

Dann wurde wieder auf 0 °C gekühlt, und wäßrige Natronlauge (1.00 M, 1.50 mL, 1.50 mmol) wurde zugegeben. Man erwärmt die Lösung in einem Wasserbad wieder auf RT und gab Wasser (8.5 mL) zu. Schließlich wurden nacheinander *trans*-Stilben (90.1 mg, 0.50 mmol), (DHQ)<sub>2</sub>PHAL (23.3 mg, 30 µmol, 6 Mol-%) und K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> (9.2 mg, 25 µmol, 5 Mol-%) zugegeben. Das Gemisch wurde 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe einer gesättigten Lösung von NaHSO<sub>3</sub> (4 mL) und Wasser (10 mL) wurde das Gemisch 1 h bei RT gerührt. Man überführte das Gemisch in einen Scheidetrichter und gab EtOAc (80 mL) zu. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (40 mL) und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung (40 mL) gewaschen. Nachdem das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft, und man erhielt einen braunen Rückstand. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie isoliert (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 1:99–5:95), und man erhielt 66 mg (45%) Produkt in Form eines reinen weißen Feststoffs. Als eine zweite Fraktion wurden geringe Mengen des entsprechenden Ring-chlorierten Produkts isoliert. Schmp. 132 °C (Zers.); HR-MS (FAB): ber. für C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (MH<sup>+</sup>): 292.1450, gef.: 292.1460; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 8.12 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2H; N=CH), 7.37–7.21 (m, 10H; Ph), 6.45 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 1H; py), 6.28 (br. d, <sup>3</sup>J(H,H) = 13 Hz, 1H; NH), 5.29 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 13, 7 Hz, 1H; CHN), 5.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H; CHO), 4.08 (s, 1H; OH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 162.2, 157.9, 141.4, 140.5, 128.5, 128.1, 127.5, 127.4, 127.1, 126.4, 111.0, 78.0, 61.7; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = −0.7 (c = 0.59, in EtOH/CHCl<sub>3</sub> 1:1, α = −0.4°); HPLC (Chiralpak AS, iPrOH/Hexan 3:7, 1 mL min<sup>−1</sup>): t<sub>r</sub> = 5.1 (1S,2S), 7.2 min (1R,2R).

Bestimmung der absoluten Konfiguration: (1S,2S)-2-Amino-1,2-diphenylethanol wurde durch Reaktion mit 2-Brompyrimidin in eine authentische Probe des oben erwähnten (1S, 2S)-Enantiomers überführt.<sup>[12]</sup>

Alle anderen Verbindungen wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Regioisomere konnten in der Regel durch präparative DC getrennt werden. Es ist ratsam, die Lösungsmittelpolarität so hoch wie möglich zu halten; für einige unpolare Olefine war aber die Zugabe einer kleinen Menge *n*-Propanol nötig, um die Bildung eines homogenen Gemisches zu gewährleisten. Eine Katalysatorbeschickung von 5% reicht aus, um sogar Heterocyclen, die zu elektrophiler aromatischer Substitution neigen, umzusetzen. In den meisten Fällen ist es jedoch möglich, den Katalysatorgehalt ohne einen Verlust von Enantioselektivität auf 1% zu senken; z.B. lieferte Isopropylzimtsäureester (Tabelle 2, Nr. 1) nach 24 h 96% ee in 51% Ausbeute. Es ist außerdem normalerweise möglich, den Überschuss an chloriertem Salz des heterocyclischen Amins auf zwei Äquivalente zu senken.

Eingegangen am 22. Oktober 1998 [Z12558]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1080–1083

**Stichwörter:** Aminoalkohole • Aminohydroxylierungen • Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Homogene Katalyse

- [1] a) *The Merck Index*, 12. Aufl., Chapman&Hall, New York, **1996**; b) G. Shaw in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, New York, **1996**, S. 397–429.
- [2] a) G. Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 451–454; b) G. Schlingloff, K. B. Sharpless in *Asymmetric Oxidation Reactions: A Practical Approach* (Hrsg.: T. Katsuki), Oxford University Press, Oxford, **1998**; c) H. C. Kolb, K. B. Sharpless in *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 243–260.
- [3] J. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2991–2995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2810–2813.
- [4] M. Bruncko, G. Schlingloff, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1580–1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1483–1486.
- [5] a) G. Li, H. H. Angert, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2995–2999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2813–2815; b) K. L. Reddy, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1207–1217.

- [6] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) A. Nefzi, J. M. Ostresh, R. A. Houghten, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 449–472.
- [7] I. Lengyel, V. Cesare, R. Stephan, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1891–1896, zit. Lit.
- [8] A. S. Pilcher, H. Yagi, D. J. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3520–3521.
- [9] K. R. Dress, L. J. Gooßen, H. Liu, D. M. Jerina, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7669–7672.
- [10] Zum Beispiel 62% ee mit Chloramin-T;<sup>[2a]</sup> 75% ee mit Chloramin-M;<sup>[3]</sup> 94% ee mit *N*-Bromacetamid;<sup>[4]</sup> 91% ee mit *N*-Halogencarbonaten.<sup>[5]</sup>
- [11] Insgesamt 23% des aus 2-Amino-5-chlorpyrimidin erhaltenen Aminoalkohols wurden isoliert.
- [12] C. G. Overberger, I. C. Kogon, R. Minin, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 336–337.

## Hochauflösende Kalorimetrie: neue Perspektiven für das Studium von Phasenübergängen\*\*

Yoshitzugu Nakagawa und Rolf Schäfer\*

Neue Entwicklungen in der Mikrokalorimetrie erlauben mittlerweile die thermische Untersuchung von Substanzmengen im Sub-µg-Bereich.<sup>[1]</sup> Die kalorimetrische Untersuchung von Substanzmengen im pg-Bereich, wie sie z.B. für die Oberflächenanalytik von Interesse wäre, stellt allerdings immer noch eine große experimentelle Herausforderung dar. Obwohl vor allem die Arbeiten von King und Mitarbeitern<sup>[2]</sup> die thermische Untersuchung von Adsorptionsprozessen ermöglicht haben, steht einer Verbreitung dieser hochauflösenden Methode mit einer Wärmeempfindlichkeit im nJ-Bereich immer noch die Forderung nach Anwendung unter einfachen Laborbedingungen im Weg.

Wir stellen hier die Leistungsfähigkeit eines Kalorimeters vor, das die thermische Untersuchung von Substanzmengen im Nano- und Picogrammbereich mit pJ-Empfindlichkeit unter einfachen Laborbedingungen ermöglicht. Das Kalorimeter<sup>[3]</sup> basiert auf Techniken, die in der Rastersondenmikroskopie gebräuchlich sind, und ist an ein Konzept angelehnt, mit dem bereits der Nachweis einer Oberflächenreaktion im Hochvakuum gelang.<sup>[4]</sup> Mit dem Kalorimeter konnten wir an Luft einen Fest-fest-Phasenübergang bei *n*-Alkanen mit einer

[\*] Dr. R. Schäfer

Institut für Physik der Universität  
Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel (Schweiz)  
Fax: (+41) 61-267-3795

E-mail: schaefer@ubaclu.unibas.ch

Dipl.-Phys. Y. Nakagawa

Toray Research Center, 3-3-7 Sonoyama, Otsu 520-0842 (Japan)

[\*\*] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Güntherodt für die intensiven Diskussionen und seine fortwährende Unterstützung. Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Substanzmenge von nur 7 pg quantitativ untersuchen. Dem entspricht eine freiwerdende Wärme von nur 500 pJ. Das Kalorimeter erlaubt darüber hinaus auch die Untersuchung von dynamischen Effekten bis zu einer Zeitauflösung von 0.5 ms. Damit können bei den Fest-fest-Phasenübergängen von *n*-Alkanen einerseits Unterschiede bei der Bildung der verschiedenen Phasen nachgewiesen werden; andererseits lassen sich sogar Unterschiede in der Phasendynamik zwischen gerad- und ungeradzahligen *n*-Alkanen beobachten.

Das Kernstück des Kalorimeters (Abbildung 1) ist ein mikrofertigter Kompositfederbalken, der sich bei einer Temperaturänderung verbiegt (Bimetalleffekt). Dieses Ver-

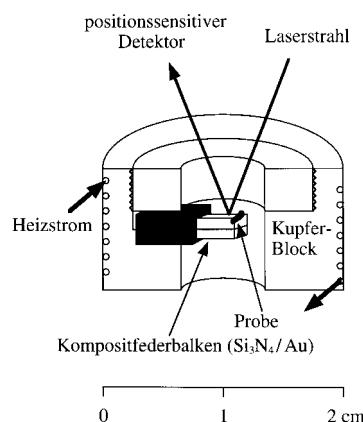


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Kalorimeters. Der Heizblock mit dem bimetallischen Federbalken ist zusätzlich in einem geschlossenen Gehäuse untergebracht, um störende Luftzirkulationen zu vermeiden.

biegen wird mit der Lichtzeigermethode<sup>[3]</sup> auf einem positionssensitiven Detektor registriert. Der bimetallische Federbalken wird dazu mit einer Flocke des zu untersuchenden *n*-Alkan manuell beschichtet. Das Abwiegen der Probenmasse erfolgt durch die Bestimmung der Resonanzfrequenzverschiebung des Federbalkens mit einem Spektrumanalysator, d. h., der bimetallische Federbalken ist nicht nur ein hochempfindliches Thermometer, sondern auch eine sehr genaue Waage für kleine Substanzmengen.<sup>[5]</sup>

In Abbildung 2a und b sind Ausschnitte aus dem Aufheiz- und Abkühlverhalten eines mit 15 ng Tetracosan ( $C_{24}H_{50}$ ) beladenen bimetallischen Federbalkens gezeigt. Die Abweichungen von der Grundlinie röhren von einem Fest-fest-Phasenübergang her.<sup>[6]</sup> In Abbildung 2a ist der Übergang von der kristallinen Phase in die Rotatorphase gezeigt. Dieser Phasenübergang findet bei einer Federbalkentemperatur von 47.5–48.0 °C statt. Abbildung 2b zeigt die Bildung der kristallinen Phase aus der Rotatorphase. Dieser Phasenübergang tritt erst bei einer deutlich niedrigeren Federbalkentemperatur von 41.0 °C auf, was mit einer Unterkühlung der Rotatorphase zusammenhängt. Man erkennt deutlich, daß die Bildung der Rotatorphase über einen Zeitbereich von 3–4 s verläuft, während die Bildung der kristallinen Phase aus der unterkühlten Rotatorphase in 40 ms abgeschlossen ist. Außerdem zeigt auch der zeitliche Verlauf deutliche Unterschiede: Bei der Bildung der Rotatorphase bleibt die Temperatur des Federbalkens annähernd konstant, wie man es für einen Phasenübergang erwartet. Beim Entstehen der kristallinen

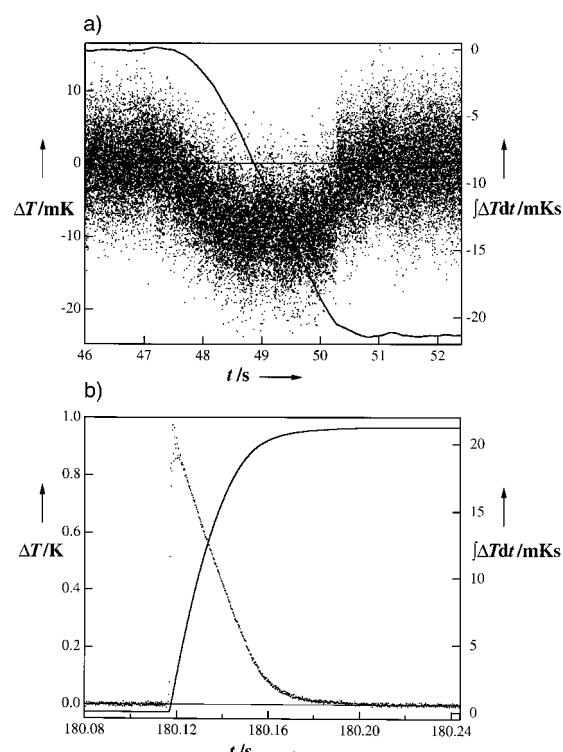


Abbildung 2. Ausschnitte aus den Aufheiz- und Abkühlkurven eines bimetallischen Federbalkens, der mit einer 15 ng schweren Tetracosanflocke beladen wurde. Die Meßpunkte zeigen die Veränderung der Federbalkentemperatur  $\Delta T$  bei der Bildung der Rotatorphase (a) und der kristallinen Phase (b). Die durchgezogene Kurve zeigt die entsprechende zeitliche Integration  $\int \Delta T dt$  der Temperaturänderung. Der erhaltene Wert aus der Integration ist proportional zur verbrauchten (a) oder freiwerdenden Wärme (b).

Phase aus der unterkühlten Rotatorphase steigt dagegen die Temperatur des Federbalkens sprunghaft an und nimmt anschließend kontinuierlich ab. Damit wird deutlich, daß der Fest-fest-Phasenübergang eine ganz unterschiedliche Dynamik haben kann, je nachdem ob die Rotatorphase oder die kristalline Phase gebildet wird. Die Auflösung dieses unterschiedlichen Phasenverhaltens wird dadurch ermöglicht, daß die Ansprechzeiten des Kalorimeters im ms-Bereich liegen.

Die quantitative Bestimmung der beim Phasenübergang freiwerdenden bzw. verbrauchten Wärme ergibt sich durch zeitliche Integration der Flächen in Abbildung 2a und b. Das Aufintegrieren wird durch die durchgezogene Linie wiedergegeben. Man sieht, daß man für beide Phasenübergänge die gleiche Fläche und damit die gleiche Wärmemenge erhält, obwohl sie ein so unterschiedliches zeitliches Verhalten zeigen. Die erhaltenen Wärmemengen sind bis auf 10% für die Bildung der Rotatorphase und bis auf 5% für die Bildung der kristallinen Phase reproduzierbar. Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgt durch die Bestimmung der Apparatekonstante zu  $6.5 \times 10^{-5} \text{ WK}^{-1}$  in einem zweiten unabhängigen Experiment mit einem baugleichen Federbalken. Damit entspricht den integrierten Flächen in Abbildung 2a und b von jeweils  $21 \times 10^{-3} \text{ Ks}$  eine Übergangswärme von  $1.36 \mu\text{J}$ . Bei einer Probenmasse von 15 ng erhält man damit eine Enthalpieänderung für die Tetracosanflocke von  $30.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Literaturwert:<sup>[6]</sup>  $31.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Damit wird bereits jetzt klar,

daß man mit dem neuen Kalorimeter ein sehr empfindliches Instrument für thermische Untersuchungen zur Verfügung hat.

Neben Tetracosan haben wir auch Tricosan ( $C_{23}H_{48}$ ) im Nanokalorimeter untersucht. Dabei konnten wir auch für verschiedene schwere Tricosanflocken den entsprechenden Fest-fest-Phasenübergang nachweisen. Auch hier zeigt sich die unterschiedliche Kinetik bei der Bildung der Rotatorphase bzw. der kristallinen Phase. Allerdings wurde bei genauem Hinsehen deutlich, daß es einen Unterschied zwischen Tricosan und Tetracosan bei der Bildung der kristallinen Phase gibt. Während bei Tricosan der Anstieg der Federbalkentemperatur am Phasenübergang konstant bei  $\Delta T \approx 0.5$  K stehen blieb, obwohl die Probenmasse schrittweise auf über 100 ng gesteigert wurde, konnte ein entsprechender Sättigungseffekt für ähnliche Probenmassen bei Tetracosan nicht beobachtet werden ( $\Delta T > 1.5$  K). Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß sich mit dem Nanokalorimeter bei Tetracosan (gerade Zahl an C-Atomen) eine andere Kinetik bei der Bildung der kristallinen Phase nachweisen läßt als bei Tricosan (ungerade Zahl an C-Atomen).

Für Substanzmengen deutlich über einem Nanogramm hängt die Dynamik des Kalorimeters entscheidend von der Probenmasse selbst ab. Für Probenmassen deutlich unter einem Nanogramm wird die Dynamik des Kalorimeters ausschließlich durch die thermischen Eigenschaften des bimetallischen Federbalkens bestimmt. Die sehr kleine, aber endliche Masse des Federbalkens stellt damit eine natürliche Grenze sowohl für die kleinste detektierbare Wärmemenge im Kalorimeter als auch für das zeitliche Auflösungsvermögen dar. Um die Leistungsfähigkeit des Kalorimeters in bezug auf Wärmeempfindlichkeit und zeitliches Auflösungsvermögen zu demonstrieren, haben wir den bimetallischen Federbalken mit einer nur 40 pg schweren Tricosanflocke beschichtet. Die Flocke mit einem Durchmesser von 2–3  $\mu\text{m}$  ist im Lichtmikroskop noch sichtbar. Der entsprechende Phasenübergang aus der unterkühlten Rotatorphase ist in Abbildung 3 dargestellt. Dort kann man deutlich die Änderung der Federbalkentemperatur erkennen, die vom Phasenübergang herrührt. Die Fläche unter dem Peak in der ersten Messung entspricht nun einer Wärmemenge von 3.1 nJ bzw. einer Enthalpieänderung von  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies stimmt immer noch sehr gut mit dem Literaturwert<sup>[6]</sup> von  $21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  überein, zumal nun der Fehler im Abwiegen der Substanzmenge an Luft schon 25 % beträgt. Die Bildung der Rotatorphase kann bei so kleinen Substanzmengen allerdings nicht mehr gemessen werden, da das Signal für die freiwerdende Wärme über die Dauer des Phasenübergangs von 3–4 s vollkommen im Rauschen untergeht.

Dagegen kann der Phasenübergang aus der unterkühlten Rotatorphase wegen der extrem schnellen Bildung der kristallinen Phase noch gut aufgelöst werden. Bei mehrmaligem Durchführen des Experiments nimmt allerdings die Fläche unter dem Peak zunehmend ab. Dies hängt mit einem Wegsublimieren der Probe zusammen. Nach fünf Messungen kann jedoch immer noch die Bildung der kristallinen Phase nachgewiesen werden. Der Fläche unter dem Peak entspricht nun eine Übergangswärme von 500 pJ. Dies entspricht einer Probenmasse von nur ca. 7 pg. Obwohl die Substanzmenge und damit die entsprechende Übergangswärme schrittweise

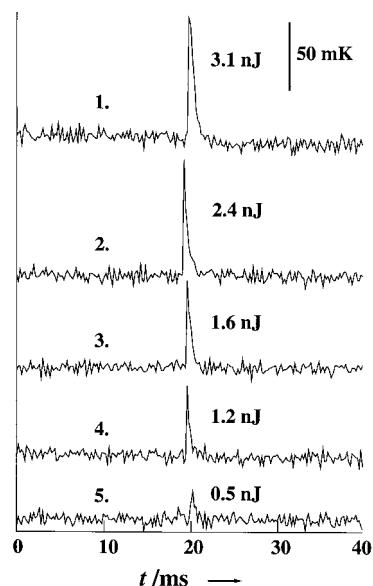


Abbildung 3. Veränderung der Federbalkentemperatur  $\Delta T$  bei der Bildung der kristallinen Phase für eine ursprünglich 40 pg schwere Tricosanflocke in 5 aufeinanderfolgenden Messungen. Die Abnahme der Übergangswärme hängt mit einem Verlust an Substanzmenge durch Sublimation zusammen.

in jeder Messung abnimmt, bleibt die Zeitkonstante von ca. 0.5 ms für das Abklingen der Federbalkentemperatur annähernd konstant, da sie nun nicht mehr von der Probenmasse, sondern ausschließlich durch die intrinsische Zeitkonstante des bimetallischen Federbalkens bestimmt wird. Das dynamische Verhalten von Phasenübergängen, die in einer kürzeren Zeit als 0.5 ms ablaufen, kann deshalb mit den hier verwendeten Federbalken nicht mehr untersucht werden.

Neben der Untersuchung von Phasenübergängen in festen Stoffen haben wir mit einem baugleichen Kalorimeter, das für den Einsatz unter Hochvakuumbedingungen geeignet ist, auch die Bildungsenthalpien von kleinen metallischen Clustern in der Gasphase bestimmt.<sup>[7]</sup> Bis jetzt sind die Untersuchungen mit dem Kalorimeter jedoch auf Feststoffe und Reaktionen an Feststoffen beschränkt. Allerdings wird in Zukunft die Herstellung von bimetallischen Federbalken mit einer integrierten Vertiefung zur Aufnahme von Flüssigkeiten auch die thermische Untersuchung von flüssigen Systemen ermöglichen. Der bis jetzt noch stark begrenzte Temperaturbereich für die thermischen Untersuchungen von  $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$  kann durch den Einsatz von veränderten Sensoren erweitert werden. So wurde mit piezoresistiven Federbalken die thermogravimetrische Untersuchung von Proben im ng-Bereich bis zu Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  ermöglicht.<sup>[8]</sup> Insbesondere werden echte differentielle Messungen die Wärmesensitivität noch einmal erhöhen und die Untersuchung von Phasenübergängen, die über längere Zeit verlaufen, erleichtern.

## Experimentelles

Eine schematische Darstellung des Kalorimeters ist in Abbildung 1 gezeigt. Tetracosan und Tricosan wurden von Fluka bezogen (p.a., Reinheit  $\geq 99.5\%$ ). Die eingesetzten Kompositfederbalken sind kommerziell bei Park Scientific erhältlich.<sup>[9]</sup> Man kann dort bimetallische Federbalken mit

einer 50-nm-Goldschicht auf einem 550 nm dicken Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Grundkörper beziehen. Die von uns eingesetzten Federbalken waren typischerweise 200 µm lang und 18 µm breit. Sie wurden manuell mit den entsprechenden Alkanflocken beschichtet. Dazu wurde im Lichtmikroskop beobachtet, ob eine Alkanflocke am Federbalken haften bleibt. Wichtig ist dabei, daß die Flocke am freien Ende des Federbalkens befestigt sein muß, da nur so eine korrekte Massenbestimmung mit dem Spektrumanalysator möglich ist. Danach wurde der beschichtete Federbalken im Heizblock verankert. Im Lichtmikroskop wurde anschließend kontrolliert, daß das Laserlicht am freien Ende des Federbalkens auf der Goldseite fokussiert ist. Das reflektierte Laserlicht wird dann über einen Spiegel auf den positions-sensitiven Detektor geleitet. Anschließend wird der Kupferblock mit einer Heizleistung von 2–3 W (resultierende Aufheizgeschwindigkeit ca. 0.02 K s<sup>-1</sup>) erwärmt. Gleichzeitig werden die Thermoelementspannung am Heizelement und die Verbiegung des bimetallischen Federbalkens mit einer Aufnahmerate von 5000 Meßpunkten pro Sekunde aufgezeichnet. Die kleinen Abmessungen des Federbalkens führen zu einem schnellen Temperaturausgleich zwischen dem Federbalken und dem Kupferblock. Dadurch kann man aus der gemessenen Temperatur am Heizblock die Temperatur des Federbalkens bestimmen. Um aus der Temperaturänderung des Federbalkens am Phasenübergang Absolutwerte für die Übergangswärmen angeben zu können, wird die Apparatekonstante des Kalorimeters mit einem baugleichen bimetallischen Federbalken in einem unabhängigen Experiment bestimmt.

Eingegangen am 28. August 1998 [Z12346]

**Stichwörter:** Alkane • Kalorimetrie • Phasenübergänge

- [1] Siehe z.B.: G. W. H. Höhne, G. Wolf, W. Hemminger, *Thermochim. Acta* **1998**, *310*, 1–258.
  - [2] W. A. Brown, R. Kose, D. A. King, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 797–831.
  - [3] R. Berger, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 40–42.
  - [4] J. K. Gimzewski, C. Gerber, E. Meyer, R. R. Schlittler, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 589–594.
  - [5] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Boczek, P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *64*, 403–405.
  - [6] A. A. Schaefer, C. J. Busso, A. E. Smith, L. B. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2017–2019.
  - [7] T. Bachels, R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 177–182.
  - [8] R. Berger, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, J. H. Fabian, L. Scandella, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 363–369.
  - [9] Park Scientific Instruments S.A., 16 rue Alexandre Gavard, 1227 Carouge, Genf.

## **Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit chelatisierenden Phosphanamiden als Liganden – experimentelle und theoretische Untersuchungen\*\***

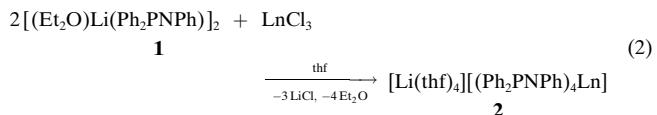
Thomas G. Wetzel, Stefanie Dehnen und  
Peter W. Roesky\*

Phosphanamide, Phosphanimide und ihre cyclischen Analoga faszinieren wegen ihrer relativ kurzen P-N-Bindung schon seit längerer Zeit sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker.<sup>[1]</sup> Wird nun ein Phosphanamin des Typs  $R_2PN(H)R'$  oder ein Phosphanimin des Typs  $R_2(H)P=NR'$  deprotoniert, so erhält man ein Anion, das entweder als Phosphanamid **A** oder Iminophosphid **B** bezeichnet werden kann [Gl. (1)].<sup>[2]</sup> Obwohl das Anion eine verkürzte P-N-Bindung hat, muß es theoretischen Untersuchungen zufolge



trotzdem als Phosphanamid angesehen werden, bei dem die negative Ladung hauptsächlich am Stickstoffatom lokalisiert ist.<sup>[1b]</sup> In der Komplexchemie können Phosphanamide sowohl als terminale als auch als verbrückende Liganden wirken.<sup>[3, 4]</sup>

Wir berichten hier über die ersten Phosphanimidkomplexe der Elemente der Gruppe 3 und der Lanthanoide. Neben der Möglichkeit, Metallacyclopropane zu bilden, eröffnen die Phosphanamide den Einstieg in eine interessante Strukturchemie, was auf die Koordination eines Liganden mit einem harten und einem weichen Ligatoratom in dichter räumlicher Nähe an die harten Lanthanoid(III)-Ionen zurückzuführen ist. Die Transmetallierung von **1** mit wasserfreiem  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) liefert in thf Produkte **2** ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**2a**),  $\text{Yb}$  (**2b**) und  $\text{Lu}$  (**2c**)) [Gl. (2)]. Die Bildung dieses Komplextyps scheint



stark bevorzugt zu sein, da selbst bei einem Überschub an  $\text{LnCl}_3$  lediglich **2** isoliert wird. Die neuen Komplexe wurden mit den Standardmethoden der Analytik und der Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **2b** und **2c** (Abbildung 1) sowie die Molekülstruktur des Neutralligan-

[\*] Dr. P. W. Roesky, T. G. Wetzel, Dr. S. Dehn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstrasse, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-661921  
E-mail: roesky@achiba.m6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium, P.W.R.) und vom Land Baden-Württemberg (Margarete-von-Wrangell-Stipendium, S.D.) gefördert. Prof. Dr. D. Fenske und Prof. R. Ahlrichs danken wir für die großzügige Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.