schließen, daß die Stabilisierung dieses Fullerens durch vierwertige Atome – wie aus den relativen Häufigkeiten der Ausbeuten an diesen Verbindungen zu ersehen – in der Reihenfolge $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf} < \text{U}$ zunimmt^[22]. Die vorgeschlagene tetraedrische Struktur von C_{28} ^[55] ist in Abbildung 1 dargestellt. Titan, das kleinste der endohedralem Atome, ist in C_{28} deutlich (um ca. 0.5 Å) zu einem der vier „schwarzen“, tetraedrisch angeordneten Atome hin verschoben.

[*] Prof. Dr. N. Rösch, Dipl.-Phys. O. D. Häberlen

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. B. I. Dunlap
Theoretical Chemistry Section, Code 6179
Naval Research Laboratory
Washington, DC 20375-5000 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie über das Naval Research Laboratory vom U. S. Office of Naval Research gefördert. Der Aufenthalt von B. I. Dunlap an der TU München, während dem diese Arbeiten durchgeführt wurden, wurde durch ein NATO-Stipendium ermöglicht (CRG 920132).

Ein derartiger Bindungstyp wird durch eine sp^3 - oder sd^3 - (oder sogar eine sf^3 -) Hybridisierung am Zentralatom ermöglicht. Alternativ kann man sich eine Stabilisierung des C_{28} durch Bindungen eines endohedralem Atoms zu den sechs Paaren benachbarter „weißer“ Atome vorstellen (siehe Abb. 1), die oktaedrisch um das Zentrum von C_{28} angeordnet sind. Der radiale Abstand dieser Atome zum Mittelpunkt von C_{28} ist sogar etwa 0.1 Å kürzer als derjenige der schwarzen Atome. Würde diese sechsfache Koordination dominieren, dann wäre eine sp^3d^2 - oder eine sd^2f^3 -Hybridisierung am Zentralatom für eine Bindung von Vorteil. Die Frage nach einer eventuellen f-Orbital-Kovalenz in endohedralem Fullerenkomplexen, d. h. ob die f-Orbitale eines endohedralem Atoms zur Metall-Käfig-Bindung beitragen, kann jedoch nicht beantwortet werden, indem man nur lokalisierte Bindungen zu einzelnen Atomen (oder deren Kombinationen) betrachtet. Werden alle vorhandenen Valenzorbitale (s, p, d und f) eines endohedralem f-Element-Atoms wie Uran zur Bindung mit dem Käfig herangezogen, dann können maximal 16 lokalisierte Bindungen gebildet werden. Gruppentheoretische Betrachtungen legen nahe, daß alle diese Metallorbitale genutzt werden, wenn lokalisierte Bindungen zu den Gruppen der vier schwarzen ($a_1 + t_2$) und der zwölf weißen (oder alternativ der zwölf grauen) Atome ($a_1 + e + t_1 + 2 t_2$) gebildet werden.

Weist eine Verbindung eine hinreichend hohe Symmetrie auf, dann können die Bindungsanteile mit Hilfe der Symmetrie der Molekülorbitale (d. h. der von ihnen induzierten irreduziblen Darstellungen) separiert werden. Schon früher bildeten die Di- π -[8]Annulenkomplexe $[\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$ und Pu einen fruchtbaren Boden für derartige Analysen^[7, 8]. Wegen der dort vorliegenden Symmetrie D_{sh} können von allen Valenzelektronen des Metallatoms nur die f-Elektronen zum HOMO mit dem Symmetriertyp e_{3u} beitragen. Rechnungen^[7, 8] sowie eine Analyse der Photoelektronenspektren^[18c] belegten für diese Sand-