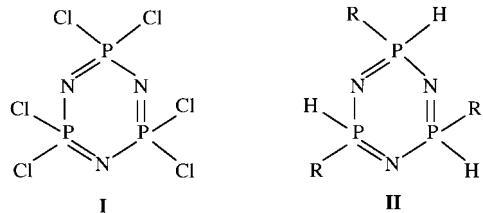


Synthese und Struktur eines *P*-Hydridophosphoraniminato-Zirconiumkomplexes und Reaktion zum ersten Tris(hydrido)cyclotriphosphazenen**

Gerold Schick, Michael Raab,
Dietrich Gudat, Martin Nieger
und Edgar Niecke*

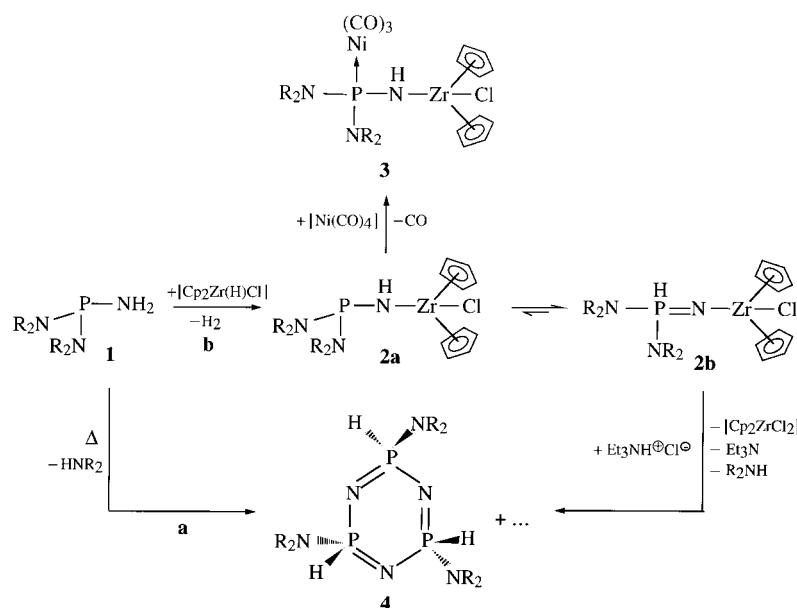
Professor Heinrich Nöth
zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclophosphazene gehören zu den am besten untersuchten Hauptgruppenelementverbindungen und nehmen eine Schlüsselrolle beim Aufbau anorganischer Polymere ein.^[1] Insbesondere aus Hexachlorcyclotriphosphazenen (Cl_2PN)₃ **I** können durch ringöffnende Polymerisation (ROP-Synthese) und nachfolgende Substitution spezifisch substituierte Polymere hergestellt werden, die wegen ihrer hohen thermischen



Beständigkeit und ihrer elastomeren und/oder thermoplastischen Eigenschaften in vielen speziellen Anwendungen eingesetzt werden. Versuche zur Synthese von Hydridocyclotriphosphazenen und Untersuchungen zu deren Reaktivität sind dagegen selten und beschränken sich auf einige wenige Verbindungen mit nur einer PH-Funktion.^[2] Wir berichten hier über die Synthese der ersten Verbindung vom Tris(hydrido)cyclotriphosphazenen-Typ **II** (nach eigenen Untersuchungen handelt es sich bei der in Lit. [3] beschriebenen Verbindung $[(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{H})\text{N}]_3$ nicht um ein Cyclotriphosphazenen, sondern um ein polymeres Hydridophosphazenen; über die Synthese und die Charakterisierung dieses und weiterer Poly(hydrido)phosphazene des Typs $[(\text{R}_2\text{N})\text{P}(\text{H})\text{N}]_n$ werden wir an anderer Stelle berichten^[4]).

Das durch Ammonolyse des entsprechenden Diaminochlorphosphans zugängliche Aminophosphoran **1**^[5] reagiert in Lösung bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Dicyclohexylamin zu einem Gemisch aus oligomeren und polymeren Amino(hydrido)phosphazenen (Schema 1, Weg a),^[4] aus dem säulenchromatographisch das *cis,trans,trans*-konfigurierte cyclische Trimer **4** in geringer Ausbeute (ca. 10 %) abgetrennt werden kann.^[6] Eine höhere Ausbeute an oligomeren Hydridocyclotriphosphazenen liefert die kontrollierte Spaltung des *P*-



Schema 1. R = Cyclohexyl.

Hydridophosphoraniminato-Zirconiumkomplexes **2b** mit Triethylammoniumchlorid (Schema 1, Weg b).

Der Komplex **2b** ist in einfacher Weise durch Umsetzung von **1** mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ zugänglich. Bei dieser unter H_2 -Eliminierung und Zr-N-Bindungsknüpfung verlaufenden Substitution entsteht zunächst ein Gemisch aus den beiden Tautomeren **2a** und **2b** im Verhältnis 1:20, aus dem **2b** durch Tieftemperaturkristallisation in reiner Form isoliert werden kann. Die Reaktion einer Lösung von **2b** mit Tetracarbonylnickel liefert quantitativ den Phosphorylamido- $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex **3**, dessen Bildung wahrscheinlich eine vorherige Umwandlung von **2b** in das thermodynamisch weniger begünstigte Tautomer **2a** vorgelagert ist. Eine intramolekulare verlaufende und zu einem Zirconiaazaphosphiran führende Cyclisierung von **2a**, wie sie kürzlich von Majoral et al. beschrieben wurde,^[7] findet hier nicht statt.

Die Konstitution von **2b** und **3** ergeben sich aus den Daten der hochaufgelösten Massen- sowie der ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Das Vorliegen von **2b** in der Hydridophosphoran-Form äußert sich im ³¹P-NMR-Spektrum in der signifikanten Abschirmung des P-Atoms gegenüber der bei **1** sowie im Auftreten einer charakteristischen P,H-Kopplungskonstanten ($^1J(\text{P},\text{H}) = 529 \text{ Hz}$).^[2b,8] Die Phosphorylamidostruktur des mit **2b** im Gleichgewicht stehenden Tautomers **2a** sowie die des Nickelkomplexes **3** wird durch die Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale ($\delta = 94.0$ (**2a**), 128.1 (**3**)) und das Fehlen einer $^1J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung nahegelegt. Im Fall von **3** wird diese Struktur durch eine Kopplung des Phosphoratoms mit den Carbonylkohlenstoffatomen ($^2J(\text{P},\text{C}) = 2.9 \text{ Hz}$) sowie durch hinsichtlich ihrer Lage und Intensität für einen $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Phosphankomplex charakteristische $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden ($2041, 1980 \text{ cm}^{-1}$) untermauert.

Die Molekülstruktur des Zirconiumkomplexes **2b** wird darüber hinaus durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1).^[9] Das Übergangsmetall ist verzerrt tetraedrisch von zwei η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden, einem Chloratom und dem Iminato-N-Atom koordiniert. Der große Bindungswin-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. G. Schick, Dipl.-Chem. M. Raab, Priv.-Doz. Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-5327

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

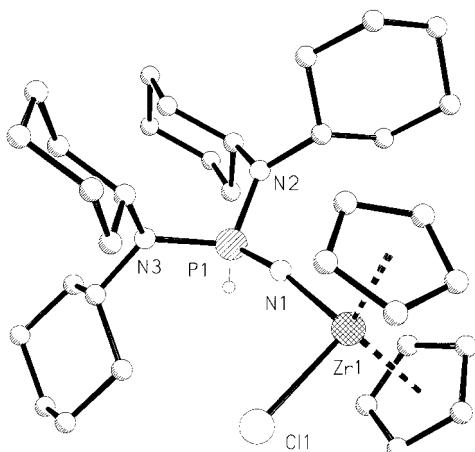


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Zr1-N1 195.1(3), Zr1-Cl1 247.9(1), Zr1-Cp(zentroid) 224.9(2), 227.0(2), P1-N1 156.0(3), P1-N2 165.8(3), P1-N3 166.0(2), Zr1-N1-P1 165.5(2), Cl1-Zr1-N1 100.8(1), Cp1-Zr1-N1 108.2(1), Cp2-Zr1-N1 107.4(1), Cp1-Zr1-Cp2 127.5(1), Cp1-Zr1-Cl 104.4(1), Cp2-Zr1-Cl 105.2(1), N1-P1-N2 110.9(1), N1-P1-N3 114.7(1), N2-P1-N3 110.3(1).

kel des Zr1-N1-P1-Fragments ($165.5(2)^{\circ}$) und der kurze Zr1-N1 Abstand (195.1(3) pm) deuten auf einen hohen p-Charakter der Zr-N-Bindung hin.^[10] Diese Interpretation wird durch analoge Befunde an Phosphoraniminato-Übergangsmetallkomplexen sowie verwandten Alkylidenamido-^[11] und Imido-Metallocenen^[12] gestützt. Der P1-N1-Abstand liegt mit 156.0(3) pm im typischen Bereich für P-N-Doppelbindungen^[13] und spiegelt damit die für Phosphoraniminato-Komplexe^[10] charakteristische Invarianz der P-N-Bindungslänge gegenüber Änderungen der Metall-N-Bindung wider. Die übrigen Bindungslängen und -winkel sind nicht auffällig.

Die Konstitution und die Konfiguration des Tris(hydrido)-cyclophosphazens **4** werden zweifelsfrei durch die Ergebnisse der NMR- und MS-Untersuchungen bewiesen. Die Lage der ^{31}P -NMR-Signale in dem für Hydridophosphazene charakteristischen Bereich^[2,8] und das Auftreten von $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplungen ($^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 589.4, 580.0$ Hz) schließen eine Formulierung als isomeres Cyclotriphosphazan aus. Die für die Kerne der $(\text{PH})_3$ -Einheit in den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachteten Signalaufspaltungen vom A_2M -Typ belegen zweifelsfrei eine nichtgeminale *trans*-Anordnung der Wasserstoffatome am Ring. Die magnetische Äquivalenz in den A_2 -Teilen wird durch die heteronuklearen PH-Kopplungen aufgehoben, so daß im ^1H -NMR-Spektrum das kompliziertere Aufspaltungsmuster eines $[\text{AK}]_{\text{N}}\text{X}$ -Spinsystems ($\text{A}, \text{N} = ^1\text{H}$; $\text{K}, \text{X} = ^{31}\text{P}$) beobachtet wird, dessen Simulation die Bestimmung der Beträge aller noch fehlenden homo- und heteronuklearen Kopplungskonstanten ermöglicht (Abb. 2).

Bei einer Analyse der Resultate fallen die recht großen Beträge der $^4\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen ($^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = -5.2$ Hz (*cis*), $+2.8$ Hz (*trans*)) auf, während die Werte für die P,H - und P,P -Kopplungen (siehe *Experimentelles*) den Erwartungen entsprechen.^[2b,8] Das Vorhandensein von zwei Chiralitätszentren an den beiden isochronen Ring-Phosphoratomen führt weiter zu einer Diastereotopie der Methin- und Methylengruppen der an diesen Atomen gebundenen Cyclohexyl(*c*-Hex)-Gruppen und damit zu einer Verdoppelung der entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale.

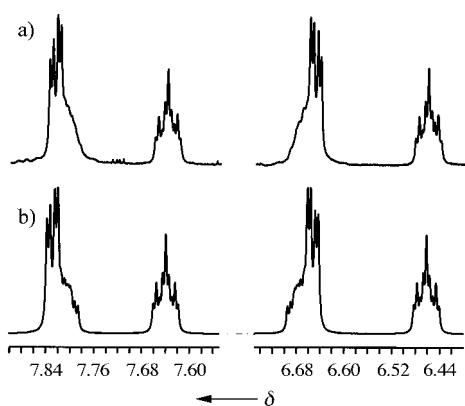


Abb. 2. Experimentelles (a) und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum (b) der P-gebundenen Protonen von **4**. Die Simulationsparameter sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Experimentelles

2b: Zu einer Lösung von 4.07 g (10 mmol) **1** in 75 mL Toluol werden bei 25°C unter Rühren 2.58 g (10 mmol) Dicyclopentadienylzirconium(IV)-chlorid-hydrid gegeben, und die Mischung wird unter Lichtausschluß 3 d gerührt. Eventuell in der gelben Reaktionslösung noch vorhandener weißer Feststoff wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der zurückbleibende gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoff wird aus Pentan/Diethylether bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 5.63 g (85 %); Schmp. $43-46^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung); ^{31}P -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.7$ (dquint, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 529$, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 16.5$ Hz); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 529$ Hz, PH, 1H), 6.1 (s, Cp, 10H), 3.1 (m, NCH, 4H), 1.9-0.9 (m, CH_2 , 40H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 112.3$ (s, Cp), 54.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.3$ Hz, NCH), 35.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, NCCCH_2), 35.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 1.7$ Hz, NCCCH_2), 27.7 (s, NCCCH_2), 26.4 (s, NCCCH_2); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 661(3) [M^+], 626 (1) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 578 (21) [$\text{M}^+ - \text{c-Hex}$], 481 (53) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{c-Hex})_2$], 255 (32) [Cp_2ZrCl^+], 180 (100) [$\text{N}(\text{c-Hex})_2^+$].

3: 0.63 g (1 mmol) **2b** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei 25°C mit 0.17 g (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ versetzt. Nachdem die CO-Entwicklung nachgelassen hat, wird 12 h gerührt. Von der hellbraunen Reaktionslösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoff wird aus Diethylether bei -78°C kristallisiert. Ausbeute: 0.70 g (87 %); Schmp. 137°C (Zersetzung); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 128.1$ (s); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.3$ (s, Cp, 10H), 3.4 (m, NCH, 4H), 2.2 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 2.9$ Hz, NH, 1H), 1.9-1.0 (m, CH_2 , 40H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 197.4$ (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.7$ Hz, CO), 114.5 (s, Cp), 57.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.1$ Hz, NCH), 37.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 1.5$ Hz, NCCCH_2), 34.8 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 1.5$ Hz, NCCCH_2), 27.9, 27.7 (s, NCCCH_2), 26.5 (s, NCCCH_2); IR: $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1}) = 2041, 1980$.

4: a) 5 g **1** werden in einem Gemisch aus 150 mL Pentan und 50 mL Diethylether gelöst und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die chromatographische Auftrennung des Produktgemisches (mit Trimethylchlorsilan vorbehandeltes Kieselgel, Pentan; $R_f = 0.9$) liefert **4** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 0.2 g (10.5 %), Schmp. 80°C . b) Alternativ werden 4 g (6 mmol) **2b** in 150 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.83 g (6 mmol) Triethylammoniumchlorid versetzt. Nach 4 h werden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt, und der verbleibende Feststoff wird mehrfach mit Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wird im Vakuum entfernt, und aus dem so erhaltenen Produktgemisch wird **4**, wie unter a) beschrieben, chromatographisch isoliert. Ausbeute: 0.29 g (23 %); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.7$ (t, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 17.6$ Hz, P_X), -0.5 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 17.6$ Hz, P_K); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (d, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.7$ Hz, 2H, H_A), 7.05 (t, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.7$ Hz, 1H, H_N); ^1H -NMR (500 und 300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (m, 2H, H_A), 7.05 (m, 1H, H_N). (Iteration mit WINDAISY lieferte folgende Kopplungskonstanten, wobei die angege-

benen Vorzeichen auf der Annahme positiver Werte für $^1J(P,H)$ beruhen: $^1J(P_K, H_A) = +580.0$, $^3J(P_X, H_A) = +6.4$, $^3J(P_K, H_A) = +8.8$, $^4J(H_A, H_A) = -5.2$, $^4J(H_A, H_N) = +2.8$, $^2J(P_K, P_K) = +10.6$, $^2J(P_K, P_X) = +16.9$, $^1J(P_X, H_N) = +589.4$, $^3J(P_K, H_N) = +7.8$ Hz), 3.1 (m, $^1J(P,H) + ^5J(P,H) = 6$, $^3J(H,H) = 11.7$, 3.6 Hz, NCH, 4H), 3.0 (dtt, $^3J(P,H) = 8$, $^3J(H,H) = 11.7$, 3.5 Hz, NCH, 2H), 1.9–0.9 (m, CH₃, 60H); $^{13}C(^1H)$ -NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 54.9$ (d, $^2J(P,C) = 5.4$ Hz, NC), 54.2 (pseudo-t, $^1J(P,C) + ^4J(P,C) = 5.4$ Hz, NC), 34.4 (pseudo-t, $^1J(P,C) + ^5J(P,C) = 1.5$ Hz, NCCH₂), 34.3 (d, $^3J(P,C) = 3.2$ Hz, NCCH₂), 34.1 (pseudo-t, $^1J(P,C) + ^5J(P,C) = 1.5$ NCCH₂), 27.25, 27.20, 27.15 (s, NCCCH₂), 26.3, 26.2 (s, NCCCH₂); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 678 (1) [M⁺], 595 (2) [M⁺ – c-Hex], 498 (7) [M⁺ – N(c-Hex)₂], 180 (100) [N(c-Hex)₂]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₆H₆₉N₆P₃ 678.4797, gef.: 678.4797.

Eingegangen am 7. April 1998 [Z11695]

Stichwörter: Phosphazene • Phosphorheterocyclen • Zirconium

- [1] a) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**; b) S. S. Krishnamurthy, A. C. Sau, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, *21*, 41; c) R. A. Shaw, *Phosphorus and Sulfur* **1978**, *4*, 101; d) „Inorganic and Organometallic Polymers“: *ACS Symp. Ser. 360*, ACS, Washington, **1988**; e) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 541–562; f) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1992**; g) „Inorganic and Organometallic Polymers II“: *ACS Symp. Ser. 572*, ACS, Washington, **1994**; h) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1635.
- [2] a) A. Schmidpeter, J. Ebeling, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 197; b) A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary, C. Weingand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 171–186; c) H. R. Allcock, P. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *101*, *21*, 6221–6228; d) H. R. Allcock, M. S. Connolly, P. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2483–2490; e) H. R. Allcock, M. S. Connolly, R. R. Whittle, *Organometallics* **1983**, *2*, 1514–1523; f) H. R. Allcock, J. L. Descorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* **1987**, *6*, 119–157.
- [3] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3146–3148.
- [4] E. Niecke, M. Raab, G. Schick, D. Gudat, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] G. Schick, A. Loew, M. Nieger, E. Niecke, K. Airola, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 219–217.
- [6] Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurde eine weitere Fraktion erhalten, die ein Gemisch aus **4** und einem weiteren Cyclophosphazenen enthält, das im $^{31}P(^1H)$ - und im $^1H(^{31}P)$ -Spektrum jeweils ein Singulett liefert ($\delta(^1H) = 7.36$; $\delta(^{31}P) = 0.6$). Da das Massenspektrum des Gemisches identisch mit dem von reinem **4** ist und eine Simulation des den PH-Protonen zuzuordnenden Signals im 1H -NMR-Spektrum als [AX]₃-Spektrum eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab, gehen wir davon aus, daß eine Mischung aus **4** und einem isomeren *cis,cis,cis*-Trihydridoclotriphosphazenen vorliegt.
- [7] a) J.-P. Majoral, M. Zablocka, A. Igau, N. Cénac, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 879–886; b) N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Choukron, Y. Dromée, *Organometallics* **1991**, *10*, 45–48.
- [8] S. S. Krishnamurthy, M. Woods, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1987**, *19*, 175–320.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2b**: C₃₄H₅₅CIN₃PZr, farblose Kristalle, 0.10 × 0.20 × 0.25 mm, M_r = 663.5, triklin, Raumgruppe *P*ī (Nr. 2), $a = 1042.4(2)$, $b = 1144.8(3)$, $c = 1648.5(2)$ pm, $\alpha = 105.70(2)$, $\beta = 94.77(2)$, $\gamma = 114.77(2)$ °, $V = 1.6756(6)$ nm³, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 4.06$ mm⁻¹, $T = 200(2)$ K, $F(000) = 704$. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung 5371 Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 120$ °) gemessen, von denen 4973 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert (Programm: SHELXL-93, 364 Parameter, 1 Restraint); $wR2(F^2) = 0.101$, $R(F) = 0.037$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS; N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158–166) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100765“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*(6), 707.
- [11] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 68.
- [12] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729–8731.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.

Cp^{*}Al₅I₆: ein Intermediat im Reaktionsgeschehen zwischen elementarem Aluminium und Al^{III}-Spezies?**

Christoph Üffing, Elke Baum, Ralf Köpke und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Wie wir bereits in früheren Arbeiten gezeigt haben, sind Al^I-Spezies sowohl in festen Edelgasen als auch unter präparativen Synthesebedingungen reaktiv^[1] und reagieren oft zu thermodynamisch stabileren Al^{III}-Produkten und metallischem Aluminium. So wird aus Cp^{*}Al und AlCl₃ bei gleichzeitiger Aluminiumabscheidung das Endprodukt [Cp^{*}Al]⁺[Cp^{*}AlCl₃]⁻ gebildet, das als Isomer des Sesquichlorids [Cp^{*}Al₂Cl₃] das Aluminoceniumion [Cp^{*}Al]⁺ als strukturchemische Besonderheit enthält.^[2] Um diesen Reaktionsmechanismus zu verstehen und um herauszufinden, wie Al^I-Spezies prinzipiell reagieren können, führten wir Untersuchungen mit dem Ziel durch, Zwischenprodukte der Disproportionierung abzufangen.

Um ein möglichst stabiles Intermediat herzustellen, haben wir AlI₃ anstelle von AlCl₃ gewählt und das Iodid unter Ausschluß von Donoren mit $\{[\text{Cp}^*\text{Al}]_4\}$ umgesetzt, also weiche Substituenten vorgegeben, die eine ausgewiesene Fähigkeit zur Stabilisierung von Elementen in niederen Oxidationsstufen aufweisen. Dabei zeigte sich, daß die Anwesenheit von AlI₆ die Neigung von [Cp^{*}Al] zur Disproportionierung drastisch steigert: Während reines [Cp^{*}Al] in Lösungen ohne sichtbare Zersetzung bis auf nahezu 90°C erwärmt werden kann, disproportioniert es in Gegenwart von AlI₆ bereits unterhalb Raumtemperatur, d.h., selbst eine so relativ stabile Al^I-Verbindung wie [Cp^{*}Al] reagiert bei Raumtemperatur bereits so schnell, daß Zwischenprodukte normalerweise nicht abgefangen werden können.^[3] Der

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. C. Üffing, Dr. E. Baum, Dr. R. Köpke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

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