

Bewegliche Molekülgerüste – Pseudorotation und Turnstile-Rotation pentakoordinierter Phosphorverbindungen und verwandte Vorgänge^[**]

Von Paul Gillespie, Peter Hoffmann, Hans Klusacek, Dieter Marquarding, S. Pfohl, Fausto Ramirez, E. A. Tsolis und Ivar Ugi^[*]

Moleküle können sich unter Erhaltung von Bindungen und Koordinationszahlen durch reguläre Prozesse umordnen – oder aber durch irreguläre Prozesse unter Spaltung und erneuter Knüpfung von Bindungen sowie Durchlaufen von Zuständen mit veränderten Koordinationszahlen. Beide Arten von Prozessen an Molekülen mit n-plätzigem Molekülgerüst können mittels Permutationsoperatoren aus der symmetrischen Gruppe S_n beschrieben werden. Diese Operatoren werden in einfacher Weise aus den Deskriptoren der Moleküle erhalten; die denkbaren Reaktionsmechanismen entsprechen Klassen konjugierter Permutationen. Reguläre Prozesse – z. B. Umordnungsvorgänge bei Phosphoran-Derivaten mit monozentrischem Gerüst oder konformationelle Umwandlungen bei Äthan-Derivaten mit dizentrischem Gerüst – beruhen auf der Beweglichkeit des Molekülgerüsts. Flexible Molekülgerüste können durch eine Anzahl starrer Gerüstmodelle repräsentiert werden, die durch Verformung von Bindungswinkeln und/oder Drehungen um Bindungsachsen ineinander überführbar sind. Für das mechanistische Verständnis regulärer Prozesse ist es notwendig, die Symmetrien der starren Gerüstmodelle und die gegebenen Ligandenäquivalenzen sowie auch Gerüstflexibilitäten und deren Beeinflussung durch den Ligandensatz durch Permutationsgruppen, Untergruppen von S_n , wiederzugeben. Solches Vorgehen beruht auf Polyas, von DeBruijn und Ruch erweiterter Konzeption der Aufspaltung einer permutationellen Molekülsymmetrie in Gerüstsymmetrie und Symmetrie des Ligandensatzes in Kombination mit der von Longuet-Higgins für flexible, symmetrische Moleküle – wie Ammoniak – eingeführten totalen Molekülsymmetrie, woraus man die von uns definierte dynamische Gerüstsymmetrie ableiten kann. Die regulären Prozesse pentakoordinierter Phosphorverbindungen werden auf der Grundlage dieser Vorstellungen in einer auch für mathematisch wenig vorgebildete Chemiker verständlichen Weise diskutiert, und es ergibt sich unter Berücksichtigung der quantenmechanischen Eigenschaften des P-Bindungssystems, insbesondere der Beteiligung der d-Orbitale, daß neben dem bisher für die Deutung der beobachteten Phänomene ausschließlich herangezogenen BPR-Mechanismus^[2] auch einfache und multiple TR-Prozesse^[2] in Betracht zu ziehen sind. Es gibt Beobachtungen, die sowohl durch BPR- als auch durch TR-Prozesse interpretierbar sind, und es gibt Vorgänge, die als reguläre Prozesse nur auf der Grundlage des TR-Mechanismus zu verstehen sind, aber man kennt noch keine regulären Umordnungen, welche sich allein durch BPR-Prozesse und nicht durch TR-Prozesse deuten lassen.

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist den chemischen Verbindungen mit beweglichem Molekülgerüst großes Interesse zuteil geworden. Sowohl die Umordnungsprozesse monozentrischer Moleküle, die Permutationen von Liganden oder Gerüstpositionen durch Deformation von Bindungswinkeln am Zentralatom entsprechen^[5–7], als auch die kon-

formationellen Umwandlungen polyzentrischer Systeme^[8,9], die unter Drehungen um Bindungsachsen ablaufen, sind in jüngster Zeit rege diskutiert worden.

Im folgenden wird versucht, die statischen und dynamischen Eigenschaften von Molekülen mit flexiblem Gerüst unter besonderer Berücksichtigung pentakoordinierter Phosphorverbindungen in möglichst allgemeiner Weise verständlich zu machen, und zwar anhand der quantenchemischen Eigenschaften der Bindungssysteme sowie durch Weiterverfolgung von Polyas Idee der Auflösung einer permutationellen Molekülsymmetrie in Gerüstsymmetrie und Symmetrie des Ligandensatzes^[10] und der von Longuet-Higgins^[6] für nicht-starre, symmetrische Moleküle entwickelten Konzeption der totalen Molekülsymmetrie, durch welche zugleich die Symmetrie starrer Molekülmodelle und auch die Gerüstflexibilität erfaßt werden. Hierbei erweisen sich die früher^[1] angegebenen, durch Abbildung chemischer Systeme auf algebraische Strukturen^[11] erhaltenen Deskriptoren von Permutationisisomeren als besonders nützlich.

[*] P. Gillespie, M. Sc. und Prof. Dr. I. Ugi
Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

Dr. S. Pfohl, Prof. Dr. F. Ramirez und E. A. Tsolis, M. Sc.
Department of Chemistry
State University of New York
Stony Brook, N. Y. 11790 (USA)

Dr. P. Hoffmann, Dr. H. Klusacek und Dr. D. Marquarding
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen – Bayerwerk
1969–1970 Postdoctoral Research Associates an der
University of Southern California, Los Angeles

[**] Chemie und logische Strukturen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

2. Klassifizierung von Molekülen mit Pentakoordination

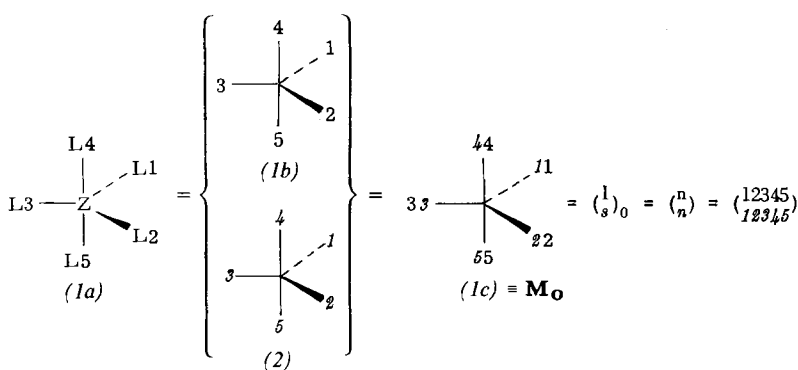
2.1. Symmetrieäquivalenzen

Die chemischen Verbindungen lassen sich in Klassen von Isomeren einteilen, d. h. Klassen von Verbindungen, deren Moleküle die gleiche Summenformel gemeinsam haben. Innerhalb einer Isomerenklasse ist es in bestimmten Fällen möglich, weiter zu klassifizieren nach dem Merkmal der *Permutationsisomeren*, welche durch das gleiche Molekülgerüst und den gleichen Ligandensatz gekennzeichnet sind. Permutationsisomere unterscheiden sich nur hinsichtlich der Verteilung des Ligandensatzes auf das Gerüst^[1]. Permutationsisomere gleicher chemischer Konstitution sind Stereoisomere^[12].

Die Konzeption der Permutationsisomerie bietet nicht nur die Grundlage für eine nomenklaturmäßige Klassifizierung von Molekülen, sondern auch für die Kennzeichnung und das Verständnis ihrer intramolekularen Umlagerungsprozesse. Dies wird durch Abbildung der betrachteten Spezies auf algebraische Strukturen erreicht.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich vornehmlich mit intramolekularen Umordnungsprozessen von Molekülen des allgemeinen Typus (1a).

Moleküle der Form (1) denkt man sich aufgebaut aus einem Ligandensatz und einem pentakoordinierten Zentralatom Z, dessen Valenzen ein TBP-Molekülgerüst^[2] (2) mit D_{3h} -Symmetrie aufspannen. Ordnen wir den Gerüstplätzen von (2), wie angegeben, die Gerüstplätzernummer $s=1, \dots, 5$ zu, so können wir das Gerüst (2) auch durch die Zahlenmenge $\mathfrak{S} = \{1, \dots, 5\}$ darstellen. Beschreiben wir nun auch den Ligandensatz $L = \{L_1, \dots, L_5\}$ durch die Li-



gandenindexmenge $L = \{1, \dots, 5\}$, so können wir das Molekül (1a) auch durch die Formeln (1b) + (2) und (1c) oder die zweizeilige Abbildungs-Matrix $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_0$ wiedergeben.

Die Formel (1b) ist lediglich eine Kurzschreibweise von (1a), während (1c) wie auch die Matrix $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_0$ nicht nur (1a) entsprechen, sondern außerdem noch die Aussage enthalten, daß bei einer Gerüstbezeichnung gemäß (2) der Ligand L_1 den Gerüstplatz 1 einnimmt, Ligand L_2 an Gerüstposition 2 gebunden ist etc. Legt man nun ein bestimmtes Verfahren fest, nach dem die Liganden von Molekülen

bezeichnet werden, z. B. gemäß der Sequenzregel^[13], so entspricht $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_0$ einem bestimmten Isomer, welches wir das Bezugsisomer M_0 nennen. Die Matrix, die einer solchen Abbildung der Ligandenindexmenge L auf die Gerüstplätzenmenge \mathfrak{S} entspricht und in der gleiche Zahlen „gepaart“ sind, drückt den gleichen Sachverhalt aus.

Aus dem Bezugsisomer $(1) \equiv M_0$ erhalten wir dessen Permutationsisomere M_σ durch Permutationen P_σ der Liganden L_1, \dots, L_5 (s. z. B. $(1) \rightarrow (3)$) oder durch Permutationen Q_σ der Gerüstplätze nach Gl. (1).

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_\sigma = P_\sigma \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} P_\sigma n \\ n \end{pmatrix} = Q_\sigma \begin{pmatrix} 1 \\ s_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ Q_\sigma n \end{pmatrix} \quad (1)$$

Zwei solche Abbildungen $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_\sigma$ und $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\sigma'}$, welche die Permutationsisomere M_σ und $M_{\sigma'}$ repräsentieren, entsprechen dem gleichen Molekül, falls sie sich nur durch eine gleichzeitige Permutation R der Ligandenindices und Gerüstplätzernummer unterscheiden, d. h. $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_\sigma = \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\sigma'}$ und „ $M_\sigma = M_{\sigma'}$ “, wenn

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_\sigma = R \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\sigma'} \quad \text{oder} \quad \begin{pmatrix} P_\sigma n \\ n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R P_{\sigma'} n \\ R n \end{pmatrix} \quad (2)$$

Hätte das Gerüst (2) keinerlei Symmetrie, so gäbe es bei fünf verschiedenen Liganden insgesamt 5! unterscheidbare Isomere, die den 5! verschiedenen, durch $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_\sigma$ -Matrizen darstellbaren Abbildungen der Zahlenmenge L auf die Zahlenmenge \mathfrak{S} entsprechen.

Kommt hingegen dem Gerüst eine Symmetrie zu, wie im Beispiel (2), so verringert sich die Zahl der unterscheid-

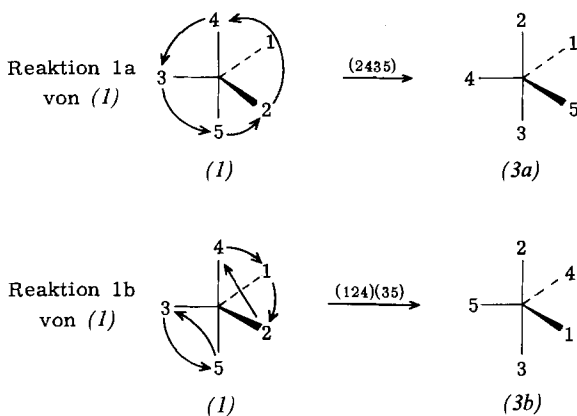
baren Isomeren. Aufgrund der D_{3h} -Gerüstsymmetrie von (2) lassen sich bestimmte Permutationsisomere, die durch Gerüst- und Ligandenpermutation aus (1) erhalten werden, durch Drehungen aus der Gerüstsymmetrie-Gruppe D_{3h} ineinander überführen und sind somit gleichwertig.

Die (zweizähligen $\cong 180^\circ$) C_2 -Drehungen des Gerüsts (2) werden durch die Permutationen (1 2) (4 5), (1 3) (4 5) und (2 3) (4 5) wiedergegeben, die (dreizähligen $\cong 120^\circ$) C_3 -Drehungen von (2) entsprechen den Permutationen (1 2 3) und (1 3 2) der Gerüstplätze (hierbei bedeutet z. B. (1 2 3): 1 ersetzt 2, 2 ersetzt 3 und 3 ersetzt 1, gemäß $\begin{matrix} 1 & \rightarrow & 2 \\ 2 & \rightarrow & 3 \\ 3 & \rightarrow & 1 \end{matrix}$).

Zusammen mit der Identitätsoperation E bilden diese den Drehungen der Gerüstsymmetrie entsprechenden Permutationen eine Gruppe, die wir die *starre Gerüstäquivalenz-Gruppe* G , der Ordnung $g=6$, des Gerüsts (2) nennen

(s. a. Abschnitt 4.2.1). Moleküle, deren $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$ -Abbildungsmatrizen durch Permutationen aus G ineinander transformiert werden, sind äquivalent. Bei fünf verschiedenen Liganden L_1, \dots, L_5 und einem Gerüst (2) gibt es somit $5!/6=20$ Permutationsisomere mit 10 Antipodenpaaren.

Bestimmte Liganden-Permutationen, die Isomerisierungsprozessen von (1) entsprechen (s. Abschnitt 5), sind hinsichtlich des Ergebnisses bestimmten anderen Liganden-Permutationen aufgrund der Gerüstsymmetrie gleichwertig. Beispielsweise erzeugt die Liganden-Permutation (2 4 3 5) aus (1) dessen Isomeres (3), gemäß $(1) \rightarrow (3a)$. Das gleiche Isomer entsteht aus (1) auch durch die Permutation (1 2 4) (3 5), gemäß $(1) \rightarrow (3b)$.



Die Moleküle (3a) und (3b) entsprechen sich, da sie durch eine 120° -Drehung um die C_3 -Gerüstachse ineinander übergehen.

In der $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$ -Matrixdarstellung ergibt sich die Äquivalenz der Permutationen (2 4 3 5) und (1 2 4) (3 5) bezüglich (1) – wie auch der Permutationen (1 2 5) (3 4), (1 3 4) (2 5) und (1 3 5) (2 4) – wie folgt:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(3a)} = \begin{pmatrix} (2\ 4\ 3\ 5) \\ n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (2\ 4\ 3\ 5) & 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ & 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\ 5\ 4\ 2\ 3 \\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ 1\ 4\ 5\ 3\ 2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(3b)} = \begin{pmatrix} (1\ 2\ 4) (3\ 5) \\ n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1\ 2\ 4) (3\ 5) & 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ & 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4\ 1\ 5\ 2\ 3 \\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ 2\ 4\ 5\ 1\ 3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Die aus Gl. (3) und (4) erhaltenen Matrizen repräsentieren dasselbe Molekül, da sie sich gemäß Gl. (5) nur durch die

$$\begin{pmatrix} 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ (132) 1\ 4\ 5\ 3\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\ 2\ 3\ 4\ 5 \\ 2\ 4\ 5\ 1\ 3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Gerüst-Transformation $(1\ 3\ 2) \in G$ unterscheiden, die einer C_3 -Drehung des Gerüsts entspricht.

Wenn die Ligandenmenge $L = \{L_1, \dots, L_5\}$ von (1) nicht lauter verschiedene Liganden enthält, ist es notwendig, die

Gleichheit von Liganden permutationell zu berücksichtigen. Sind beispielsweise unter den Liganden von (1) zwei nicht unterscheidbar, so gibt es statt 20 (s. oben) insgesamt nur 10 Isomere mit drei Antipodenpaaren.

Bereits 1937 erkannte Polya^[10], daß die Abzählung und Klassifizierung der Isomeren einer Gerüstklasse mit n Gerüstplätzen nur möglich ist, wenn man gleichzeitig Permutationen der Gerüstäquivalenz-Gruppe G und Permutationen der Ligandenäquivalenz-Gruppe $H \subset S_n$ der Ordnung h berücksichtigt, indem man solche Anordnungen als äquivalent ansieht, die sich nur durch Permutationen aus H und/oder G unterscheiden (s. a. Abschnitt 3.4). Polya bezeichnete dementsprechend die unterscheidbaren Isomeren als *HG-Konfigurationen* und gab einen kombinatorischen Formalismus zur Berechnung ihrer Zahl an. Er erläuterte diese Konzeption am Beispiel eines hexakoordinierten Moleküls: Sechs verschiedene Liganden an einem asymmetrischen Gerüst führen zu $6! = 720$ Isomeren, wogegen der gleiche Ligandensatz an einem Gerüst mit O_h -Oktaeder-Symmetrie, wobei die Ordnung der Gerüstäquivalenz-Gruppe $g=24$ beträgt, nur zu $720/24 = 30$ Isomeren führt. Eine Ligandenmenge mit Untermengen von zwei und drei gleichen Liganden, also mit einer Ligandenäquivalenz-Gruppe H der Ordnung $h=2! \cdot 3! = 12$ (beispielsweise veranschaulicht durch eine rote, zwei blaue und drei grüne Kugeln) an einem asymmetrischen Gerüst mit sechs Plätzen führt zu $720/12 = 60$ Isomeren, an einem oktaedrischen Gerüst ergibt sie jedoch nur noch drei Isomere.

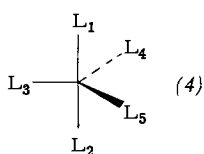
Ruch et al.^[11] entwickelten Polyas Konzeption weiter und stellten fest, daß die Menge der Isomeren einer Gerüstklasse oder der *HG-Konfigurationen* einem Repräsentantensystem der Doppelnebenklassen der Untergruppen H und G der Gruppe S_n entsprechen, und sie geben einen eleganten gruppentheoretischen Weg zur Abzählung dieser Doppelnebenklassen an.

2.2. Nomenklatur

Wir fanden, daß die permutationelle Darstellung der Abbildungen der bezüglich H partiell symmetrisierten Ligandenkoordinaten auf den hinsichtlich G partiell symmetrisierten Satz der Gerüstkoordinaten zu einer neuen nomenklaturmäßigen Klassifizierung von Permutationsisomeren führt^[1]. Wie nunmehr gezeigt wird, haben die Deskriptoren dieser permutationellen Nomenklatur den weiteren Vorteil, daß sie eine unmittelbare Grundlage für die algebraische Behandlung der permutationellen Umordnungsprozesse und ihrer Mechanismen bieten (s. Abschnitt 5.1).

Bisher hat man versucht, pentakoordinierte Permutationsisomere mit TBP-Gerüst dadurch zu kennzeichnen, daß man ein willkürlich ausgewähltes Isomer (etwa das stabilste oder das zuerst dargestellte) zum „Bezugsisomer“ erklärt; man beziffert die Liganden bezüglich der Gerüstplätze z. B. gemäß (4)^[5d, 14, 15], welche sie in diesem in Betracht gezogenen Isomer in der jeweils (willkürlich) ausgewählten räumlichen Lage einnehmen und nennt es nun das „a“-Isomer^[14] (bzw. das „12“-Isomer^[5d], bzw. das „21“-Isomer^[15]), weil hier die Liganden 1 und 2 die apicalen Positionen einnehmen.

Diese „binären Deskriptoren“ entsprechen im Gegensatz zu den von uns eingeführten Deskriptoren nicht Liganden- oder Gerüstplattziffer-Permutationen, durch die Permu-



tationsisomerisierungen (z. B. des Bezugsisomers) repräsentiert werden. Solche binären Deskriptoren haben indes einen Vorteil: Im Falle chiraler Isomere kann man die Deskriptoren von Antipoden unmittelbar erkennen, weil sie zueinander „invers“ sind. Eine solche Binär-Nomenklatur berücksichtigt zwar die TBP-Gerüstsymmetrie, liefert jedoch mehrere verschiedene Deskriptoren für das gleiche Molekül, wenn Liganden äquivalent sind (s. Tabelle 1).

wegen der Gerüstsymmetrie nicht eindeutig festgelegt (s. oben), denn (5a)–(5c) können gleichwertig zur Bezifferung der Liganden herangezogen werden.

Man kann (5) unabhängig von seiner Orientierung das 12-Isomer nennen, jedoch fallen die Deskriptoren seiner Permutationsisomeren verschieden aus, je nachdem, ob man von (5a), (5b) oder (5c) ausgeht. Beispielsweise ist (6) das 15- oder (wegen der beiden äquivalenten Methoxygruppen) auch das 51-Isomer von (5a); (6) ist aber zugleich das 14- bzw. 41-Isomer von (5b) und (5c).

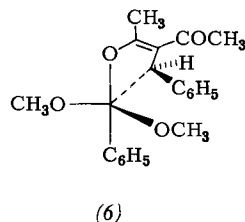
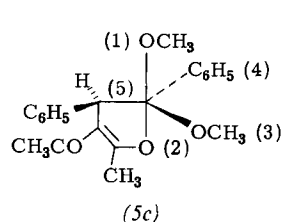
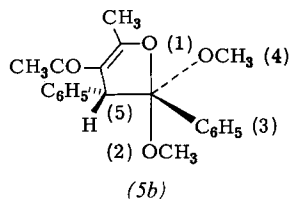
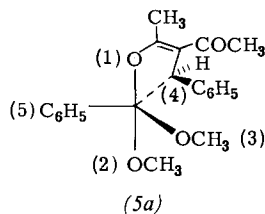
Die hier illustrierten Mängel lassen sich leicht vermeiden, wenn Liganden und Molekülgerüst unabhängig voneinander beziffert werden. Dieses Vorgehen^[1] gestattet auch unmittelbar eine allgemein anwendbare und eindeutige Festlegung eines Bezugsisomers sowie die manchmal notwendige Unterscheidung äquivalenter Liganden, was u. a. für die Diskussion bestimmter NMR-Daten oder für die Dar-

Tabelle 1. Vergleich binärer und permutationaler Deskriptoren pentakoordinierter Moleküle mit TBP-Gerüst.

Binäre Deskriptoren		Permutationelle Deskriptoren										
fünf verschiedene Liganden L ₁ , ..., L ₅												
[a]	[b]	[c]	L ₁ =L ₂	L ₂ =L ₃	L ₃ =L ₄	L ₄ =L ₅	L ₁ =L ₂ L ₃ =L ₄	L ₁ =L ₂ L ₄ =L ₅	L ₂ =L ₃ L ₄ =L ₅	L ₁ =L ₂ =L ₃	L ₂ =L ₃ =L ₄	L ₃ =L ₄ =L ₅
a	21	12	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 5)	(1 4)(2 5)
\bar{a}	12	$\bar{12}$	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 5)	(1 4)(2 5)
b	31	13	(1 4)(3 5)	(2 4)(3 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(3 5)	(2 5)	(2 4)(3 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 5)	(1 4)
\bar{b}	13	$\bar{13}$	(1 4)(3 5)	(1 4)(3 5)	(1 4)(3 5)	(1 5)	(1 4)(3 5)	(1 5)	(2 4)(3 5)	(1 4)(2 5)	(1 4)(2 5)	(1 5)
c	41	14	(1 4)(5)	(2 5)	(1 5)	(1 4)(5)	(1 4)	(2 5)	(1 4)	(1 5)	(1 5)	(1 4)
\bar{c}	14	$\bar{14}$	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 4)
d	51	15	(1 4)	(1 4)	(1 4)	(1 4)	(1 4)	(1 4)	(1 5)	(1 4)	(1 4)	(1 4)
\bar{d}	15	$\bar{15}$	(1 4)(2)	(2 4)	(1 4)	(1 4)	(1 5)	(1 5)	(1 5)	(1 4)	(1 4)	(1 4)
e	32	23	(2 4)(3 5)	(2 4)(3 5)	(2 4)(3 5)	(2 5)	(2 4)(3 5)	(2 5)	(2 4)(3 5)	(1 4)(2 5)	(2 5)	(2 4)
\bar{e}	23	$\bar{23}$	(2 4)(3 5)	(1 4)(3 5)	(2 4)(3 5)	(1 2 5)	(2 4)(3 5)	(1 5)	(2 4)(3 5)	(2 4)(3 5)	(1 4)(2 5)	(2 5)
f	42	24	(2 5)	(2 5)	(2 5)	(2 5)	(2 5)	(1 4)	(3 4)	(1 5)	(2 5)	(2 4)
\bar{f}	24	$\bar{24}$	(1 2 5)	(1 5)	(3 5)	(1 2 5)	(2 4)	(1 5)	(3 5)	(1 5)	(2 5)	(2 4)
g	52	25	(1 2 4)	(1 4)	(3 4)	(2 4)	(2 5)	(1 4)	(3 4)	(1 4)	E	(2 4)
\bar{g}	25	$\bar{25}$	(2 4)	(2 4)	(2 4)	(2 4)	(1 4)	(1 5)	(3 5)	(1 4)	E	(2 4)
h	43	34	(1 3 5)	(3 5)	(3 5)	(3 4)	(3 5)	(3 5)	(3 4)	(1 5)	(2 5)	E
\bar{h}	34	$\bar{34}$	(3 5)	(3 5)	(3 5)	(3 5)	(3 5)	(3 5)	(3 5)	(1 5)	(2 5)	E
i	53	35	(3 4)	(3 4)	E	(3 4)	E	(3 5)	(3 4)	(1 4)	E	E
\bar{i}	35	$\bar{35}$	(1 3 4)	(3 4)	(2 4)	(1 2)	(3 5)	E	(3 5)	(3 5)	(1 4)	E
j	54	45	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
\bar{j}	45	$\bar{45}$	(1 2)	E	(1 2)	E	E	E	E	E	E	E

[a] Nach [14]; [b] nach [15]; [c] nach [5d].

Erklärt man beispielsweise (5)^[5a, b] zum a-Isomer oder 12-Isomer seiner Klasse, so ist die Ligandenbezifferung



stellung von Permutations-Isomerisierungen mittels Graphen wichtig ist.

Es ist zu bemerken, daß im Falle von Ligandenäquivalenzen die nichtunterscheidbaren Isomere den gleichen permutationalen Deskriptor haben (vgl. Tabelle 1). Bei fünf verschiedenen Liganden sind jene Isomere optische Antipoden, deren binäre Deskriptoren wechselseitig invers sind. Bei Vorliegen von Ligandenäquivalenzen beziehen sich jedoch nur solche inverse binäre Deskriptorenpaare, welche unterscheidbare Isomere betreffen, auf optische Antipoden.

(z. B., mit $L_1 = L_2$: (1 4)–(2 4), (1 5)–(2 5), (1 4)(3 5)–(2 4)(3 5);
mit $L_2 = L_3$: (2 4)–(3 4), (2 5)–(3 5), (1 4)(2 5)–(1 4)(3 5);
mit $L_3 = L_4$: E–(1 2), (1 5)–(1 4 5), (2 5)–(1 2 5);
mit $L_4 = L_5$: (1 4)–(1 5), (2 4)–(2 5), (3 4)–(3 5);
mit $L_1 = L_2$ und $L_3 = L_4$: (1 5)–(2 5) und
mit $L_2 = L_3$ und $L_4 = L_5$: (3 4)–(3 5).)

3. Das Bindungssystem des pentakoordinierten Phosphors

3.1. Quantenmechanische Rechenverfahren

Um bei der Behandlung so großer quantenmechanischer Systeme, wie sie die von uns diskutierten Moleküle darstellen, prohibitiv großen Rechenaufwand zu vermeiden, sind wir gezwungen, von der Verwendung der sehr genauen ab-initio-Methoden abzusehen und ein weniger aufwendiges, für unsere Zwecke ausreichendes semiempirisches Verfahren auszuwählen. Dadurch wird die Brauchbarkeit der Daten nicht wesentlich eingeschränkt, denn zweckentsprechend parametrisierte moderne semiempirische Rechenverfahren ergeben Energiewerte, Dipolmomente und Bindungsordnungen, welche mit experimentell ermittelten Daten vorzüglich übereinstimmen. Wenn ein semiempirisches quantenmechanisches Verfahren unter Berücksichtigung der Eigenheiten des untersuchten Systems ausgewählt und sorgfältig angewandt wird, so kompensieren sich die geringfügigen Ungenauigkeiten, die der Näherungsmethode anhaften, beim Vergleich analoger Systeme, und innerhalb einer Menge vergleichbarer Moleküle stehen relative Daten den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an Aussagekraft kaum nach.

Wir wählten unter den infrage kommenden semiempirischen Rechenverfahren die CNDO/2-Methode (complete neglect of differential overlap) aus. Die Details dieser Methode und ihre Leistungsfähigkeit können aus den Originalpublikationen von Pople et al.^[16] und aus Übersichtsartikeln^[17] ersehen werden; wir beschränken uns hier auf kurze Angaben über die eingeführten Näherungen und die Parametrisierung.

Das CNDO/2-Verfahren entspricht einer Näherungslösung der LCAO-SCF-Gleichungen, bei der für Moleküle im Grundzustand nur die Valenzelektronen explizit durch einen Minimalsatz von Basisfunktionen (Atomorbitale) berücksichtigt werden; hierbei wird der verwendete Satz von Basisfunktionen als orthonormal angesehen, d. h. für Orbitale des gleichen Atoms ist das Überlappungsintegral $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu = 1$ für $\mu = \nu$, und $S_{\mu\nu}$ verschwindet für $\mu \neq \nu$, eine der Voraussetzungen für „complete neglect of differential overlap“. Für Orbitale zweier verschiedener Atome trifft diese Näherung zwar nicht quantitativ zu, aber sie vereinfacht die Rechnung erheblich ohne zu einem schwerwiegenden Fehler zu führen. Alle Zweielektronen-Integrale, welche die Ladungsüberlappung zwischen verschiedenen Basisorbitalen wiedergeben, werden ebenfalls vernachlässigt, so daß die Elektronen-Wechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ für die Abstoßung zwischen den Elektronen benachbarter Atome maßgebend sind. Für diese Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ werden Mittelwerte verwendet, die nur von den Atomen, aber nicht vom Orbitaltyp, abhängen. Die Wechselwirkung eines Elektrons im Orbital ϕ_μ mit den Rümpfen benachbarter Atome wird ebenfalls angenähert. Schließlich wird noch die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemeinsamen Feld zweier benachbarter Atome näherungsweise berücksichtigt. Dieses, ein Resonanz-Integral β , wird so abgeschätzt, daß maximale Übereinstimmung mit experimentellen oder ab-initio-Daten erreicht wird.

Die Wahl der Parametrisierung läuft auf eine Entscheidung für eine sp-, oder eine spd-Alternative hinaus. Der Vergleich der Konsequenzen der Parametrisierungsalternativen für Bindungen zwischen Elementen der zweiten und dritten Periode des Periodensystems (z. B. in PF_5 und SF_6 ^[18]) lehrt, daß die Mitverwendung von d-Orbitalen im Basissatz des Grundzustandes von Elementen der dritten Periode die Polarität der Bindungen verringert und daß die berechneten Dipolmomente von Verbindungen von Elementen der dritten Periode nur dann mit den Meßwerten übereinstimmen, wenn d-Orbitale in den Satz der Basisfunktionen aufgenommen werden. Die Beteiligung der d-Orbitale am Bindungssystem des Grundzustandes von Phosphorverbindungen ist zwar nicht zwingend notwendig, jedoch nahegelegt^[19b, 20–24] und von Vorteil; bei CNDO/2-Rechnungen ergibt sich das Ausmaß der d-Beteiligung bei der Energieoptimierung, wenn d-Orbitale im Basissatz enthalten sind.

Aufgrund quantenmechanischer Daten von Phosphor(v)-Verbindungen aus erweiterten Hückel-Rechnungen^[24] ist der Eindruck entstanden, die d-Beteiligung sei in diesen Fällen nur gering und in erster Näherung vernachlässigbar. Die erweiterte Hückel-Methode ist kritisierbar, weil sie die Abhängigkeit der Elektronenanziehung eines Orbitals von der Anzahl der bereits in diesem Orbital oder in umliegenden Orbitalen befindlichen Elektronen nicht berücksichtigt, was u. a. zu polare Bindungen ergibt. Die schwerwiegendste Einschränkung von Aussagen mittels der erweiterten Hückel-Methode bezüglich der d-Orbitale betrifft die Wahl eines optimalen P-3d-Orbitalexponenten (Slater-Exponenten)^[21, 23]. Slaters Verfahren zur Berechnung von Abschirmungskonstanten, aus denen sich die Orbitalexponenten ergeben, schließt d-Orbitale nicht ein, und man ist darauf angewiesen, den d-Orbitalexponenten willkürlich festzulegen oder durch ein Optimierungsverfahren zu ermitteln, was mit der Hückel-Methode wegen der ihr eigenen Vernachlässigungen nicht in verlässlicher Weise möglich ist. Der bei den obenerwähnten Hückel-Rechnungen^[24] willkürlich gewählte Wert 1.0 für den d-Orbitalexponenten liefert zu diffuse Orbitale, was zu einer geringen Wechselwirkung der Ligandenorbitale mit den P-3d-Orbitalen führt. Boyd und Lipscomb^[21] fanden durch Optimierung nach einem SCF-Verfahren für Phosphor einen d-Orbitalexponenten von 1.4. Dieser Wert ergibt einen recht kompakten Satz von Orbitalen, wie er auch zu erwarten ist, wenn man das Feld der Liganden berücksichtigt^[22a]. Beim CNDO/2-Verfahren wird ein P-3d-Exponent von 1.60 gefunden, der Lipscombs Optimalwert ungefähr entspricht.

Das CNDO/2-Verfahren ist bereits kürzlich von Segal et al.^[25] für die Diskussion von Bindungsverhältnissen und Energiebarrieren bei Umordnungsprozessen erfolgreich eingesetzt worden. Die Rechnungen ergaben, daß alle Abweichungen von den gemessenen Energiewerten und Bindungslängen geringfügig sind und bei analogen Verbindungen den gleichen Trend zeigen.

Es muß indes festgestellt werden, daß der Vergleich von errechneten Absolutwerten, z. B. der Bindungsenergie, wegen der eingeführten Näherungen nur dann sinnvoll ist, wenn die Zahl und Art der Atome in den betrachteten

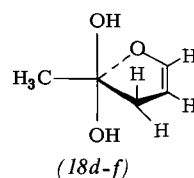
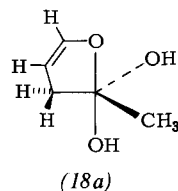
Molekülen gleich ist, d. h. wenn es sich um Isomere handelt. Vergleiche innerhalb eines Isomerensatzes sind statthaft und lassen beispielsweise Aussagen über die relativen Stabilitäten von Isomeren zu, wobei die Energien der langlebigen und – mit Einschränkungen – auch der kurzlebigen Moleküle an Systemen zu vergleichen sind, deren Bindungslängen und -winkel innerhalb der durch die wesentlichen Merkmale der jeweiligen Spezies gegebenen Grenzen bezüglich der Energie optimiert worden sind (s. Abschnitt 5.4 und 5.6). Bei unseren Berechnungen wurden die Bindungslängen auf $\pm 0.01 \text{ \AA}$ optimiert, wobei für die langlebigen Moleküle D_{3h} -Gerüstsymmetrie angenommen wird; für die hypothetischen kurzlebigen Moleküle wurden die Bindungswinkel unter Berücksichtigung lokaler Gerüstsymmetrien auf $\pm 0.5^\circ$ optimiert. Für C–H- und/oder O–H-Bindungen wurde deren Länge unverändert übernommen, da im Falle dieser Bindungen eine konstantgehaltene Abweichung von $\pm 0.05 \text{ \AA}$ von der optimalen Länge sich bei unserem Vergleich von Energiedaten als unerheblich erweist.

3.2. Bindungsenergien von Phosphoranderivaten^[26]

Tabelle 2 enthält die absoluten und relativen BE-Werte (BE = Gesamtenergie – Σ Atomrumpfenenergie unter Vernachlässigung der Nullpunktsenergien)^[12] einiger penta-

koordinierter Phosphorverbindungen mit TBP-Gerüst (2). Die Ziffern 1–5 am Kopf der Tabelle beziehen sich auf die Gerüstpositionen, welche die aufgeführten Liganden besetzen. Aus den Daten geht hervor, daß die BE-Werte in starkem Maße von der Verteilung der Liganden abhängig sind, wobei die elektronegativeren Liganden in Einklang mit der Polaritätsregel die apicalen Positionen bevorzugen^[20, 27, 28] (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Die Modell-Verbindungen (13)–(18) (Tabelle 2) sind vom Computer „synthetisiert“ worden und wohl kaum existenzfähig. Ihre relativen BE-Daten ermöglichen indes Schlüsse auf Systeme, z. B. (5), deren BE uns wegen zu großen Rechenaufwandes nicht zugänglich sind. Der Ver-



gleich der absoluten BE nichtisomerer Verbindungen ergibt keine sicheren Aussagen, jedoch gestatten die relativen BE recht interessante Stabilitätsvergleiche. Die vorzugsweise äquatoriale Lage der Methylgruppe in (10) und (16)–(18) geht aus den relativen BE-Daten ebenso her-

Tabelle 2. Berechnete BE-Werte pentakoordinierter Phosphorverbindungen.

Verbindung	Formel	Placierung des Liganden am Gerüst (2)					Absolute BE (kcal/mol)	Relative BE (kcal/mol)	Lit.
		1	2	3	4	5			
(7)	PH ₅	H	H	H	H	H	–412.5	0	[20, 29a]
(8)	PF ₅	F	F	F	F	F	–606.1	0	[19]
(9)	(a) PH ₂ F ₃	F	H	H	F	F	–545.3	0	[29]
	(b) PH ₂ F ₃	F	F	H	F	H	–538.7	6.6	
	(c) PH ₂ F ₃	F	F	F	H	H	–539.2	6.1	
(10)	(a) PF ₄ CH ₃	F	F	CH ₃	F	F	–1224	0	
	(b) PF ₄ CH ₃	F	F	F	F	CH ₃	–1185	39	
(11)	(a) PF ₄ CF ₃	F	F	CF ₃	F	F	–1326	0	
	(b) PF ₄ CF ₃	F	F	F	F	CF ₃	–1303	23	
(12)	(a) PF ₄ Cl	F	F	Cl	F	F	–617.7	0	
	(b) PF ₄ Cl	F	F	F	F	Cl	–583.1	34.6	
(13)	P(OH) ₅	OH	OH	OH	OH	OH	–1413	0	
(14)	(a) P(OH) ₄ O [–]	OH	OH	O [–]	OH	OH	–1307	0	
	(b) P(OH) ₄ O [–]	OH	OH	OH	OH	O [–]	–1279	28	
(15)	(a) P(OH) ₃ (O [–]) ₂	OH	O [–]	O [–]	OH	OH	–1027	0	
	(b) P(OH) ₃ (O [–]) ₂	OH	OH	O [–]	OH	O [–]	–995.2	31.8	
	(c) P(OH) ₃ (O [–]) ₂	OH	OH	OH	O [–]	O [–]	–982.2	44.8	
(16)	(a) P(OH) ₄ CH ₃	OH	OH	CH ₃	OH	OH	–2009	0	
	(b) P(OH) ₄ CH ₃	OH	OH	OH	OH	CH ₃	–1989	20	
(17)	(a) P(OH) ₃ (O [–])CH ₃	OH	O [–]	CH ₃	OH	OH	–1904	0	
	(b) P(OH) ₃ (O [–])CH ₃	OH	OH	CH ₃	OH	O [–]	–1872	32	
	(c) P(OH) ₃ (O [–])CH ₃	OH	OH	O [–]	OH	CH ₃	–1882	22	
	(d) P(OH) ₃ (O [–])CH ₃	OH	OH	OH	O [–]	CH ₃	–1853	51	
(18)	(a) P(OH) ₂ (OCHCHCH ₂)CH ₃	OH	CH ₃	CH ₂ CHCHO	OH	OH	–3793	0	
	(b) P(OH) ₂ (OCHCHCH ₂)CH ₃	OH	CH ₃	OCHCHCH ₂	OH	OH	–3773	20	
	(c) P(OH) ₂ (OCHCHCH ₂)CH ₃	OH	OH	CH ₂ CHCHO	CH ₃	OH	–3756	37	
	(d) (α = 114°)	OCHCHCH ₂	CH ₃	OH	OH	OH	–3753	40	
	(e) (α = 102°)	OCHCHCH ₂	CH ₃	OH	OH	OH	–3750	43	
	(f) (α = 90°)	OCHCHCH ₂	CH ₃	OH	OH	OH	–3749	44	

vor wie die bevorzugte äquatoriale Placierung des O⁻-Liganden in (14), (15) und (17), wobei die jeweiligen BE-Differenzen innerhalb beider Serien von Verbindungen bemerkenswert konstant sind. Die Summe der relativen BE von (17b) und (17c) entspricht etwa dem relativen BE von (17d). Solche Vergleiche zeigen, daß die berechneten BE-Werte untereinander konsistent sind.

Beispielsweise geht aus den BE-Werten von (18) – im Einklang mit der qualitativen experimentellen Erfahrung (vgl. Abschnitt 6.2) – hervor, daß in einem cyclischen Oxyphosphoran-Derivat ein fünfgliedriger Ring sich bevorzugt apical-äquatorial anordnet. Es ist hierbei interessant festzustellen, daß der BE-Wert von (18d-f) mit diäquatoralem Ring wider Erwarten (vgl.^[15a] und zit. Lit. [11]) in einem weiten Bereich nur wenig vom endocyclischen C—P—O-Winkel α abhängt; bei kleinem α ($=90^\circ$) ist die diäquatoriale C—P—O-Winkelspannung groß, aber der Rest des Rings ist nur wenig gespannt, während bei großem α ($=114^\circ$) die C—P—O-Spannung gering, die Spannung des restlichen Rings jedoch erheblich ist. In apical-äquatorialer Lage ist der Ring insgesamt spannungsarm. Weiterhin ist bemerkenswert, daß (18b) mit endocyclischer apicaler P—C-Bindung erheblich stabiler ist als (18c) mit acyclischer apicaler P—C-Bindung.

Aus dem Vergleich der mittels CNDO/2 berechneten Gleichgewichts-Bindungslängen mit Elektronenbeugungsdaten^[19a] geht hervor, daß die berechneten Kernabstände um 5–6% größer sind als die gemessenen. Dies liegt wohl an einer nicht genügend genauen Abschätzung der Resonanzintegrale β ; die Verwendung verbesserter β -Werte würde jedoch keine zusätzliche oder zuverlässigere Aussage ergeben, da in den diskutierten Systemen alle Bindungen in gleicher Weise betroffen sind.

3.3. Beteiligung der P-3d-Orbitale am Bindungssystem

In diesem Abschnitt versuchen wir, auf diejenigen Aspekte des P-Bindungssystems aufmerksam zu machen, welche für die Fragestellung des vorliegenden Beitrags von beson-

deres Interesse sind, ohne den Anspruch zu erheben, eine umfassende Theorie der pentakoordinierten Phosphorverbindungen^[26b] entwickeln zu wollen.

Untersucht man die Elektronendichten, die die CNDO/2-Rechnung für die diskutierten Phosphorverbindungen

Tabelle 3. Ladungsverteilung in (9).

Z, L	(9a) F, F-a	(9b) F, H-a	(9c) H, H-a
P	4.2094	4.1085	4.2003
F	7.2249e	7.2345e	7.2571e
F	7.2776a	7.2345e	7.2571e
F	7.2776a	7.2512a	7.2571e
H	1.0053e	1.0290e	1.0142a
H	1.0053e	1.0703a	1.0142a

Z = Zentralatom, L = Ligand; a = apical, e = äquatorial.

Tabelle 4. Ladungsverteilung in (18a) und (18b).

Z, L	(18a) CH ₃ -e H ₂ CCHCHO	(18b) CH ₃ -e OCHCHCH ₂
P	4.5352	4.5148
OH	6.2846e	6.2922e
OH	6.3700a	6.3250a
OCH	6.3061a	6.2558e
CH ₂	4.0683e	4.1180a
CH ₃	4.1378e	4.1335e

Tabelle 5. Ladungsverteilung in (17).

Z, L	(17a) CH ₃ , O ⁻ -e	(17b) CH ₃ , O ⁻ -e, a	(17c) CH ₃ , O ⁻ -a, e	(17d) CH ₃ , O ⁻ -a
P	4.5696	4.5592	4.5660	4.5598
OH	6.3354e	6.3386e	6.3442e	6.3579e
OH	6.3630a	6.3499e	6.3487e	6.3579e
OH	6.3630a	6.3803a	6.3785a	6.3579e
O ⁻	6.4583e	6.5526a	6.4937e	6.5220a
CH ₃	4.1408e	4.1345e	4.1489a	4.1618a

Aus Tabelle 2 wird so beim paarweisen Vergleich von Permutationsisomeren eine geringere Differenz zwischen der Ladung am Phosphor Σ_P und der gemittelten Ladung der Liganden für das jeweils stabilere Isomer gefunden als für

Tabelle 6. Auszug aus der Dichtematrix von PF₅ (8).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 1 P S	1.0255	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0119	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2 1 P PX	-0.0000	0.4639	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.1416	0.0000
3 1 P PY	0.0000	-0.0000	0.4639	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.1416
4 1 P PZ	0.0000	-0.0000	0.0000	0.5685	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5 1 P DZ 2	0.0119	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.4303	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000
6 1 P DXZ	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.2150	0.0000	-0.0000	0.0000
7 1 P DYZ	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.2150	-0.0000	-0.0000
8 1 P DX-Y	0.0000	0.1416	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.2534	-0.0000
9 1 P DXY	0.0000	0.0000	-0.1416	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.2534
10 2 F S	0.1565	0.2693	0.0000	0.0000	-0.1457	-0.0000	0.0000	0.2319	0.0000
11 2 F PX	-0.4386	-0.5290	-0.0000	-0.0000	0.2332	0.0000	-0.0000	-0.3082	0.0000
12 2 F PY	-0.0000	0.0000	0.2585	-0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.3606
13 2 F PZ	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.1357	-0.0000	0.3217	-0.0000	0.0000	-0.0000

das energiereichere. Die Tabellen 3–5 geben für einige repräsentative Beispiele die berechneten Ladungen am Phosphor und seinen Liganden wieder. Weiterhin ist zu bemerken, daß in jedem Fall beim jeweils stabileren Isomer die negative Ladung am Phosphor höher ist als beim

energiereichen. Aus solchen Korrelationen geht hervor, daß die Stabilität zunimmt, wenn die Liganden Elektronendichte an das P-Zentralatom abgeben. Die Annahme, daß Verbindungen von Elementen der dritten Periode durch partielles Auffüllen der leeren P-3d-Orbitale mit Elektronen der Liganden („back donation“) stabilisiert werden könnten^[18, 19, 22], regte uns an, für die berechneten Beispiele das Ausmaß der Beteiligung der P-3d-Orbitale an der Stabilisierung der Moleküle zu ermitteln.

Tabelle 6 gibt die Dichtematrix für PF₅ auszugsweise wieder. Die Diagonalelemente entsprechen den Elektronendichten der bezeichneten Orbitale. Die Summe dieser Matrixelemente (Spur der Matrix) entspricht $\Sigma_P = 3.8890$, der gesamten Valenzelektronen-Ladung des Phosphors in PF₅, wobei ca. 35% davon, 1.3671 Ladungseinheiten, in den fünf P-3d-Orbitalen gefunden werden.

Tabelle 7. Bindungsordnungen (steil) und Resonanzintegrale des Rumpf-Hamilton-Operators (*kursiv*) von PF₅ ($\Sigma_P = 3.8890$).

F-Orbitale	P-Orbitale	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	Energiebeitrag (A. E.)
F 4, 5	s	0.2719 <i>-0.2421</i>					-0.0658
	P _x		0.3380 <i>-0.1190</i>				-0.0402
	P _y			0.3380 <i>-0.1190</i>			-0.0402
	P _z	-0.3877 <i>0.1420</i>					-0.0550
	$\Sigma_F = 7.2396$					Summe	-0.2013
F 1, 2, 3	s	-0.1457 <i>0.1210</i>			-0.1160 <i>0.1048</i>	-0.2009 <i>0.1815</i>	-0.0662
	P _x	-0.1166 <i>0.0355</i>			-0.3475 <i>0.1200</i>	0.0227 <i>0.0018</i>	-0.0457
	P _y	0.2020 <i>-0.0615</i>			-0.0227 <i>-0.0018</i>	0.3213 <i>-0.1220</i>	-0.0516
	P _z		-0.1609 <i>0.0595</i>	0.2786 <i>0.1030</i>			-0.0382
	$\Sigma_F = 7.2106$					Summe	-0.2017

Tabelle 7 enthält diejenigen außerhalb der Diagonale liegenden Matrixelemente, welche Bindungsordnungen oder Resonanzintegralen des Rumpf-Hamilton-Operators entsprechen. Das negative Produkt dieser beiden Werte gibt

Tabelle 8. P-3d-Dichtematrix von (14a) ($\Sigma_d = 1.7893$).

P	DZ 2	0.4864	0.0009	0.0058	0.0137	-0.0215
P	DXZ	0.0009	0.3079	0.0164	0.0016	-0.0056
P	DYZ	0.0058	0.0164	0.3081	0.0055	-0.0017
P	DX-Y	0.0137	0.0016	0.0055	0.3652	0.0367
P	DXY	-0.0215	-0.0056	-0.0017	0.0367	0.3217

Tabelle 9. P-3d-Dichtematrix von (14b) ($\Sigma_d = 1.7783$).

P	DZ 2	0.5017	0.0011	0.0013	0.0054	0.0136
P	DXZ	0.0011	0.3468	-0.0043	0.0168	0.0011
P	DYZ	0.0013	-0.0043	0.3415	0.0064	-0.0174
P	DX-Y	0.0054	0.0168	0.0064	0.3121	0.0085
P	DXY	0.0136	0.0011	-0.0174	0.0085	0.2762

den Beitrag der zugehörigen Liganden- und P-3d-Orbitale zur Stabilisierung des Moleküls an.

Die Tabellen 8 und 9 zeigen die P-3d-Orbital-Dichtematrizen für (14a) und (14b), und die Tabellen 10 und 11 entsprechen Tabelle 7. In der gesamten Ladung am Phosphor unterscheiden sich (14a) und (14b) um 0.044 Einheiten, bezüglich der Ladung in den d-Orbitalen um 0.011 Einheiten; somit sind die d-Orbitale an der erstgenannten Differenz zu 25% beteiligt.

Den Tabellen 10 und 11 entnimmt man die Differenz der d-Orbital-Beiträge zur Bindungsenergie zu 0.0179 A.E. (1 A.E. = 627.463 kcal/mol), d. h. 30% der gesamten BE-Differenz von (14a) und (14b).

Diese Ergebnisse stützen die Annahme, daß unterschiedliche Weitergabe von Liganden-Elektronendichte an P-3d-

Orbitale für Stabilitätsunterschiede von permutationsisomeren P-Verbindungen von entscheidender Bedeutung ist.

Aus den Rechnungen geht weiterhin hervor, daß apicale Liganden mehr Elektronendichte tragen als gleiche äquatoriale Liganden, was mit experimentellen Beobachtungen^[19b] in Einklang ist. Ferner zeigt das CNDO/2-Programm kürzere äquatoriale als apicale Bindungen an, mit höherem Mehrfachbindungscharakter. Schließlich resultiert für äquatoriale Methylgruppen [s. (10) und (16) bis (18)] eine ausgeprägte Wechselwirkung mit dem P-d_{z²}-Orbital im Sinne einer „inversen“ Hyperkonjugation, wobei eine positive Linearkombination von H-Orbitalen der Methylgruppe ein Orbital mit einer für bindende Wechselwirkung mit dem P-d_{z²}-Orbital geeigneten Symmetrie ergibt; die Knotenfläche der positiven Linearkombination der H-Orbitale der Methylgruppe und der negative „Torus“ des P-d_{z²}-Orbitals liegen in der gleichen Ebene.

Tabelle 10. Bindungsordnungen (steil) und Resonanzintegrale des Rumpf-Hamilton-Operators (*kursiv*) von (14a) ($\Sigma_P=4.4677$).

O-Orbitale	P-Orbitale	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	Energiebeitrag (A. E.)
OH 4, 5	s	0.3341 <i>-0.2480</i>					-0.0829
	p _x		-0.3673 <i>0.1554</i>				-0.0571
	p _y			-0.3042 <i>0.1554</i>			-0.0473
	p _z	0.3790 <i>-0.1287</i>					-0.0473
	$\Sigma_O=6.3600$					Summe	-0.2346
OH 1, 2	s	-0.1686 <i>0.1240</i>			0.2810 <i>-0.2148</i>		-0.0812
	p _x	0.1994 <i>-0.0643</i>			-0.2823 <i>0.1114</i>		-0.0442
	p _y					0.3144 <i>-0.1554</i>	-0.0488
	p _z		0.3634 <i>-0.1554</i>				-0.0564
	$\Sigma_O=6.3580$					Summe	-0.2306
O ⁻ 3	s	-0.1590 <i>0.1240</i>			-0.1288 <i>0.1074</i>	0.2262 <i>-0.1860</i>	-0.0756
	p _x	-0.1170 <i>0.0322</i>			-0.4915 <i>0.1444</i>	-0.1513 <i>0.0190</i>	-0.0776
	p _y	-0.1927 <i>0.0557</i>			0.1327 <i>-0.0190</i>	0.3382 <i>-0.1224</i>	-0.0546
	p _z		-0.2385 <i>0.0777</i>	-0.4111 <i>0.1346</i>			-0.0738
	$\Sigma_O=6.4921$					Summe	-0.2816

Tabelle 11. Bindungsordnungen (steil) und Resonanzintegrale des Rumpf-Hamilton-Operators (*kursiv*) von (14b) ($\Sigma_P=4.4236$).

O-Orbitale	P-Orbitale	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	Energiebeitrag (A. E.)
O ⁻ 5	s	0.3011 <i>-0.2480</i>					-0.0746
	p _x		-0.4953 <i>0.1554</i>				-0.0769
	p _y			-0.5008 <i>0.1554</i>			-0.0778
	p _z	0.3425 <i>-0.1287</i>					-0.0440
	$\Sigma_O=6.5341$					Summe	-0.2733
OH 4	s	0.3133 <i>-0.2480</i>					-0.0776
	p _x		0.3506 <i>-0.1554</i>				-0.0544
	p _y			0.2961 <i>-0.1554</i>			-0.0460
	p _z	-0.3378 <i>0.1287</i>					-0.0434
	$\Sigma_O=6.3734$					Summe	-0.2214
OH 1, 2, 3	s	-0.1957 <i>0.1240</i>			-0.1955 <i>0.1074</i>	-0.2020 <i>0.1860</i>	-0.0828
	p _x	-0.1111 <i>0.0322</i>			-0.2958 <i>0.1444</i>	-0.0040 <i>-0.0190</i>	-0.0461
	p _y	0.2293 <i>-0.0557</i>			-0.0449 <i>0.0190</i>	0.2973 <i>-0.1224</i>	-0.0501
	p _z		-0.1789 <i>0.0777</i>	0.3063 <i>-0.1346</i>			-0.0552
	$\Sigma_O=6.3629$					Summe	-0.2342

Das hier diskutierte Modell des Bindungssystems penta-kordinierter P-Verbindungen lehrt insgesamt, daß die Beteiligung der d-Orbitale maßgeblich mitbestimmt, welche der Liganden sich am TBP-Gerüst apical und welche sich äquatorial placieren. Obwohl die vorliegenden Befunde noch kein vollständiges Bild ergeben, ist es bereits möglich, folgende allgemeine Schlüsse zu ziehen:

3.3.1. Die apicalen Gerüstpositionen haben eine geringere Bindungsbeteiligung der P-3d-Orbitale zur Folge als die äquatorialen. Daher müssen apicale Liganden wegen geringerer „back donation“ fähig sein (aufgrund höherer Elektronegativität), mehr negative Ladung zu tragen; umgekehrt bieten die äquatorialen Gerüstplätze maximale Möglichkeit für P-3d-Beteiligung, was der äquatorialen Placierung weniger elektronegativer Liganden, insbesondere elektronenspendender anionischer Liganden [s. (14) bis (17)] entgegenkommt.

3.3.2. Enthält eine Untermenge apicaler oder äquatorialer Liganden zwei Arten von Liganden, so führt dies insgesamt zu einer Schwächung des jeweiligen Bindungs-Teilsystems. Der von den P-3d-Orbitalen abhängige Bindungsenergiebeitrag eines apicalen XPY-Teilsystems bzw. äquatorialen XPY₂-Teilsystems ist jeweils geringer als das entsprechende arithmetische Mittel apicaler PX₂- und PY₂-Systeme bzw. äquatorialer PX₃- und PY₃-Systeme [s. (9)], wobei dieser Effekt für äquatoriale Systeme ausgeprägter ist als für apicale.

Die Aussage des Abschnitts 3.3.1 entspricht der ohne Berücksichtigung von d-Orbitalen aufgestellten Polaritätsregel^[20, 27, 28], und Abschnitt 3.3.2 weist auf eine der Grenzen der Gültigkeit dieser Regel hin, die weiterhin durch die Vernachlässigung der unmittelbaren Wechselwirkungen der Liganden eingeschränkt wird (s. Abschnitt 4.2.4).

4. Reguläre und irreguläre Prozesse

4.1. Allgemeine Kriterien

Die Umordnungsprozesse von Molekülen mit Pentakoordination können *reguläre* oder *irreguläre* Prozesse sein. Reguläre Umordnungen finden statt, ohne daß Bindungen gelöst und geknüpft werden, während dies für irreguläre Umordnungen nicht zutrifft. Die Zwischenstufen irregulärer Umordnungen unterscheiden sich aus diesem Grunde von den Ausgangs- und Endprodukten in der Koordinationszahl. Werden Bindungen erst gelöst und dann wieder geknüpft, so treten Zwischenstufen mit niedrigerer Koordinationszahl als beim Ausgangsstoff auf, werden hingegen Bindungen erst geknüpft und dann gelöst, so besitzen die Zwischenstufen höhere Koordinationszahlen. Umordnungen, die bisher mit dem BPR-Mechanismus gedeutet wurden, gehören bis auf wenige Ausnahmen^[30] eindeutig den regulären Prozessen an. Jede Alternative zum BPR-Mechanismus muß daher einem regulären Prozess entsprechen.

Die hier entwickelte Konzeption der unter Erhaltung der Koordinationszahl verlaufenden regulären Prozesse ist von weittragender Bedeutung für die Chemie. Sie ermög-

licht es, wichtige Klasseneinteilungen und Definitionen, die in der Chemie seit langem gebräuchlich sind, allgemein und eindeutig festzulegen.

4.2. Moleküle mit starren und flexiblen Gerüsten

4.2.1. Dynamische Symmetrie

Die wechselseitige Umwandlung von Permutationsisomeren durch reguläre Prozesse ist nur möglich, wenn das der betrachteten Isomeren-Klasse zugrundeliegende Molekül-Gerüst flexibel ist, d. h., wenn das Gerüst durch mehrere verschiedene starre Modelle mit bezifferten Gerüstplätzen repräsentierbar ist, welche sich unter Erhaltung der Koordinationszahlen aller vorhandenen Zentren durch Veränderung von Bindungswinkeln oder Drehungen um Bindungen ineinander überführen lassen; auch manche Valenzisomerisierungen können unter Erhaltung der Koordinationszahl verlaufen.

Beispielsweise wird das bezifferte monozentrische TBP-Gerüstmodell (2) durch bestimmte Veränderungen der Bindungswinkel (s. z. B. BPR und TR) unter Erhaltung der Koordinationszahl 5 in andere äquivalente, umnummerierte TBP-Gerüste überführt, während das dizentrische Äthan-Gerüstmodell (19a) durch Drehungen um die Bindung, welche die beiden tetrakordinierten Zentren verknüpft, unter Erhaltung der Koordinationszahl 4 und der Bindungswinkel an beiden Zentren des insgesamt sechsplätzi-gen Gerüsts in die entsprechenden anderen „starrten“ Gerüstmodelle (19b) und (19c) umgewandelt wird.

Die Flexibilität eines Molekülgerüsts hat zur Folge, daß außer denjenigen Gerüstpositionen, die aufgrund der Symmetrien der starren Modelle äquivalent sind, auch noch weitere Gerüstpositionen gleichwertig werden. Ebenso wie man die Symmetrien starrer Gerüstmodelle mit n Gerüstplätzen durch Permutationsgruppen $G \subset S_n$, die Gerüstäquivalenzgruppen, repräsentieren kann, ist es auch möglich, die zusätzlich durch die Gerüstflexibilität gegebenen Äquivalenzen von Gerüstplätzen durch eine Permutationsgruppe $F \subset S_n$ wiederzugeben.

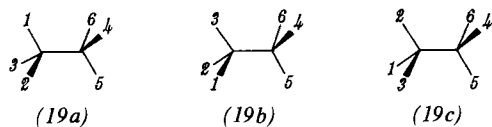
Die Symmetrie eines flexiblen Molekülgerüsts, die denjenigen Gerüstplatz-Äquivalenzen entspricht, welche zugleich durch die Symmetrie starrer Gerüstmodelle und die Flexibilität des Gerüsts gegeben sind, nennen wir die *dynamische Gerüstsymmetrie*, eine permutationelle Symmetrie. Sie kann nicht immer geometrisch verstanden werden, d. h., oft gibt es kein starres geometrisches Modell vergleichbarer Symmetrie.

Longuet-Higgins^[6] führte bei der Diskussion nicht-starrer symmetrischer Moleküle, wie Ammoniak oder Methyldifluorboran, den Begriff der *totalen Molekülsymmetrie* ein. Dieser Begriff umfaßt die Gesamtheit der in einem Molekül vorhandenen permutationellen Äquivalenzen, sowohl die durch die Symmetrien der starren Molekülmodelle als auch die durch Flexibilität gegebenen. Die Symmetrie der von Longuet-Higgins diskutierten Moleküle rührt von der jeweiligen Gerüstsymmetrie her, die bei Vorliegen der erforderlichen Ligandenäquivalenzen der Molekülsymmetrie entspricht, im Sinne der Polyaschen Auftrennung der permutationellen Molekülsymmetrie in eine gerüstbe-

dinge und eine ligandenbedingte Symmetrie. Sieht man nun von den jeweiligen Sätzen äquivalenter Liganden ab und betrachtet nur die Gerüsteigenschaften der Moleküle, so gelangt man von der totalen Molekülsymmetrie zu der auch bei Vorliegen beliebiger nichtäquivalenter Liganden vorhandenen dynamischen Gerüstsymmetrie.

Die dynamische Symmetrie eines Molekülgerüsts wird meistens durch das Produkt $D = G \times F \subset S_n$ der Gerüstäquivalenzgruppe G und der Gerüstflexibilitätsgruppe F wiedergegeben ($g \leq d \leq n!$).

Diese Konzeption sei am Beispiel des Äthangerüsts (19) erläutert.



Die Symmetrie des starren Gerüstmodells (19) entspricht der Gerüstäquivalenzgruppe

$$G = \{E, (1\ 2\ 3)(4\ 5\ 6), (1\ 3\ 2)(4\ 6\ 5), (1\ 4)(2\ 6)(3\ 5), (1\ 5)(2\ 4)(3\ 6), (1\ 6)(2\ 5)(3\ 4)\} \quad (6)$$

der Ordnung $g=6$, und die durch die wechselseitigen Umwandlungen der starren Gerüstmodelle (19a), (19b) und (19c) gegebene Flexibilität des Gerüsts läßt sich durch die Gruppe

$$E = \{E, (1\ 2\ 3), (1\ 3\ 2)\} \quad (7)$$

der Ordnung $f=3$ wiedergeben.

Die Produktgruppe

$$D = G \times F = \{E, (1\ 2\ 3), (1\ 3\ 2), (4\ 5\ 6), (4\ 6\ 5), (1\ 2\ 3)(4\ 5\ 6), (1\ 2\ 3)(4\ 6\ 5), (1\ 3\ 2)(4\ 5\ 6), (1\ 3\ 2)(4\ 6\ 5), (1\ 4)(2\ 6)(3\ 5), (1\ 5)(2\ 4)(3\ 6), (1\ 6)(2\ 5)(3\ 4), (1\ 4\ 2\ 6\ 3\ 5), (1\ 4\ 3\ 5\ 2\ 6), (1\ 5\ 2\ 4\ 3\ 6), (1\ 5\ 3\ 6\ 2\ 4), (1\ 6\ 2\ 5\ 3\ 4), (1\ 6\ 3\ 4\ 2\ 5)\} \quad (8)$$

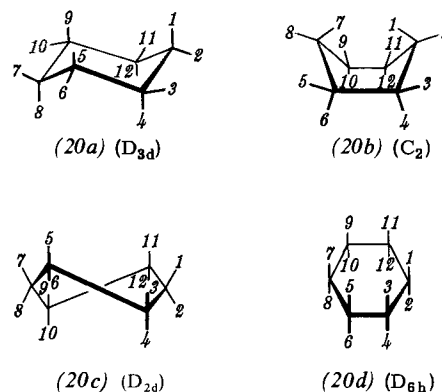
der Ordnung $d=3 \times 6=18$ repräsentiert die *dynamische Symmetrie* des Äthangerüsts (19), eine Permutationssymmetrie, zu der es keine isomorphe (starre geometrische) Punktgruppensymmetrie gibt. Verteilt man sechs verschiedene Liganden auf das starre Gerüst (19a), so gibt es $6! = 720$ Abbildungen der Ligandenmenge auf die Gerüstplätze; aufgrund der Gerüstsymmetrie G sind davon jeweils 6 ($=g$) äquivalent, und es gibt somit 120 unterscheidbare Permutationsisomere. Bezieht man nun auch noch die Flexibilität F von (19) mit ein, so werden jeweils 3 ($=f$) dieser Permutationsisomere gleichwertig, so daß nur noch 40 Spezies unterscheidbar sind. Dies entspricht der Aussage, daß es 40 isomere Äthan-Derivate mit je drei Konformeren gibt.

In Zweifelsfällen erhält man die Gerüstflexibilitätsgruppe eines Gerüstmodells aus der dynamischen Gerüstsymmetriegruppe durch Ausfaktoren mittels der starren Gerüstsymmetriegruppe.

Bei cyclischen Molekülgerüsten hingegen, z. B. des Cyclohexans, kann man Gerüstmodelle (s. (20d)) angeben, welche eine geometrische Symmetrie (vgl. Punktgruppensymme-

trie) haben, die der dynamischen Gerüstsymmetriegruppe entspricht.

Es ist interessant, daß für (20a), (20b) und (20c) G und F jeweils verschieden sind, aber stets das gleiche Produkt D ergeben, das zugleich die starre Gerüstsymmetrie von



(20d) und die dynamische Symmetrie von (20) repräsentiert, die in solchen Fällen bisweilen auch – nicht ganz zutreffend, wenn sie geometrisch statt permutationell verstanden wird – Zeitmittelsymmetrie oder maximal mögliche Symmetrie von (20) genannt wurde^[1]

Die beobachtbaren Symmetrien von Molekülen entsprechen denjenigen Gerüstsymmetrien, die nicht durch Ungleichheit von Liganden zerstört werden, d. h., denjenigen Elementen der starren oder dynamischen Gerüstsymmetrie, die sich mit Elementen der Ligandenäquivalenzgruppe decken; sie sind gegeben durch diejenigen Untergruppen der Gerüstsymmetrie, welche zugleich Untergruppen der Ligandenäquivalenzgruppe sind, nachdem die letztere gemäß dem Deskriptor des betrachteten Moleküls umbeschriftet worden ist. Ein Molekül besitzt beispielsweise dann und nur dann eine Spiegelebene, wenn die Gerüstsymmetrie eine Spiegelebene enthält und diejenigen Gerüstpositionen, welche durch eine Spiegelung zur Deckung gebracht werden, äquivalente Liganden tragen.

4.2.2. Verallgemeinerung des Konformeren-Begriffs

Repräsentiert man die Flexibilität des TBP-Gerüsts (2) durch Permutationen, welche die Äquivalenz jener Gerüstplätze wiedergeben, die durch die Gesamtheit aller möglichen TR- oder BPR-Prozesse erreichbar ist, so umfaßt hier die dynamische Symmetrie des TBP-Gerüsts alle $5! = 120$ Permutationen der symmetrischen Gruppe S_5 .

Die dynamische Symmetrie des TBP-Gerüsts entspricht so einer völligen Symmetrieäquivalenz aller Gerüstplätze. Ein solcher Zustand ist zwar permutationsmäßig darstellbar, aber geometrisch nicht realisierbar, weil es unmöglich ist, einen regulären dreidimensionalen Körper mit fünf gleichwertigen Ecken zu konstruieren.

Es gibt für das TBP-Molekül mit fünf verschiedenen Liganden zwanzig Konformere (s. Abschnitt 4.2.3) und nur ein einziges Isomer. Schränkt man beispielsweise die Flexibilität von (2) und die Permutation der Liganden gemäß Graph 6 ein, so erhält man zwei Isomere mit je drei bzw. sechs Konformeren.

In diesem Zusammenhang sei auch an den Fall des Bullvalens^[31] erinnert. Bekanntlich sind alle zehn CH-Gruppen im Bullvalen gleichwertig, wenn vollständiger Austausch durch Valenzisomerisierung möglich ist, hier einer besonderen Art von Gerüstflexibilität entsprechend. Es ist nicht möglich, für das Bullvalen-Molekül eine geometrische Anordnung zu finden, in der – gleichsam in Momentaufnahme – alle CH-Gruppen symmetrieäquivalente Positionen einnehmen; dies ist auch der Grund, warum Bullvalen nicht „aromatisch“ sein kann.

Moleküle, die sich nur durch Permutationen äquivalenter Liganden und/oder Permutation von Liganden an solchen Gerüstpositionen unterscheiden, die aufgrund der *dynamischen Gerüstsymmetrie* äquivalent sind, gehören zum gleichen „isolierbaren“ Isomeren, zur gleichen sogenannten *klassischen Spezies*^[12]. Bezieht man die Äquivalenz der Gerüstplätze auf die *starre Gerüstsymmetrie* statt auf die dynamische Gerüstsymmetrie, so gehören die Moleküle in entsprechender Weise jeweils zum *gleichen Konformeren*.

Wir schlagen vor, den Terminus *Konformere* als Sammelbezeichnung zu verwenden, die *Rotamere* und *Flexomere* zusammenfaßt. Oft ist eine klare Unterscheidung von Rotameren und Flexomeren ohnehin nicht möglich. Wir verstehen unter den Rotameren jene Permutations-Isomere, die im Idealfall durch solche Gerüstbewegungen eines polyzentrischen Gerüsts ineinander umgewandelt werden, durch welche nur Diëderwinkel sich ändern, bei denen aber die Bindungswinkel an den Gerüstzentren konstant bleiben; hingegen nennen wir solche Permutations-Isomere, die sich durch Gerüstbewegungen unter Verformung der Bindungswinkel an (einem oder mehreren) Gerüstzentren wechselseitig ineinander umwandeln, Flexomere.

Die Konformere einer klassischen Spezies sind somit jene auf ein starres Gerüstmodell bezogenen unterscheidbaren Permutationsisomere, die durch Gerüstbewegungen (reguläre Prozesse, repräsentiert durch die Permutationen der Gerüstflexibilitätsgruppe *F*) ineinander überführt werden, während die auf ein flexibles Gerüstmodell bezogenen klassischen Spezies nur durch irreguläre Prozesse wechselseitig umwandelbar sind^[12].

Es ist auch möglich und von Nutzen, z. B. für die Diskussion von Wagner-Meerwein-Umlagerungen, eine *irreguläre dynamische Gerüstsymmetrie* zu definieren, die nicht nur die Permutationen der Gerüstflexibilitätsgruppe *F* berücksichtigt, sondern auch Gerüstumwandlungen durch irreguläre Prozesse.

Es gibt Moleküle, für die in bestimmten Temperaturbereichen eine zur Gerüstflexibilität gehörige Bewegung (repräsentierbar durch eine Untergruppe *F** von *F*) die Unterscheidung gewisser Konformerer unmöglich macht^[13], während sie noch andere konformationelle Unterscheidungen erlaubt (z. B. ein Methylcyclohexan, in dem die Methylgruppe rotiert, ohne zwischen den Rotationsbarrieren anzuhalten, während die auf das Cyclohexangerüst (20a) bezogene axiale oder äquatoriale Placierung der rotierenden Methylgruppe noch unterscheidbar bleibt). Hier bezieht man die Konformere auf die partiell dynamische Gerüstsymmetrie (repräsentiert durch *D** = *G* × *F**) anstatt auf die starre Gerüstsymmetrie.

Der erweiterte Konformeren-Begriff vereinfacht nunmehr die Diskussion des Gegenstandes der vorliegenden Abhandlung und gestattet es, nahe verwandte Phänomene unter einem gemeinsamen Aspekt zu erfassen.

4.2.3. Stereochemische Quantenzahlen

Die klassischen Spezies und ihre Konformere in einer Isomerenklasse mit einem Gerüst mit *n* Gerüstplätzen, einer starren Symmetrieäquivalenzgruppe *G* und einer Flexibilitätsgruppe *F* werden aus dem Bezugsisomer *M*_{0,0} durch Permutationen erzeugt, die den Produkten der Deskriptoren *P*_σ oder *Q*_σ der klassischen Spezies und den Elementen von *F* entsprechen (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12. Systematik der Isomeren und ihrer Konformeren.

κ	σ = 0	1	2	i-1
0	<i>M</i> _{0,0}	<i>M</i> _{1,0}	<i>M</i> _{2,0}	<i>M</i> _{i-1,0}
1	<i>M</i> _{0,1}	<i>M</i> _{1,1}	<i>M</i> _{2,1}	<i>M</i> _{i-1,1}
2	<i>M</i> _{0,2}	<i>M</i> _{1,2}	<i>M</i> _{2,2}	<i>M</i> _{i-1,2}
j-1	<i>M</i> _{0,j-1}	<i>M</i> _{1,j-1}	<i>M</i> _{2,j-1}	<i>M</i> _{i-1,j-1}

Die senkrechten Reihen von Tabelle 12 (σ = const.) enthalten jeweils die Konformere der Isomeren *M*_σ und die waagrechten Zeilen (κ = const.) die analogen Konformere der verschiedenen Isomeren.

Die Zahlen σ und κ sind als „stereochemische Quantenzahlen“^[12] anzusehen, als Isomerenquantenzahl σ und Konformerenquantenzahl κ.

Verwendet man ein starres Gerüstmodell mit *n* Gerüstplätzen, so erhält man mit *n* verschiedenen Liganden unter Berücksichtigung der starren Gerüst-Äquivalenzgruppe *G* aus dem Bezugsisomer *M*_{0,0} insgesamt *n*!/g unterscheidbare Permutationsisomere. Berücksichtigt man neben der Symmetrie des starren Gerüstmodells auch dessen Flexibilitätsgruppe *F*, so resultieren aus dem „isolierbaren“ Bezugsisomer *M*₀, dessen Deskriptor sich mit dem von *M*_{0,0} deckt, insgesamt *i* = *n*!/d „isolierbare“ Isomere (*M*₀, ..., *M*_{i-1}), die wir die klassischen Spezies dieser Klasse von Permutationsisomeren nennen wollen. Die Deskriptoren dieser klassischen Spezies *P*_σ bzw. *Q*_σ entsprechen den Deskriptoren *P*_{σ,0} bzw. *Q*_{σ,0} der Bezugskonformere *M*_{0,0}, *M*_{1,0}, ..., *M*_{i-1,0} (s. erste Zeile von Tabelle 12) der „isolierbaren“ Isomeren von *M*₀.

Die 1- bzw. *s*-Deskriptoren des κ-ten Konformeren der σ-ten klassischen Spezies *M*_{σ,κ} (σ-te Spalte, κ-te Zeile in Tabelle 12) ergeben sich gemäß Gl. (9)

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\sigma,\kappa} = \begin{pmatrix} P_{\sigma,0} & n \\ Q_{\sigma,0} & n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{\sigma,0}^{-1} \times P_{\sigma,0} & n \\ P_{\sigma,0}^{-1} \times Q_{\sigma,0} & n \end{pmatrix} \quad (9)$$

als *P*_{σ,κ} = *P*_{σ,0} × *P*_{σ,0} bzw. *Q*_{σ,κ} = *Q*_{σ,0} × *Q*_{σ,κ}.

Gibt man die wechselseitigen konformationellen Umwandlungen des flexiblen Gerüsts durch einen Graphen wieder, so gilt dieser Graph für alle Spalten der Tabelle 12 gleichermaßen und ist – als Gerüsteigenschaft – unabhän-

gig von der auf die dynamische Gerüstsymmetrie bezogenen speziellen Ligandenverteilung.

Beispielsweise gibt Graph 5 die (TR)²-Konformationsumwandlungen von zwei TBP-Isomeren an, die als getrennte Spezies anzusehen sind, wenn (TR)² der einzige durch die Gerüstflexibilität zugelassene Mechanismus für Gerüstumordnungen ist.

Sind einige der Liganden äquivalent, so sind die Konformere Repräsentanten der Doppelnebenklassen^[11] von **H** und **G**; die klassischen Spezies repräsentieren Doppelnebenklassen von **H** und **D**. In diesem Fall ist ein Teil der in Tabelle 12 angegebenen Permutationsisomeren wegen der Ligandenäquivalenzen äquivalent, $\mathbf{M}_{\sigma,\kappa} = \mathbf{M}_{\sigma',\kappa'}$.

Es kann vorkommen, daß die Flexibilität eines Molekülgerüsts nicht nur vom Gerüst als solchem abhängt, sondern auch von anderen Bedingungen, z. B. speziellen Wechselwirkungen zwischen Liganden sowie der Temperatur.

Liegen besonders starke Wechselwirkungen zwischen einzelnen Liganden vor (Ringschluß, s. Graph 5; Wasserstoffbrücken; räumliche Nachbarschaft sperriger, sich abstoßender Gruppen usw.), so ist es möglich, daß einige Konformere $\mathbf{M}_{\sigma,\kappa}$ der Permutationsisomeren \mathbf{M}_{σ} nicht existieren (s. auch ^[12]).

4.2.4. Meßbare Eigenschaften von Permutationsisomeren

Eine Gleichung (10), welche Observable $O_{0,0}$ (z. B. Energiewerte, Gleichgewichtskonzentrationen, Chiralitätsbeobachtungen, etc.) des Bezugskonformers $\mathbf{M}_{0,0}$ als Funktion der Ligandenmenge und ihrer Verteilung angibt,

$$O_{0,0} = O_{0,0}(L_1, \dots, L_n) \quad (10)$$

wird durch den Deskriptor $\mathbf{P}_{\sigma,\kappa}$ des Permutationsisomers $\mathbf{M}_{\sigma,\kappa}$ in eine Gleichung (11) für die entsprechende Observable $O_{\sigma,\kappa}$ dieses Konformers transformiert.

$$O_{\sigma,\kappa} = \mathbf{P}_{\sigma,\kappa} O_{0,0}(L_1, \dots, L_n) = O_{0,0}(\mathbf{P}_{\sigma,\kappa}\{L_1, \dots, L_n\}) \quad (11)$$

Nähert man beispielsweise die Energie $\mathfrak{E}_{0,0}$ des Bezugskonformers $\mathbf{M}_{0,0}$ durch den Ansatz [Gl. (12)] an, der von paarweisen Wechselwirkungen ausgeht, so resultiert für $\mathbf{M}_{\sigma,\kappa}$ die angenäherte Energie $\mathfrak{E}_{\sigma,\kappa}$ [Gl. (13)].

$$\mathfrak{E}_{0,0} = \sum_i \mathfrak{E}_s(\gamma_i, \lambda_i) + \sum_{i,j} \mathfrak{E}_s(\gamma_i, \gamma_j, \lambda'_i, \lambda'_j) \quad (12)$$

$$\mathfrak{E}_{\sigma,\kappa} = \mathbf{P}_{\sigma,\kappa} (\sum_i \mathfrak{E}_s(\gamma_i, \lambda_i) + \sum_{i,j} \mathfrak{E}_s(\gamma'_i, \gamma'_j, \lambda'_i, \lambda'_j)) \quad (13)$$

In Gl. (12) und (13) ist $\mathfrak{E}_s(\gamma_i, \lambda_i)$ eine Funktion, welche die Wechselwirkungsenergie des Liganden L_i (dem man die Parameter λ_i und λ'_i zuordnet) mit dem i -ten Gerüstplatz (mit den Parametern γ_i und γ'_i) berücksichtigt, und $\mathfrak{E}_i(\gamma'_i, \gamma'_j, \lambda'_i, \lambda'_j)$ gibt die Wechselwirkungsenergie der Liganden L_i (am i -ten Gerüstplatz) und L_j (am j -ten Gerüstplatz) wieder. Der l -Deskriptor $\mathbf{P}_{\sigma,\kappa}$ permutiert nur die Indices der Ligandenparameter λ , nicht aber die Indices der Gerüstparameter γ .

Nähert man Gl. (12) für Moleküle mit einem TBP-Gerüst (2) durch Polynome niedrigsten Grades an, so erhält man unter ausschließlicher Berücksichtigung der Wechselwirkung nächster Nachbarn Gl. (14).

$$\mathfrak{E}_0 = \gamma_e(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \gamma_a(\lambda_4 + \lambda_5) + \gamma_{ee}(\lambda'_1 \lambda'_2 + \lambda'_1 \lambda'_3 + \lambda'_2 \lambda'_3) + \gamma_{ae}(\lambda'_1 + \lambda'_2 + \lambda'_3)(\lambda'_4 + \lambda'_5) \quad (14)$$

γ_e , γ_a , γ_{ee} und γ_{ae} sind Gerüstparameter, deren Indices a und e sich auf apicale bzw. äquatoriale Gerüstpositionen beziehen. Aus der einfachen Näherungsgleichung (14) ist zu ersehen, daß qualitative Regeln von der Art der Polaritätsregel^[20, 27, 28] (s. Abschnitt 3.3.1) nur dann allgemein gültig sein können, wenn die Einflüsse, die für die Stabilität maßgebend sind, durch einen Satz von Liganden-Parametern beschreibbar sind, der sich auf eine einzige Art von Wechselwirkungen bezieht.

Näherungsgleichungen des hier diskutierten Typs erscheinen uns als besonders geeignet zur Behandlung von Konformationsproblemen bei Molekülen mit polyzentrischem Gerüst, z. B. Äthan- (19) oder Cyclohexangerüst (20). Da in der Regel nur die Energiedifferenzen von zwei Konformen $\Delta\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_{\sigma,\kappa} - \mathfrak{E}_{\sigma',\kappa'}$ von Interesse sind und in diesem Falle die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Ligandensatz und dem Gerüst für alle Konformere annähernd gleich ist, kann diese vernachlässigt werden, und es genügt, die paarweisen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Liganden zu berücksichtigen. Die Energiedifferenz für Konformere beträgt dann z. B.

$$\mathfrak{E}_{\sigma,\kappa} - \mathfrak{E}_{\sigma',\kappa'} = (\mathbf{P}_{\sigma,\kappa} - \mathbf{P}_{\sigma',\kappa'}) \mathfrak{E}_{0,0} = (\mathbf{P}_{\sigma,\kappa} - \mathbf{P}_{\sigma',\kappa'}) \sum_{\substack{i,j \\ (i+j)}} \mathfrak{E}_{i,j,i,j}$$

wobei die beiden ersten Indices von $\mathfrak{E}_{i,j,i,j}$ sich auf die durch die Indices i und j gekennzeichneten Gerüstpositionen beziehen und die beiden letzten auf die Liganden L_i und L_j .

5. Formale Klassifizierung von Umordnungsprozessen pentakoordinierter Moleküle

5.1. Isomerisierer

Das Bezugsisomer ($1 \equiv \mathbf{M}_0$) und seine Matrixdarstellung

$\begin{pmatrix} 1 \\ s \\ 0 \end{pmatrix}$ zeichnen sich dadurch aus, daß für \mathbf{M}_0 die Liganden- und Gerüstziffern l und s sich wie kontravariante Variable verhalten, d. h., die Umwandlung von \mathbf{M}_0 in sein Permutationsisomer \mathbf{M}_{σ} wird gleichermaßen durch die Liganden-Permutation \mathbf{P}_{σ} , den l -Deskriptor, als auch durch die Gerüstziffern-Permutation \mathbf{Q}_{σ} , den s -Deskriptor von \mathbf{M}_{σ} , repräsentiert [Gl. (1)], wobei \mathbf{Q}_{σ} zahlenmäßig \mathbf{P}_{σ}^{-1} entspricht. Der inverse Operator \mathbf{P}_{σ}^{-1} von \mathbf{P}_{σ} geht aus \mathbf{P}_{σ} durch Umkehrung seiner Zahlenfolge hervor; ist z. B. $\mathbf{P}_{\sigma} = (1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5)$, so ist $\mathbf{P}_{\sigma}^{-1} = (5 \ 4 \ 3 \ 2 \ 1) = (1 \ 5 \ 4 \ 3 \ 2)$. Wendet man auf eine geordnete Zahlenmenge Z erst \mathbf{P}_{σ} an und auf das Resultat \mathbf{P}_{σ}^{-1} , so erhält man wieder Z .

$$\mathbf{P}_{\sigma}^{-1} \times \mathbf{P}_{\sigma} Z = \mathbf{P}_{\sigma} \times \mathbf{P}_{\sigma}^{-1} Z = Z \quad (16)$$

Die wechselseitige Umwandlung $\mathbf{M}_{\sigma} \rightleftharpoons \mathbf{M}_{\sigma'}$ zweier Permutationsisomere \mathbf{M}_{σ} und $\mathbf{M}_{\sigma'}$ wird durch die Permutationsoperatoren $\mathbf{I}_{\sigma\sigma'}$ und $\mathbf{I}_{\sigma'\sigma} = \mathbf{I}_{\sigma\sigma'}^{-1}$ beschrieben. Wir nennen sie *Isomerisierer*. Sie ergeben sich aus \mathbf{P}_{σ} und $\mathbf{P}_{\sigma'}$ gemäß Gl. (1), (1a) und (17).

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\sigma'} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}_{\sigma'} & n \\ & n \end{pmatrix} \quad (1a)$$

Löst man Gl. (1) durch Anwendung von P_{σ}^{-1} nach $\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}_0$ auf und setzt sie in Gl. (1a) ein, so resultiert Gl. (17).

$$\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}_{\sigma'} = \begin{pmatrix} P_{\sigma} & P_{\sigma}^{-1} & P_{\sigma} n \\ & & n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{\sigma\sigma'} & P_{\sigma} n \\ & n \end{pmatrix} \quad (17)$$

Somit gilt:

$$I_{\sigma\sigma'} = P_{\sigma} P_{\sigma'}^{-1} \quad (17a)$$

und

$$I_{\sigma'\sigma} = P_{\sigma'} P_{\sigma}^{-1} \quad (17b)$$

Die Isomerisierer aller Moleküle einer Isomerenklasse mit dem Gerüst (2) und einem Ligandensatz L gehören der symmetrischen Gruppe S_5 an.

Die Elemente der Gruppe S_5 lassen sich in sieben Klassen K_1-K_5 (konjugierter Elemente) einteilen, wobei $K_1=E$ dem Identitätsoperator entspricht:

$$\begin{aligned} S_5 &= \{K_1, \dots, K_5\} \\ K_1 &= \{E\} \\ K_2 &= \{(1\ 2), (1\ 3), \dots, (4\ 5)\} \\ K_3 &= \{(1\ 2\ 3), (1\ 2\ 4), \dots, (3\ 5\ 4)\} \\ K_{2+2} &= \{(1\ 2)(3\ 4), (1\ 2)(3\ 5), \dots, (2\ 5)(3\ 4)\} \\ K_4 &= \{(1\ 2\ 3\ 4), (1\ 2\ 3\ 5), \dots, (2\ 5\ 4\ 3)\} \\ K_{2+3} &= \{(1\ 2)(3\ 4\ 5), (1\ 3)(2\ 4\ 5), \dots, (4\ 5)(2\ 4\ 3)\} \\ K_5 &= \{(1\ 2\ 3\ 4\ 5), (1\ 3\ 2\ 4\ 5), \dots, (1\ 5\ 4\ 3\ 2)\} \end{aligned} \quad (18)$$

5.2. Mechanistische Alternativen

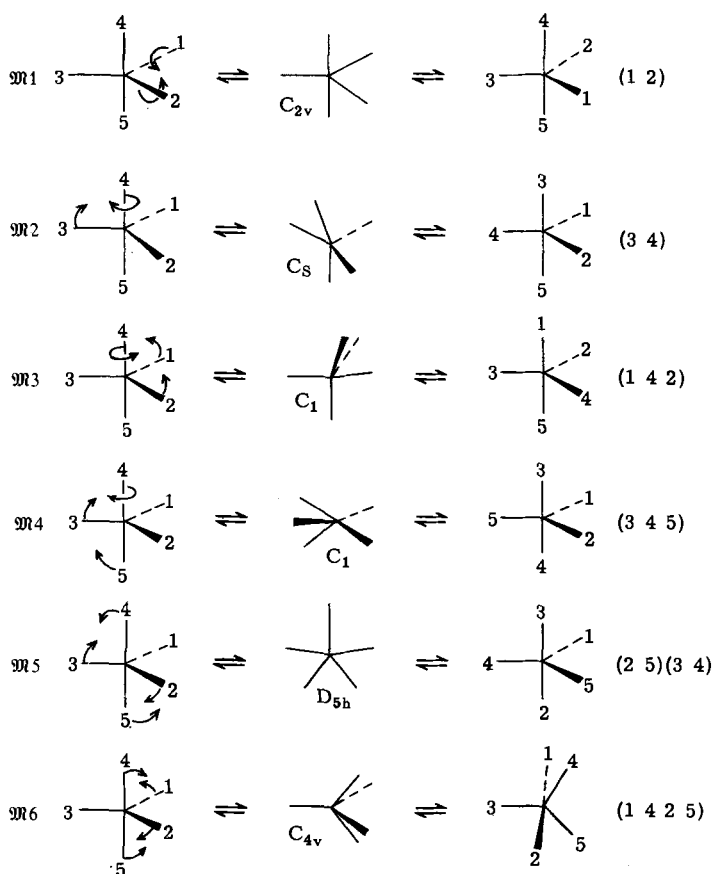
Die Klasseneinteilung der Gruppe S_5 gemäß Gl. (18) entspricht den denkbaren Typen von Isomerisierungs-Mechanismen einer Isomerenklasse mit pentakoordiniertem Gerüst und dem Ligandensatz L .

Repräsentieren diese Permutationen reguläre Umordnungsprozesse pentakoordinierter Moleküle mit fünf verschiedenen Liganden und einem unsymmetrischen Gerüst, so bezieht sich jede Permutation auf einen unterscheidbaren Prozeß, und die Klassen K_2-K_5 beziehen sich auf Typen von Mechanismen. Ist jedoch das pentakoordinierte Gerüst mit einer Symmetrie ausgestattet, z. B. ein TBP-Gerüst mit D_{3h} -Symmetrie, oder sind einige der Liganden äquivalent, dann haben einige der Prozesse innerhalb einer Klasse $K_x \subset S_5$ gemeinsame Merkmale und bilden Unterklassen bezüglich der Gerüstsymmetrie innerhalb K_x ; sie können so unter der Bezeichnung „Mechanismus“ zusammengefaßt werden.

Muetterties^[32] hat kürzlich einige formal mögliche Mechanismen $\mathfrak{M}1-\mathfrak{M}6$ für die Umordnung von TBP durch reguläre Prozesse und die zugehörigen idealisierten Symmetrien der zu durchlaufenden Zustände aufgezeichnet.

Die Mechanismen $\mathfrak{M}1-\mathfrak{M}6$ lassen sich den Klassen der symmetrischen Gruppe S_5 wie folgt zuordnen: $\mathfrak{M}1$ und $\mathfrak{M}2$ gehören zu Unterklassen der Klasse K_2 , $\mathfrak{M}3$ und $\mathfrak{M}4$ gehören zu Unterklassen von K_3 , $\mathfrak{M}5$ wird durch K_{2+2} und $\mathfrak{M}6$ durch die alternierenden Permutationen K_{4a} aus der Klasse K_4 repräsentiert.

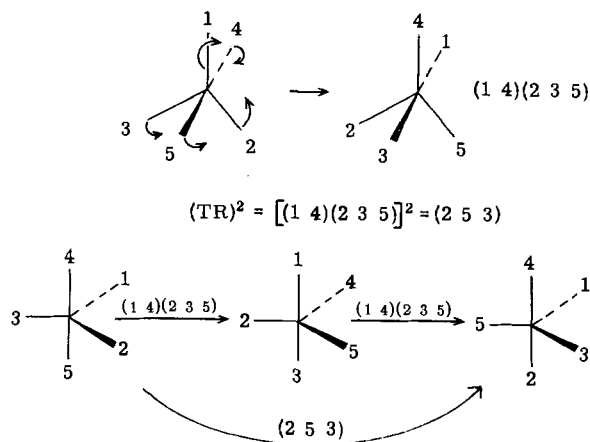
Reaktion 2 von (I)



$\mathfrak{M}6$ beschreibt die sogenannte *Berry-Pseudorotation* (BPR)^[3]. Die Unterklasse K_{4a} enthält nur cyclische Permutationen mit vier Elementen, wobei die Indices der apicalen und äquatorialen Liganden alternieren. Der Cyclus ist elementfremd bezüglich des Fixpunkts. K_{4a} ist eine echte Unterklasse, weil die Permutationen wechselseitig konjugiert sind.

Der durch (I) \rightarrow (3b) (Reaktion 1b; siehe auch Reaktion 3, $\mathfrak{M}7$ sowie Reaktion 7A₁-A₄) veranschaulichte Prozeß stellt einen nicht nur denkbaren, sondern als regulärer Prozeß (s. Abschnitt 4.1) auch physikalisch möglichen

Reaktion 3 von (I)



Mechanismus der Umordnung von TBP dar. Wir nennen diesen Mechanismus „Turnstile-Rotation“ (TR)^[2,4]. Er wurde vermutlich von Muetterties nicht berücksichtigt, weil eine grundsätzliche Verschiedenheit von $\mathfrak{M}2$ oder $\mathfrak{M}3$

in graphischer Darstellung nicht ohne weiteres ersichtlich ist. $\mathfrak{M}2$ und $\mathfrak{M}3$ haben z. B. 180° - bzw. 120° -Barrieren, während $\mathfrak{M}7$ eine 60° -Barriere besitzt.

Der TR-Prozeß wird durch die Permutationen einer Unterklasse der Klasse K_{2+3} wiedergegeben, wobei ein apicaler und ein äquatorialer Ligand im Zweiercyclus der Permutation enthalten sind und die restlichen Liganden zum Dreiercyclus gehören.

Wie man unmittelbar erkennt, entspricht die Folge von zwei TR-Prozessen ($\mathfrak{M}7$) unter Beibehaltung des „Paares“ und des „Tripels“, (TR)², z. B. $[(1\ 4)(2\ 3\ 5)] [(1\ 4)(2\ 3\ 5)] = (2\ 5\ 3)$, im Ergebnis einem Mechanismus $\mathfrak{M}3$ nach *Muetterties*. Der analoge dreifache TR-Prozeß, (TR)³, z. B. $[(1\ 4)(2\ 3\ 5)]^3 = (1\ 4)$, führt zum Resultat des Mechanismus $\mathfrak{M}2$.

Da Moleküle nicht in einer bestimmten räumlichen Anordnung fixiert sind, können Drehungen eines Molekülteils nur als Relativbewegung bezüglich des restlichen Moleküls beschrieben werden. Aus diesem Grunde können die „ditopale“ und „tritopale“ Rotation eines Molekülteils – wie in den Mechanismen $\mathfrak{M}2$ und $\mathfrak{M}3$ – nicht gesondert betrachtet werden, sondern sie entsprechen tatsächlich doppelten und dreifachen TR.

Die Mechanismen $\mathfrak{M}6$ (BPR) und $\mathfrak{M}7$ (TR) geben äquivalente Resultate; beide Prozesse unterscheiden sich aber grundlegend im Verlauf und demgemäß auch in der formalen Beschreibung.

5.3. BPR-Mechanismus

Aus Elektronenbeugungs-Daten^[19] von PF_5 (8) und analogen Phosphoranen sowie aus IR- und Raman-Spektren^[33] und auch Kernquadrupolresonanz-Daten^[34] ergibt sich, daß für PF_5 und andere pentakoordinierte Moleküle in der TBP-Struktur (1) apicale und äquatoriale Positionen nicht gleichwertig sind; die F—P-Abstände sind deutlich verschieden (s. a. Abschnitt 3.2).

Man findet jedoch für (8) oberhalb -100°C NMR-Äquivalenz aller Fluoratome, was auf einen raschen Austausch schließen läßt^[3, 35].

Berry^[3] deutete den von ihm beobachteten Fluoraustausch an (8) aufgrund eines Mechanismus, den er Pseudorotation^[36] nannte. Er nahm an, daß je zwei apicale und äquatoriale Liganden durch paarweise, synchrone Schwingungsbewegungen umgeordnet werden, während der dritte äquatoriale Ligand („Fixpunkt“) an der Bewegung nicht beteiligt ist und seinen Platz behält (in Reaktion 4 als Fixpunkt F^* gekennzeichnet).

Hierbei schwingen die äquatorialen Liganden F in der mit A bezeichneten Ebene (s. Abb. 1, A-Schwingung) aus der ursprünglichen Lage ($\angle \text{FPF}$: $120^\circ \rightarrow 180^\circ$) auf den Fixpunkt F^* zu und in die neuen Apices, während gleichzeitig die ursprünglich apicalen Liganden F' sich in der B-Ebene vom Fixpunkt weg ($\angle \text{FPF}'$: $180^\circ \rightarrow 120^\circ$) in die neuen äquatorialen Positionen bewegen (B-Schwingung), in einer synchronen konzentrierten Flexionsbewegung.

Im Verlauf der Schwingungen A und B passen sich die Bindungsabstände der neuen TBP an. Im Idealfall hat das

Molekül bei Passieren der Energiebarriere C_{4v} -Symmetrie. Das TBP-Molekül erscheint nach einem BPR-Prozeß als ganzes um 90° um den Fixpunkt gedreht (vgl. Reaktion 4), obwohl weder eine innermolekulare Drehung noch eine Rotation des Gesamtmoleküls stattgefunden haben, was wohl zur Bezeichnung „Pseudorotation“ führte^[3]. Von den Mechanismen $\mathfrak{M}1$ – $\mathfrak{M}7$ verläuft nur der BPR-Prozeß $\mathfrak{M}6$ ohne relative Drehung von Molekülteilen gegeneinander.

Der definitionsgemäße BPR-Prozeß enthält keine innermolekularen Drehbewegungen, da die beteiligten Liganden in jeder seiner Phasen in der A- oder B-Ebene verbleiben.

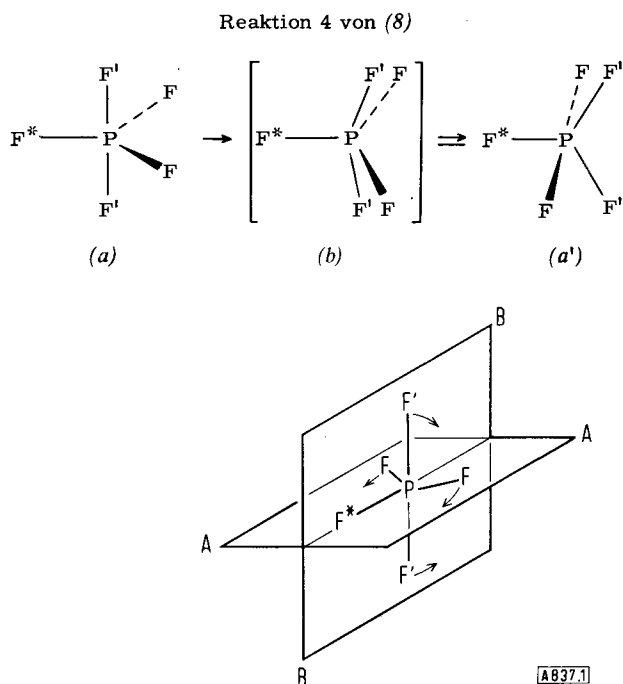


Abb. 1. Teilbewegungen der BPR.

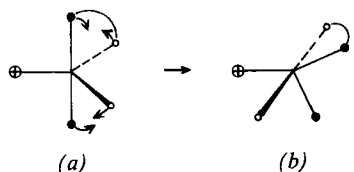
Unter einer innermolekularen Drehung verstehen wir hier eine Drehung eines Ligandensatzes von zwei oder drei Liganden gegen den Rest des Moleküls um eine Achse durch den Schwerpunkt dieses Ligandensatzes und den Schwerpunkt des Restmoleküls unter synchroner Deformation der Bindungswinkel am Zentralatom – d. h., im Gegensatz zu Rotameren-Umwandlungen eine konzentrierte Flexion des TBP-Gerüsts. Zur Beantwortung der Frage, ob ein Bewegungsablauf eine innermolekulare Drehung ist oder nicht, ist es notwendig, den gesamten Prozeß zu analysieren. Vorgänge, die sich ausschließlich aus drehmomentfreien Teilbewegungen, z. B. Schwingungen gemäß A und B (Abb. 1) zusammensetzen, werden nicht als *innere Drehung* angesehen.

Sobald zwei (oder mehr) der Liganden an cyclischen Strukturen beteiligt sind, liegen grundsätzlich andersartige Verhältnisse vor als bei offenkettigen Verbindungen, was bisher übersehen worden ist. Als Beispiel zur Erläuterung dieser Aussage stelle man sich vor, ein cyclisches TBP-Molekül des Typs (21) unterliege der BPR gemäß Reaktion 5.

Die Beteiligung desjenigen Ligandenpaares, das dem Ring angehört, an der BPR-Schwingung entspricht einer Rela-

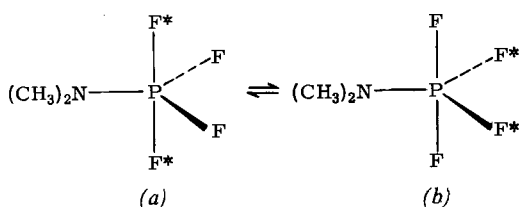
tivdrehung des gesamten Ringes, nicht nur der mit dem Zentralatom verbundenen Ringglieder; diese Drehung wird damit zu einer wesentlichen Komponente der Gesamtbewegung, wodurch die definitionsgemäße BPR Merkmale der TR annimmt.

Reaktion 5 von (21)



Whitesides und Mitchell^[38] trugen durch ein elegantes Experiment entscheidend zum Verständnis der Umordnungsprozesse von Molekülen mit Pentakoordination bei. Sie analysierten die Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums der Verbindung (22).

Reaktion 6 von (22)



Bei niedriger Temperatur ($T \leq -100^\circ\text{C}$) ist die Struktur (22a) „eingefroren“, d. h., die Dimethylaminogruppe und zwei der Fluoratome (F) besetzen äquatoriale Positionen, zwei der P—F-Bindungen sind apical (F*). Im Bereich -100 bis -50°C vertauschen die äquatorialen und apicalen Fluoratome F bzw. F* laut NMR-Signalform-Analyse paarweise und konzertiert nach Reaktion 6 ihre Positionen. F* und F tauschen nicht untereinander aus und sind im ^{19}F -NMR-Spektrum als „unzertrennbare Paare“ unterscheidbar.

Daraus geht hervor, daß keine der bis dahin bekannt gewordenen („non-Berry“) Alternativen $\mathfrak{M}1$ – $\mathfrak{M}5$ zum BPR-Mechanismus für die Umordnung der Fluoratome in (22) verantwortlich sein kann.

Auf der Grundlage des BPR-Mechanismus läßt sich Reaktion 6 so deuten: Da die Dimethylaminogruppe von (22) wegen der vergleichsweise geringeren Elektronegativität nach der Polaritätsregel^[20, 27, 28] (s. a. Tabelle 1 und Abschnitt 3.3.1) keine apicale Position des TBP-Gerüsts besetzen kann, muß sie als Fixpunkt der BPR dienen (s. a. Abschnitt 5.5).

5.4. Berechnete BPR-Modellsituationen

Die Aussagefähigkeit der gebräuchlichen quantenmechanischen Rechenverfahren wäre überfordert, wollte man anhand berechneter Gesamt- oder Bindungsenergie-daten von Modellsystemen entscheiden, welche der mechanistischen Alternativen pentatopaler Umordnungen, BPR oder TR, energetisch vorzuziehen ist.

Es erscheint dennoch interessant, den jeweils angenommenen Reaktionsablauf hinsichtlich seiner Energiebarrieren zu untersuchen.

Obgleich die Absolutwerte der Energien mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, ist der Vergleich von Tendenzen im Hinblick auf einen energetischen Vergleich beider Mechanismen realistisch. Die Tatsache, daß die Energiebarrieren für BPR und TR angemessen niedrig sind und innerhalb von 5–10 kcal/mol übereinstimmen (vgl. Tabellen 13, 14, 15) zeigt, daß keiner der Mechanismen aus quantenmechanischen Gründen auszuschließen ist. Darüber hinaus führen errechnete BE-Daten maßgebender Spezies der untersuchten Prozesse zu konkreten Vorstellungen über Reaktionskoordinaten-Diagramme.

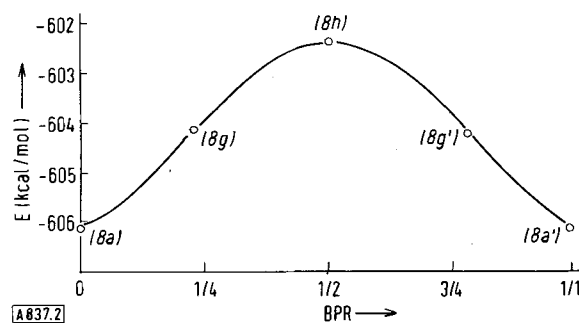
Die in Tabelle 13 enthaltenen absoluten und relativen, auf (8a) bezogenen, mittels CNDO/2 berechneten (s. Abschnitt 3.2) BE-Daten von deformierten PF_5 -Molekülen illustrieren den BPR-Prozeß. Obwohl die BE-Daten kurzlebiger Moleküle keine sichere Basis für die Diskussion von Reaktionsmechanismen bieten, erscheint es uns doch zulässig, den Daten der Tabelle 13 folgendes zu entnehmen:

BPR von (8a) und (8a') (Abb. 2) erfolgt durch synchrone Schwingung der apicalen und äquatorialen Ligandenpaare, annähernd unter Durchlaufen der Situationen (8g), (8h) und (8g').

Tabelle 13. BE-Daten von BPR-Modellsituationen von PF_5 (8).

(8)	F—P—F	Winkeldeformation ($^\circ$)	Absolute BE (kcal/mol)	Relative BE (kcal/mol)
(b)	e—e	120 \rightarrow 90	–596.0	10.1
(c)	e—e	120 \rightarrow 105	–603.9	2.2
(d)	e—e	120 \rightarrow 135	–604.3	1.8
(e)	e—e	120 \rightarrow 180	–579.9	27.2
(f)	a—a	180 \rightarrow 165	–602.1	4.0
(g)	e—e	120 \rightarrow 135	–604.1	2.0
	a—a	180 \rightarrow 165		
(h)	e—e	120 \rightarrow 150	–602.6	3.5
	a—a	180 \rightarrow 150		

Der recht hohe relative BE-Wert von (8e) bedeutet, daß BPR nicht stufenweise ablaufen kann, indem sich zuerst ein diäquatorialer F—P—F-Winkel auf 180° aufweitet

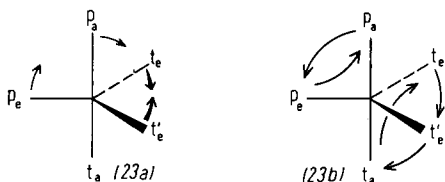


und dann die ursprünglich apicalen Liganden in eine diäquatoriale Placierung einschwingen.

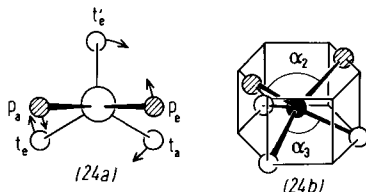
Die apicalen Bindungen von (8a) sind „steifer“ als die äquatorialen.

5.5. TR-Mechanismus

Der TR-Mechanismus ist die einzige Alternative zu BPR, die mit dem Ergebnis des Whitesides-Mitchell-Experiments^[38] und allen anderen bekannten Befunden im Einklang ist. Der TR-Mechanismus gemäß 23 ist charakterisiert durch seinen Bewegungsablauf, der durch die Kombination der Bewegungsmodelle (23a) und (23b) illustriert wird.



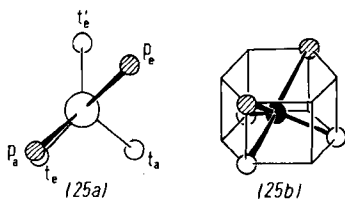
Durch eine Verrückung zweier äquatorialer Liganden (t_e und t'_e in (23a)) wird der ursprüngliche 120° -Bindungswinkel zwischen einem äquatorialen Ligandenpaar auf $\approx 90^\circ$ verringert. Gleichzeitig beginnt ein äquatorial-apicales Ligandenpaar (p_e und p_a in (23a)) sich um eine durch P gehende, zur p_e -P- p_a -Ebene senkrechte Achse um ca. 9° zu drehen. Beiden Bewegungen überlagert sich eine beginnende, relative interne Rotation des Ligandenpaares $p_e + p_a$ bezüglich des Ligandentripels $t_e + t'_e + t_a$ gemäß (23b). Die Kombination dieser drei Bewegungen führt nach einer relativen internen Rotation um $\Delta\varphi = 30^\circ$ zur Barrieren-Situation (24) (30° -TR) des TR-Prozesses



und von dort durch eine weitere 30° -Drehung und Wiederherstellung der TBP-Winkel zu einem neuen Konformer des TBP-Moleküls.

Die Barrierensituation (24) eines TR-Prozesses kann modellmäßig durch (24b) mit einem regulären hexagonalen Prisma als „sterisches Bezugssystem“ veranschaulicht werden.

(24) ist durch eine Gerüstspiegelebene sowie eine angenäherte lokale C_{2v} -Gerüstsymmetrie des Paares und eine angenäherte lokale C_{3v} -Gerüstsymmetrie des Tripels gekennzeichnet. Der TR-Prozeß kann so auch näherungsweise als eine Kombination von Drehungen um lokale C_2 - und C_3 -Achsen mit einer internen Relativdrehung von $60^\circ \left. \begin{matrix} 300^\circ \end{matrix} \right\} = 180 \pm 120^\circ$ angesehen werden.



Die „gestaffelte“ Spezies (24) ist „auf halbem Wege“ zwischen zwei ekliptischen TR-Modellstrukturen (25) (0° -TR), die aus ihr durch eine $\pm 30^\circ$ -Drehung eines Ligandenpaares (●) gegen ein Ligandentripel (○) von (24) erhalten werden.

5.6. Berechnete TR-Modellsituationen

Tabelle 14 enthält BE-Daten für TR-Barrieren-Modelle vom Typ (24) von PF_5 , die mittels CNDO/2 berechnet wurden (vgl. Abschnitte 3.2 und 5.4). Danach wird die niedrigste Barriere für den TR-Prozeß von PF_5 für $\alpha_2 \approx 85^\circ$ und $\alpha_3 \approx 95^\circ$ gefunden. Auffällig ist, daß die Energie von (24) nicht besonders empfindlich gegenüber α_2 und α_3 zu sein scheint.

Tabelle 14. BE-Daten (kcal/mol) von PF_5 (8) in der gestaffelten 30° -TR-Barrierenmodellsituation (24) als Funktion der Paar- und Tripelwinkel α_2 und α_3 .

$\alpha_3 \backslash \alpha_2$	80°	85°	90°	95°
85°		-591.4	-591.3	-589.5
90°	-594.0	-595.5	-595.0	-592.5
95°	-596.0	-597.0	-595.9	-592.8
100°		-594.4	-592.3	-588.1

Die volle Linie in Abbildung 3 stellt einen TR-Prozeß dar, der mit dem Zusammenbiegen eines äquatorialen F—P—F Winkels ((8b)) beginnt; zugleich bilden das verbleibende äquatoriale F und ein apicales F ein Paar, das sich in einer synchronen Bewegung neigt sowie auf einer Paar und Tripel gemeinsamen Achse relativ zum Tripel dreht bis der gestaffelte 30° -TR-Zustand (8l) erreicht ist. Der Übergang von (8l) zu (8a'), ein PF_5 -TBP mit ausgetauschten Paaren von apicalen und äquatorialen F-Liganden, geht analog einer Umkehrung des Prozesses (8a)–(8l) vonstatten.

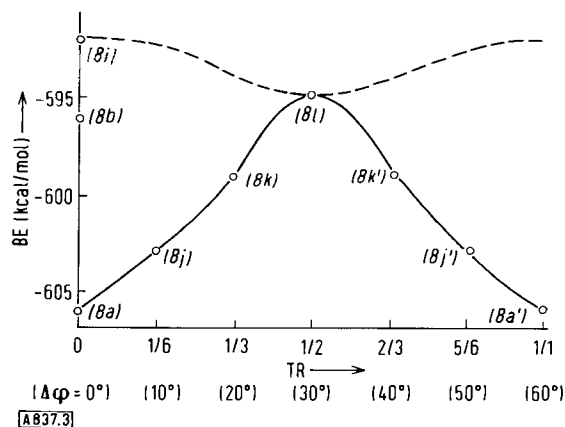


Abb. 3. Reaktionsdiagramm für einen TR-Modellprozeß an PF_5 (8) mit $\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$.

PF_5 ist in einer geometrischen Situation (8m), deren sphärische Koordinaten dem Mittelwert zweier ekliptischer 0° -TR-Spezies entsprechen, energetisch recht begünstigt. Das heißt, es kann energetisch erlaubte Wege geben, auf denen in TR-Spezies ein Liganden-Sprung (z. B., wenn ein Tripel zu einem Paar wird, unter Bildung einer neuen Paar-Tripel-Kombination) möglich ist.

Die Potentialfläche für PF_5 enthält zwischen der BPR-Barriersituation (8h) und der gestaffelten 30° -TR-Situation (8l), die – von der unterschiedlichen Symmetrie abgesehen – sich geometrisch nur durch geringe Ver-rückungen der F-Kerne unterscheiden, keine hohen Ener-giebarrieren, so daß auch hier für PF_5 wechselseitige Übergänge denkbar sind.

Die vorliegenden BE-Daten zeigen, daß für TR-Barrieren-modelle beträchtliche Gebiete der Potentialfläche zur Ver-

5.7. Gemeinsamkeiten und Unterschiede von BPR und TR

5.7.1. Äquivalente BPR und TR

Zu jedem BPR-Prozeß gibt es vier, und nur diese, äquiva-lente TR-Prozesse gemäß Reaktion 7A₁–7A₄. Demzufolge (s. Abschnitt 5.6) haben TR-Prozesse in der Regel höhere Wahrscheinlichkeitsfaktoren als äquivalente BPR-Pro-zeße (vgl. Abschnitt 8).

Tabelle 15. BE-Daten von Modellsituationen, die PF_5 (8) beim TR-Prozeß ($\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$) durchläuft (vgl. Abb. 3).

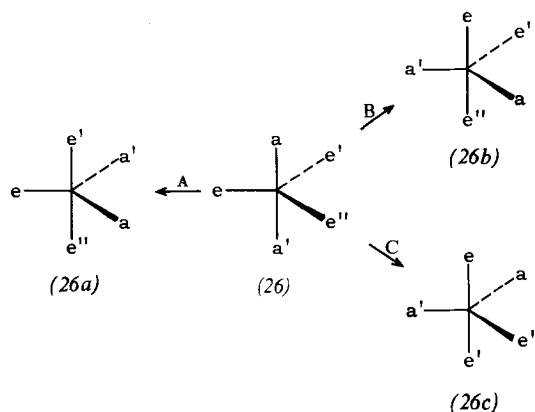
(8)	Winkelkoordinaten der durch die Indices bezeichneten F-Atome ($r_{\text{PF}} \approx 1.73 \text{ \AA}$)					BE (kcal/mol)
	φ_1 θ_1	φ_2 θ_2	φ_3 θ_3	φ_4 θ_4	φ_5 θ_5	
(a), TBP	71° 34' 114° 06'	–71° 34' 114° 06'	180° 35° 16'	0° 54° 44'	180° 125° 16'	–606.1
(i), 0°-TR	60° 125° 16'	–60° 125° 16'	180° 45°	0° 45°	180° 125° 16'	–592.0
(j), 10°-TR	57° 43' 117° 49'	–77° 42' 117° 49'	180° 38° 31'	0° 57° 29'	170° 125° 16'	–603.5
(k), 20°-TR	43° 51' 121° 33'	–83° 51' 121° 33'	180° 41° 45'	0° 48° 15'	160° 125° 16'	–599.1
(l), 30°-TR	30° 125° 16'	–90° 125° 16'	180° 45°	0° 45°	150° 125° 16'	–595.0
(m), „0°–0°-Ligan-densprung“, Typ I	45° 94° 52'	–67° 30' 90°	180° 85° 08'	–135° 4° 52'	180° 175° 08'	–600.3

fügung stehen, die möglicherweise auch die geometrische Situation der BPR-Barriere umfassen können; der TR-Prozeß kann somit über einen „breiten Paß“ der Potential-fläche entropiebegünstigt ablaufen, während die defini-tionsgemäße C_{4v} -Barriersituation des BPR-Mechanismus auf der Potentialfläche auf erheblich „engeren Raum“ eingeschränkt ist.

Die Elektronenverteilung in den Modellen der TR- und BPR-Barriersituationen von PF_5 unterscheidet sich nicht drastisch; der Ladungsunterschied am Phosphor beträgt 0.06%; die P-3d-Beiträge zur Stabilität der Systeme sind insgesamt gleich groß. Die Abweichungen der Elektronen-dichten der einzelnen F-Atome vom Mittelwert des Li-gandensatzes sind für die BPR-Barriersituation um ca. 10% größer. Der „Fixpunkt“-Ligand des BPR-Bar-rierenmodells trägt geringere Ladung als die übrigen vier Liganden, was cum grano salis zu dem Schluß führt, daß unter verschiedenen möglichen BPR-Prozessen der-jenige bevorzugt ist, dessen „Fixpunkt“ der am wenig-sten elektronegative Ligand des Ligandensatzes ist (vgl. (22)). Die Rechnung lehrt auch, daß die BE-Werte von TR-Barrierenmodellen durch kleine Änderungen der Bin-dungswinkel und -längen weniger empfindlich beeinflußt werden als beim BPR-Modell, was mit der höheren Symmetrie des zuletzt genannten zusammenhängen mag. Wir vermuten, daß bei pentakoordinierten P-Verbindun-gen mit verschiedenen Liganden sich Effekte von der in Abschnitt 3.3.2 erwähnten Art bei Verbindungen vom Typ PXY_4 zugunsten des BPR-Mechanismus auswirken und bei Verbindungen vom Typ PX_2Y_3 zugunsten des TR-Mechanismus.

Die BPR-Umlagerung (Reaktion 7A) von (26) mit e als Fixpunkt führt zu (26a) und wird durch die cyclische Per-mutation (a e'' a' e') beschrieben. Das gleiche Resultat (26) → (26a) wird durch jeden der vier TR-Prozesse (Reaktionen 7A₁ bis 7A₄) erreicht, die durch die Permuta-

Reaktion 7 von (26)

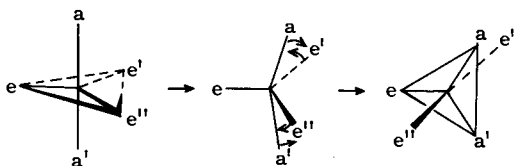


tionen (e e'' a) (a' e'), (e e'' a') (a e'), (e e' a') (a e'') und (e e' a) (a' e'') repräsentiert werden. Entsprechend kann (26) auch durch einen BPR-Prozeß in (26b) oder (26c) umgewan-delt werden; diesen BPR-Prozessen entsprechen ebenfalls je vier TR-Prozesse. Die TR-Prozesse sind dadurch ge-kennzeichnet, daß alle „Tripel“ den Fixpunkt der jeweils zugehörigen BPR enthalten und das Tripel sich so dreht, daß der Fixpunkt immer den anderen ursprünglich äqua-torialen Liganden des Tripels ersetzt.

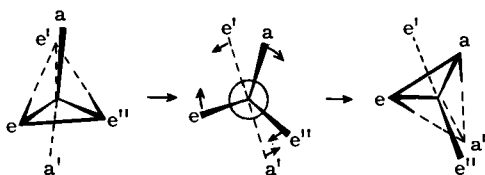
Kombiniert man den durch Reaktion 7A wiedergegebenen BPR-Prozeß jeweils mit einer geeignet gewählten Drehung des gesamten Moleküls, so resultieren Bewegungsabläufe, welche den TR-Prozessen der Reaktionen 7A₁ bis 7A₄ ähnlich sind, jedoch nur ähnlich, aber nicht gleich.

Obwohl BPR- und TR-Prozesse zum gleichen Resultat führen, unterscheiden sie sich in vieler Hinsicht. Ein besonders wichtiger Unterschied besteht darin, daß der BPR-Prozeß *keine interne Relativdrehung um eine Achse* durch

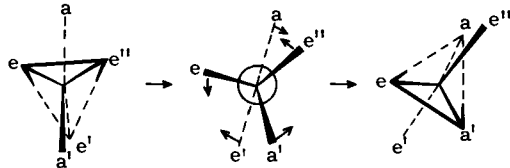
Reaktion 7A (a e'' a' e')



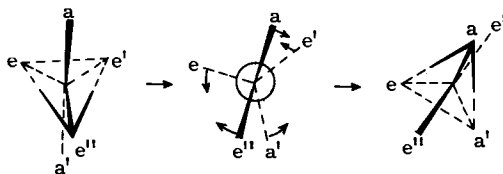
Reaktion 7A₁ (e e'' a)(a' e')



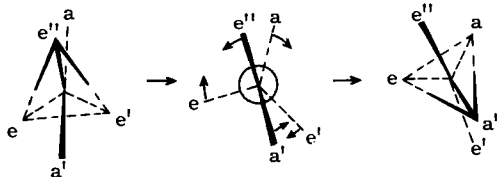
Reaktion 7A₂ (e e'' a')(a e')



Reaktion 7A₃ (e e' a')(a e'')



Reaktion 7A₄ (e e' a)(a' e'')



das Zentralatom als Bewegungskomponente enthält, während der TR-Prozeß eine interne Rotation darstellt. Die Bewegungsabläufe beider Mechanismen sind hinsichtlich der Geometrie, der lokalen Symmetrien und der potentiellen Energie der durchlaufenen Situationen verschieden (s. Abschnitt 5.7.3.2).

Den BPR- und den TR-Mechanismen ist gemeinsam, daß sie unter den denkbaren mechanistischen Alternativen $\mathfrak{M}1$ bis $\mathfrak{M}7$ diejenigen Prozesse sind, die im Idealfall unter Drehmomenterhaltung verlaufen können, ohne die reagierenden Moleküle zu zwingen, mit ihrer Umgebung Dreh-

moment auszutauschen. Der definitionsgemäße BPR-Prozeß^[3] läuft ohne Drehmomentänderung ab, weil keine Drehbewegung stattfindet, der TR-Prozeß kann unter Drehmomenterhaltung ablaufen, wenn das Paar und das Tripel sich mit lokalen Drehmomenten gleichen Betrags, aber entgegengesetzten Vorzeichens (gegenläufig) drehen.

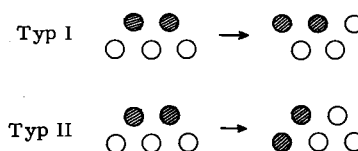
Die wechselseitige Umwandlung von TBP-Molekülen ist in manchen Fällen (z. B. Reaktion 7) durch einen einzigen BPR- oder TR-Schritt möglich, während in anderen Fällen Folgen von mehreren BPR- oder TR-Schritten gemäß der obengenannten Definition erforderlich sind (s. Graphen 1–4). Die Analyse solcher Folgen zeigt einen weiteren wesentlichen Unterschied zwischen BPR und TR auf:

Wiederholt man eine BPR einer TBP unter Beibehaltung des Fixpunkts, so führt dieser Prozeß, $(\text{BPR})^2 = E$, zurück zum ursprünglichen Isomer, während erst die fünffache Wiederholung des TR-Prozesses unter Beibehaltung von Paar und Tripel, $(\text{TR})^6 = E$, das Ausgangsmolekül wiederherstellt.

Folgen von BPR leisten nur dann mehr als eine einzelne BPR, wenn bei jedem Schritt der Folge der Fixpunkt wechselt. Im Falle von TR können „leistungsfähige“ Sequenzen von Einzelschritten Teilfolgen von TR-Prozessen enthalten, bei denen von TBP zu TBP die Paar-Tripel-Kombination beibehalten wird oder auch wechselt.

Eine Folge von TR, bei der Paar und Tripel erhalten bleiben, kann Schritt für Schritt ablaufen (jeweils eine einfache TR zwischen den TBP); es ist aber auch denkbar, daß das Ergebnis solcher wiederholter TR ohne Wechsel (der Liganden, die als Paar oder Tripel fungieren; z. B. $(\text{TR})^2 = \mathfrak{M}3$ oder $(\text{TR})^3 = \mathfrak{M}2$) via 0°-TR unter „Überspringen“ dazwischenliegender TBP erreicht wird.

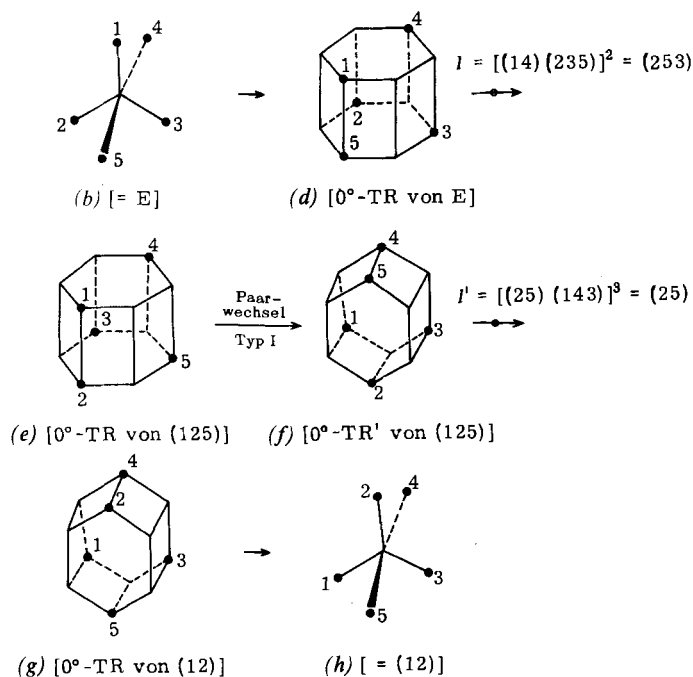
Ferner ist denkbar, daß ein Wechsel der Paar-Tripel-Kombination (s. a. unten) nicht nur auf den TBP-Stufen möglich ist, sondern auch bei TR-Zwischenzuständen wie (24) oder (25) stattfinden kann; d. h., es kann energetisch und wahrscheinlichkeitmäßig günstige Wege geben, auf denen eine TR-Spezies mit einem ganz bestimmten Paar und Tripel „überspringt“ in eine andere Paar-Tripel-Kombination. Man kann sich zwei Typen von Ligandensprüngen vorstellen,



die zwischen verschiedenen Arten von TR-Spezies möglich erscheinen (z. B.: (0°-TR)–(0°-TR), ..., (30°-TR)–(30°-TR)). Reaktion 8 illustriert modellhaft einen denkbaren einstufigen Inversionsweg für TBP-Moleküle mit einem Ligandensprung vom Typ I, wobei Ligand 3 aus dem Tripel von (1e) sich mit Paar (1–4) vereinigt und das neue Tripel (1–4–3) von (1f) bildet.

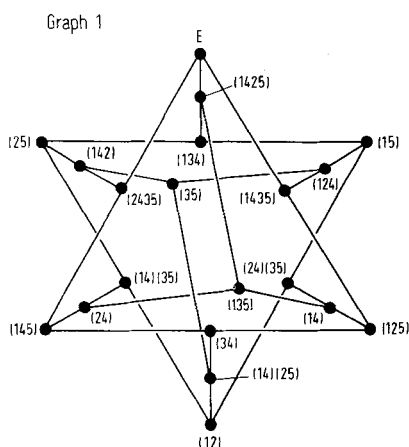
Sind die Barrieren für Ligandensprünge hinreichend niedrig, so werden alle Liganden des pentakoordinierten Systems direkt permutierbar und die volle dynamische Symmetrie des TBP-Gerüsts wird in einem einzigen Schritt realisierbar.

Reaktion 8 von (1)



5.7.2. Folgen von BPR- und TR-Prozessen und ihre Graphen

Da es zu jedem BPR-Prozeß vier äquivalente TR-Prozesse gibt, gelten die für BPR-Prozesse angegebenen Graphen^[5d, 14, 15, 39, 40] und entsprechende Matrizen-Darstellungen^[40] ebenso für TR-Prozesse; hierbei entspricht eine Verknüpfung, die einen BPR-Schritt wiedergibt, jeweils vier TR-Prozessen (s. Graphen 1–16, für den Vergleich mit Graphen anderer Autoren auch Tabelle 1).

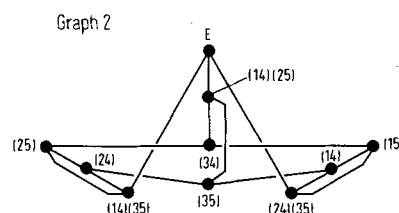


Graph 1: Die Punkte entsprechen den durch die zugehörigen Deskriptoren^[1] gekennzeichneten Permutationsisomeren mit fünf verschiedenen Liganden an einem TBP-Gerüst (s. Tabelle 1), und die Verbindungslinien entsprechen einem BPR- oder vier TR-Prozessen (vgl. Graph 6). Antipodenpaare sind durch jeweils gegenüberliegende (inversionssymmetrisch angeordnete) Punkte gekennzeichnet, z. B. E und (12). Dieser Graph entspricht dem von Ramirez und Lauterbur^[14] angegebenen.

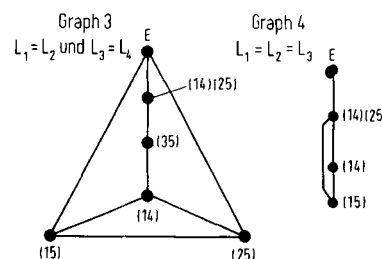
Es ist zu bemerken, daß als Konsequenz der algebraischen Eigenschaften der Isomerisierer^[1] die in Graph 1 enthal-

tenen Permutationsisomere Deskriptoren der alternierenden Klasse K_{4a} (s. Abschnitte 5.1 und 5.2) haben, wenn sie durch einen einfachen TR- oder BPR-Mechanismus aus M_0 (mit Deskriptor E) erhalten werden. Die durch $(TR)^2$ bzw. $(TR)^3$ aus M_0 ($\equiv E$) hervorgehenden Permutationsisomere haben Deskriptoren der Klasse K_3 (zwei äquatoriale Symbole, ein apicales; mit der scheinbaren Ausnahme $(145) = (152)$) bzw. K_2 (ein äquatoriales, ein apicales Symbol). Die Isomere mit Deskriptoren der Klasse K_{2+2} werden aus M_0 durch zwei $(TR)^3$ -Prozesse mit elementfremden Paaren erzeugt.

Der Deskriptor (12) des Antipoden von M_0 gehört zur Klasse K_2 (mit zwei äquatorialen oder zwei apicalen Symbolen) und entspricht stets dem fünffachen Produkt von TR- oder BPR-Isomerisierern, wobei im Falle des TR-Mechanismus mindestens zwei der Paare elementfremd sein müssen (s. a. Abschnitt 5.7.3). Für die Inversion der Konfiguration eines TBP-Moleküls mit fünf verschiedenen Liganden ist jeweils eine ganz bestimmte Folge von fünf BPR-Prozessen mit fünf verschiedenen Fixpunkten notwendig (s. Graph 1). Aus der Äquivalenz von BPR-Prozessen mit Quartetten von TR-Prozessen (vgl. Abschnitt 5.7.1) folgt, daß eine Konfigurationsumkehr durch TR wie beim BPR-Mechanismus eine Folge von fünf Einzelprozessen erfordert, daß es aber für jede Inversion insgesamt $4^5 = 1024$ verschiedene TR-Reaktionswege gibt (vgl. Wahrscheinlichkeitsfaktor; Abschnitt 5.7.1), darunter solche, die aus einer Folge von einem dreifachen und einem doppelten TR-Prozeß mit nur einem Paarwechsel nach der $(TR)^3$ -Stufe bestehen, z. B. $[(25)(143)]^3 [(14)(235)]^2$.

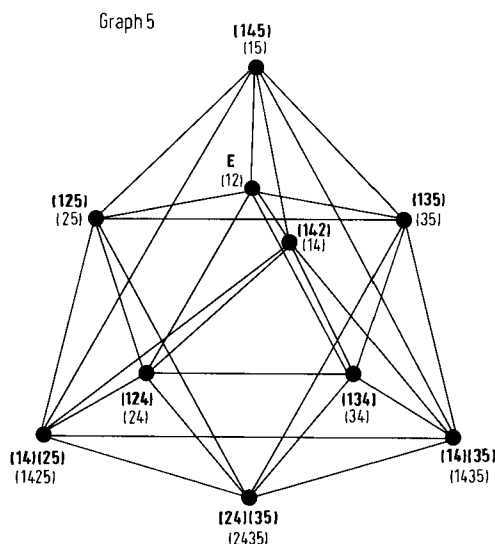


Graph 2: Die Liganden L_1 und L_2 sind äquivalent! Achirale Moleküle sind in Graph 2 und 3 durch Punkte auf der Spiegellinie wiedergegeben und Antipodenpaare durch Punkte, die spiegelsymmetrisch zu dieser Linie sind.



Graph 5: Dieser Graph entspricht der wechselseitigen Umwandlung der Permutationsisomeren von (1) durch $(TR)^2$ -Prozesse (Reaktion 2: 9R3).

Die Permutationsisomere von (1) sind in zwei Klassen eingeteilt, die durch die fettgedruckten und nicht fettgedruckten Deskriptoren gekennzeichnet sind. Die die Prozesse symbolisierenden Linien verbinden jeweils nur Spe-



zies der gleichen Klasse, d. h., Konfigurationsumkehr ist nicht möglich^[5]. Faßt man die wechselseitige Umwandelbarkeit durch den (TR)²-Mechanismus als eine Äquivalenzrelation auf, so sind die Permutationsisomere einer Klasse bezüglich des (TR)²-Mechanismus homochiral zueinander (sind Konformere einer klassischen Spezies, falls nur der (TR)²-Prozeß der Gerüstflexibilität (s. Abschnitt 4.2) entspricht) und heterochiral zu den Elementen (Konformationen) der anderen Klasse (Antipoden-Spezies).

5.7.3. Gemeinsame Merkmale und wesentliche Unterschiede der BPR- und TR-Mechanismen

5.7.3.1. Gemeinsame Merkmale

1. Beide Prozesse entsprechen regulären Umordnungen pentakoordinierter Moleküle mit TBP-Gerüst.
2. Zu jeder BPR gibt es hinsichtlich des Ergebnisses äquivalente TR. Durch beide Prozesse werden äquatoriale und apicale Liganden paarweise vertauscht.
3. Im Idealfall können beide Prozesse unter Drehmoment-erhaltung ablaufen.
4. Beide Prozesse sind für TBP-Moleküle, was die Energiebarrieren betrifft (s. unten), erlaubt.

5.7.3.2. Unterschiede

1. BPR und TR entsprechen verschiedenen Partitionen des Ligandensatzes (1 + 4 bzw. 2 + 3) und werden so durch verschiedene Klassen von Permutationen der symmetrischen Gruppe S_5 repräsentiert.
2. Für jede BPR gibt es hinsichtlich des Ergebnisses vier verschiedene äquivalente TR; jeder TR-Prozeß entspricht der Kombination einer BPR und einer Drehung des Moleküls um 120°. Für jede Folge von n BPR-Prozessen gibt es 4^n äquivalente TR-Folgen.
3. $(BPR)^2 = E$, hingegen $(TR)^6 = E$ (bei Beibehaltung des Fixpunktes bzw. der Paar-Tripel-Kombination).
4. Im Gegensatz zur BPR nehmen bei TR alle Liganden an der Bewegung teil, die zur Umordnung führt.
5. Im Gegensatz zur BPR stellt TR eine innermolekulare Relativdrehung dar.

6. Beide Prozesse unterscheiden sich hinsichtlich des Bewegungsablaufs und der Barrierensituation (BPR: C_{4v} -Gerüstsymmetrie; TR: angenäherte lokale C_{2v} - und C_{3v} -Gerüstsymmetrien).

7. Die Bewegungsabläufe und Energiebarrieren hängen in unterschiedlicher Weise von der Art und Verteilung des Ligandensatzes der TBP ab. TBP, die apical-äquatoriale Ringe enthalten, ordnen sich durch TR um.

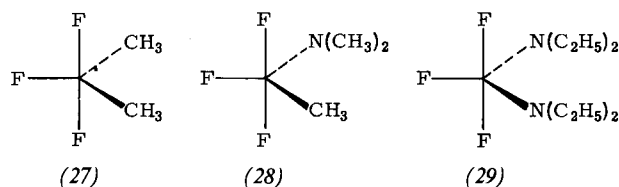
8. Folgen von TR können unter Überspringen von TBP-Zusätzen stattfinden.

9. TR und Folgen von TR haben höhere Wahrscheinlichkeitsfaktoren als äquivalente BPR und Folgen von BPR (s. Abschnitt 5.7.1).

6. Diskussion der NMR-Spektren von Phosphoran-derivaten und verwandten Verbindungen

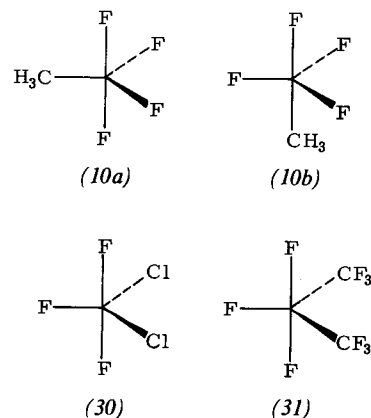
6.1. Acyclische Systeme

Bis 100°C weisen die ¹⁹F-NMR-Spektren von (27)^[35], (28)^[28] und (29)^[41] zwei unterscheidbare Arten von Fluoratomen im Verhältnis 2:1 aus. Daraus geht hervor, daß keine Umordnung der Moleküle unter F-Austausch zwischen apicalen und äquatorialen Positionen – weder durch reguläre noch durch irreguläre Prozesse – stattfindet. Die Umordnung durch BPR oder TR unterbleibt in diesen Fällen, weil jeder denkbare BPR- oder TR-Prozeß hier zu energiereichen Spezies mit apicalen Methyl- oder Dialkylaminogruppen führt. Nach CNDO/2-Rechnungen ist beispielsweise (10b) (Tabelle 2) um 39 kcal/mol ener-



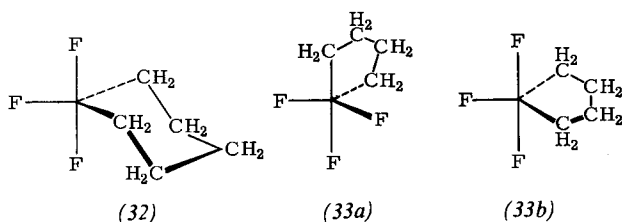
giereicher als (10a). Ein F-Austausch in (27)–(29) durch (TR)² unterbleibt vermutlich, weil energiereiche 0°-TR-Spezies durchlaufen werden müßten (s. Abschnitt 5.6 und Tabelle 15).

Oberhalb 25°C zeigen (30)^[35] und (31)^[35] (sowie (8), (10) und (22))



nur ein einziges ^{19}F -NMR-Signal, was auf einen raschen Austausch der Fluoratome schließen läßt. Man kann annehmen, daß der F-Austausch auf einen regulären Prozeß zurückgeht, denn bei (27)–(29) wird auch kein F-Austausch durch irreguläre Prozesse beobachtet. Die Umordnung von (30) und (31) durch reguläre Prozesse ist nach einem BPR-, TR- oder auch multiplen TR-Mechanismus möglich.

Bei (10) und (22) verläuft der F-Austausch durch BPR oder TR so, daß eine energiereiche TBP-Spezies mit einer apicalen Methyl- bzw. Dimethylaminogruppe vermieden wird, d. h., im Falle des BPR-Mechanismus fungiert die Methyl- bzw. Dialkylaminogruppe als Fixpunkt und im Falle des TR-Mechanismus sind nur Prozesse erlaubt, bei denen das Paar aus einem apicalen und einem äquatorialen Fluoratom besteht und das Tripel sich so dreht, daß die organische Gruppe sich von einer äquatorialen Position in eine andere begibt. Dies ist in Einklang mit dem Whitesides-Mitchell-Experiment (s. Abschnitt 5.3).



6.2. Cyclische Systeme

Die cyclischen Phosphoranderivate (32)^[35] und (33)^[35] unterscheiden sich darin grundlegend, daß in (32) der sechsgliedrige Ring in Übereinstimmung mit der Polaritätsregel diäquatorial gebunden ist; die Ringspannung^[9] steht dieser Anordnung nicht entgegen. Bei (33) jedoch ist der Ring aus Spannungsgründen entgegen der Polaritätsregel apical-äquatorial gebunden; hier ist die Aufweitung eines endocyclischen Bindungswinkels auf 120° oder die Kompression eines diäquatorialen C—P—C-Winkels auf 108° mit erheblichem Energieaufwand verbunden, während die „Briefumschlagform“ des fünfgliedrigen Ringes einen C—P—C-Winkel von 90° nahezu spannungsfrei aufnehmen kann (vgl. Tabelle 2, (18)).

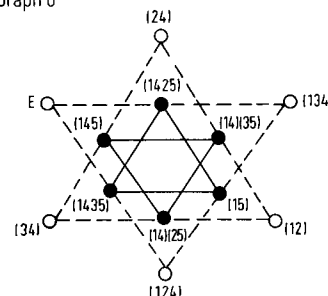
Die experimentelle Beobachtung, daß (33) im Gegensatz zu (32) F-Austausch zeigt, stützt diese Argumentation. Der F-Austausch von (33) nach dem BPR-Mechanismus mit einem äquatorialen F-Atom als Fixpunkt oder nach dem TR-Mechanismus mit dem Ring als Paar führt nicht zu energiereicheren TBP-Spezies wie z. B. (33b). Analoges ist für (32) nicht möglich.

NMR-Studien an (34) (Reaktion 9) ergeben^[42], daß zwar Permutationsisomerisierungen stattfinden, jedoch ohne Konfigurationsinversion am Phosphoratom, d.h., es kommt zu keiner wechselseitigen Umwandlung der Spezies der Klasse (34) **A** und der Klasse (34) **B**. Die Isomere E, (1 2 4) und (1 3 4) der Klasse (34) **A** und ihre Epimere (1 2), (2 4) und (3 4) der Klasse (34) **B** haben apicale P—C-Bindungen und sind somit energetisch benachteiligt. Deutet man die Beobachtungen anhand des (TR)²-Mechanismus

mus, so ist es möglich, diese energiereichen Permutationsisomere zu umgehen (s. Graph 6 und auch Graph 1).

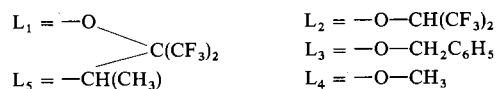
In den Graphen 6–16 werden die energetisch günstigen Moleküle durch ● angegeben, energetisch ungünstige

Graph 6

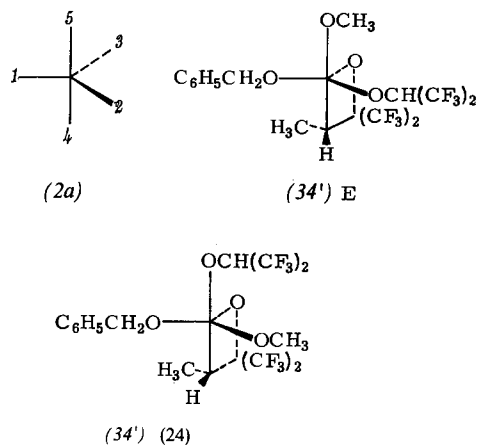


Moleküle (z. B. Oxyphosphoranderivate mit apicalen P—C-Bindungen oder diäquatorialen 5-Ringen; vgl. Tabelle 2, (16)–(18)) durch O. Gestrichelte Linien --- entsprechen TR-Prozessen (oder auch äquivalenten BPR-Prozessen), ausgezogene Linien — (TR)²-Prozessen; (TR)³-Prozesse werden durch - · - · - bezeichnet.

Auf den ersten Blick erscheint es vorteilhaft, die Formeln von Phosphorderivaten (1) mit dem TBP-Gerüst (2) und dem nach der Sequenzregel^[13] bezifferten Ligandensatz L_1, \dots, L_5 so wiederzugeben, daß der Ligandensatz in der durch den Deskriptor^[1] angegebenen Weise an das in Standardorientierung (2) gezeichnete Gerüst placiert wird. Beispielsweise erhält man so für das Bezugsisomer (34) E von (34) mit dem sequentiell numerierten Ligandensatz



und dem Gerüst (2) durch Verbinden des Liganden L_1 mit dem Gerüstplatz 1, des Liganden L_2 mit dem Gerüstplatz 2 usw. die Formel (34') E und bei Vertauschung der Liganden L_2 und L_4 die Formel (34') (24). Diese Formeln erweisen sich als ungünstig zu zeichnen.



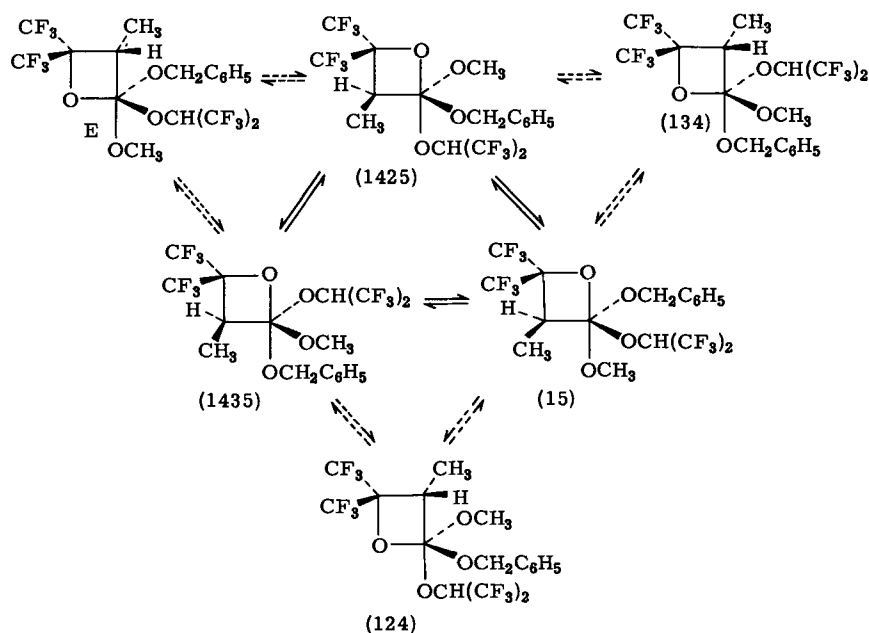
Die äquivalenten, aber übersichtlicheren Formeln (34) E und (24) (Reaktion 9) werden aus (34') E und (24) erhalten, indem man diese um die durch den Gerüstplatz 2 und das Zentralatom gehende C₂-Achse des Gerüsts (2) um 180°

dreht oder den Ligandensatz an das aus (2) durch die Gerüstplatzpermutation (13)(45) erhältliche Gerüst (2a) anbringt. Auch in nachfolgenden analogen Fällen haben wir nicht die direkt aus den Deskriptoren und (2) folgenden Projektionsformeln verwendet, wenn diese zeichnerisch ungünstig sind, sondern unter den gleichwertigen die jeweils übersichtlichste Formel vorgezogen.

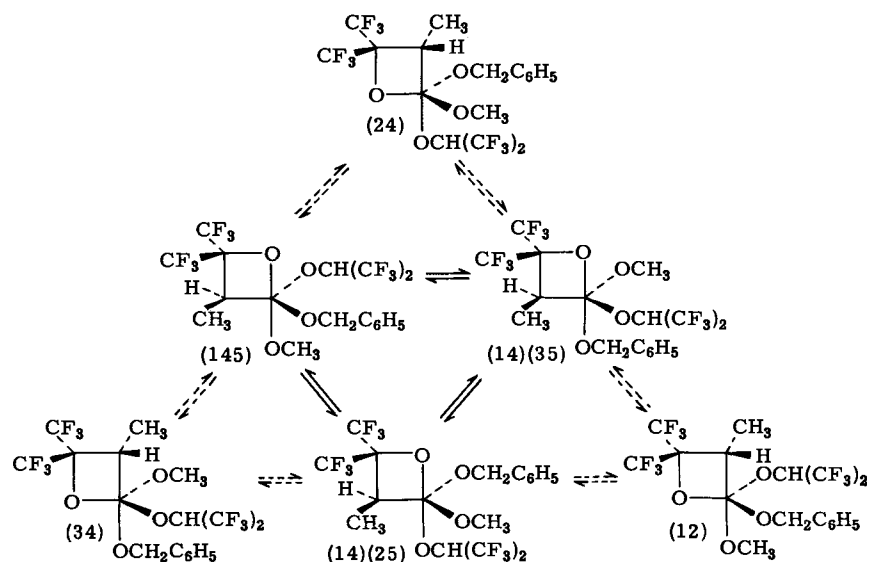
konzentration noch als Zwischenstufen von Umordnungsprozessen infrage. Weiterhin sind (5) E, (1 5), (2 4) und (3 4) gemäß der Polaritätsregel energetisch benachteiligt.

Als stabile, in meßbarer Konzentration beobachtbare Isomere von (5) kann man somit nur (1 4) (2 5) und (1 4) (3 5) erwarten.

Reaktion 9A von (34) A

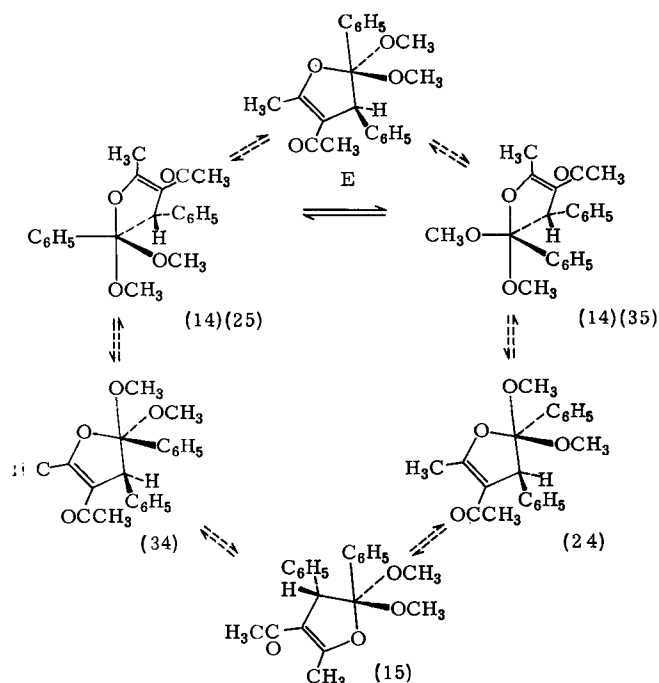


Reaktion 9B von (34) B



Unter den Permutationsisomeren von (5) ^[5a-b, 43] ($L_2 = L_3 = \text{OCH}_3$, Ring: $L_1 + L_5$) ist (5) (14) verboten, weil eine diapicale Placierung eines fünfgliedrigen Ringes an einem TBP-Gerüst aus Spannungsgründen unmöglich ist. Aufgrund der im folgenden diskutierten experimentellen Daten (s.a. (18), Tabelle 2, eine Modellverbindung für (5)) kommen auch Permutationsisomere mit diäquatorial angeordnetem Ring – (5) (25), (35) und (24) (35) – weder als Gleichgewichtsteilnehmer mit meßbarer Gleichgewichts-

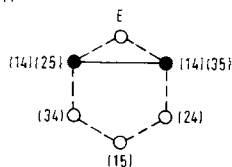
Aus NMR-Daten geht hervor, daß (5) bei -20°C als Gemisch der Diastereomeren (5) (1 4) (2 5) und (5) (1 4) (3 5) ungefähr im Verhältnis 1:2 vorliegt (Signale von 4 $\text{O}-\text{CH}_3$, 2 benzylständigen Protonen, 2 $\text{C}-\text{CH}_3$ und 2 ^{31}P). Oberhalb 70°C ist die wechselseitige Umwandlung von (1 4) (2 5) und (1 4) (3 5) so rasch, daß ihre Unterscheidung im NMR-Spektrum nicht mehr möglich ist (2 $\text{O}-\text{CH}_3$, 1 benzylständiges Proton, 1 $\text{C}-\text{CH}_3$ und 1 ^{31}P); die Methoxygruppen werden allerdings *nicht völlig* gleichwertig.



Die wechselseitige Umwandlung von (5) (14) (25) und (14) (35) wird unterhalb 100°C durch einen regulären Prozeß bewirkt, da hierbei noch kein Austausch von C-Methylgruppen stattfindet. Will man die Befunde auf der Grundlage des BPR- oder des im Ergebnis äquivalenten TR-Mechanismus deuten, so ist man gezwungen, (5) E mit zwei apicalen P—C-Bindungen und/oder (5) (34), (5) (15) sowie (5) (24) mit einer apicalen P—C-Bindung als Zwischenstufen zuzulassen.

Der durch Signalform-Analyse widerlegte vollständige innermolekulare Austausch^[44] der CH₃O-Gruppen bestätigt, daß sämtliche Prozesse, welche über eine Zwischenstufe mit diäquatoralem Ring [(5) (25), (5) (35), (5) (24) (35)] verlaufen, auszuschließen sind (s. Graph 7, vgl. auch Graph 1).

Graph 7



Es sei nochmals hervorgehoben, daß jegliche denkbaren Umwandlungen von (5) (14) (25) in (5) (14) (35) durch einfache TR- oder BPR-Prozesse über (5) E oder (5) (15) verlaufen müssen, in welchen die Methoxygruppen bezüglich des TBP-Gerüsts spiegelungssymmetrisch angeordnet sind (diäquatorial oder diapical). Beide TR-Wege, (14) (25)–(34)–(15)–(24)–(14) (35) und (14) (25)–E–(14) (35), welche nicht über Zwischenstufen mit diäquatorialen Ringen führen, sind interessanterweise dadurch gekennzeichnet, daß auf allen Stufen der Ring die Rolle des Paares spielen kann. Es ist ein besonderer Vorzug der Deutung von Umordnungsprozessen pentakoordinierter Moleküle mittels einfacher oder multipler TR-Prozesse, daß im Falle von Systemen mit einem vier- oder fünfgliedrigen

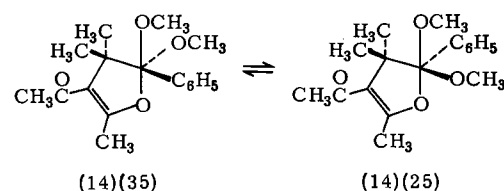
Ring dieser, und nur dieser, die Rolle des Paares zu übernehmen braucht, was auch physikalisch sinnvoll erscheint.

Unter den denkbaren Mechanismen ist der Doppel-TR-Prozeß mit dem Ring als Paar der einzige, der es gestattet, alle experimentellen Daten von (5) ohne Einbeziehen energetisch ungünstiger Zwischenstufen zu deuten (s. Graph 7).

Diesem und folgenden Beispielen ist gemeinsam, daß es sich um Umordnungsprozesse pentakoordinierter Moleküle mit einem vier- oder fünfgliedrigen Ring handelt, die sich allesamt durch einfache oder multiple TR-Prozesse deuten lassen, wobei der Ring stets als Paar fungiert.

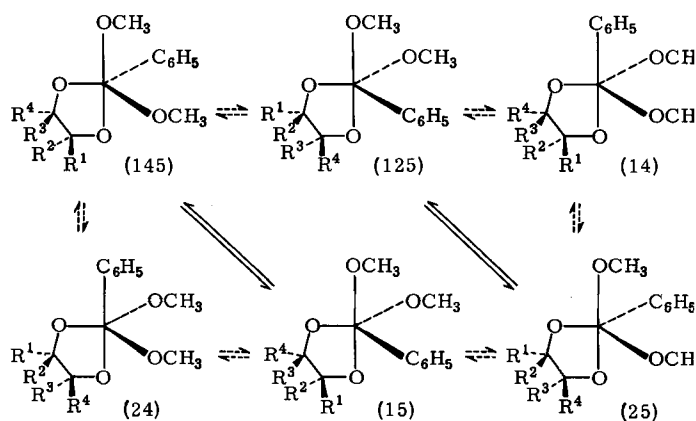
An analogen Systemen – z. B. (35)^[15] – ohne tetraedrisches Chiralitätszentrum

Reaktion 11 von (35)



werden unterhalb –8°C zwei OCH₃-Signale registriert, bei erhöhter Temperatur (62°C) findet man nur noch ein Signal. Abgesehen von der Berücksichtigung des tetraedrischen Chiralitätszentrums in (5) ist die Interpretation hier gleich: den Diastereomerenpaaren von (5) entsprechen Antipodenpaare von (35).

Reaktion 12 von (36)–(38)

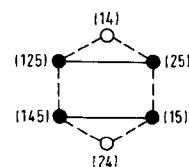


(36): R¹ = R² = CF₃, R³ = COCH₃, R⁴ = CH₃

(37): R¹ = COCH₃, R² = CH₃, R³ = *p*-NO₂-C₆H₄, R⁴ = H

(38): R¹ = CH₃, R² = COCH₃, R³ = *p*-NO₂-C₆H₄, R⁴ = H

Graph 8

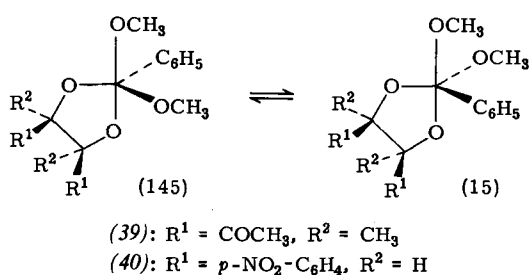


Im Bereich von –90 bis +20°C beobachtet man für das System (36)–(38)^[44] (L₃=L₄=OCH₃, Ring: L₁+L₂) im ¹H-NMR zwei verschiedene Methoxygruppen. Reak-

tion 12 läßt sich wie Reaktion 1 gemäß Graph 8 interpretieren. Bei Reaktion 12 muß lediglich berücksichtigt werden, daß die verschiedenen apical-äquatorialen Placierungen des fünfgliedrigen Ringes sich energetisch nicht nennenswert unterscheiden. Auch hier kann der Ring bei allen TR- und (TR)²-Prozessen die Rolle des Paares übernehmen, wobei Spezies mit diäquatoralem Ring vermieden werden.

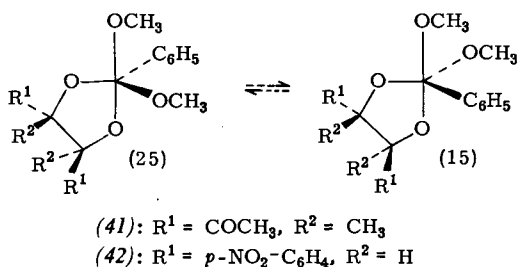
Reaktion 13 entspricht Reaktion 11, mit der Ausnahme, daß der fünfgliedrige Ring einschließlich seines C-gebundenen Ligandensatzes hier eine lokale zweizählige Symmetrieachse besitzt. Das hat zur Folge, daß so gemäß Graph 8 bereits ein einfacher TR-Prozeß eine Inversion des gesamten Moleküls (1 4 5) ⇌ (1 2 5), (1 5) ⇌ (2 5) bewirkt. In Einklang damit findet man im ¹H-NMR (schon oberhalb +20°C) nur ein einziges OCH₃-Signal^[44].

Reaktion 13 von (39) und (40)



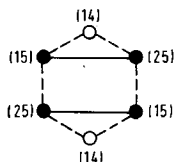
Ersetzt man die lokale C₂-Symmetrie im fünfgliedrigen Ring durch eine lokale Spiegelsymmetrie (vgl. Reaktion 14), so vereinfacht sich Graph 8 wegen der zusätzlichen Gleich-

Reaktion 14 von (41) und (42)



heit der Liganden 1 und 2 in (41) und (42) in der Weise, daß sich die Permutationsisomere (1 2 5) und (1 5) sowie (1 4 5) und (2 5) entsprechen (Graph 9).

Graph 9

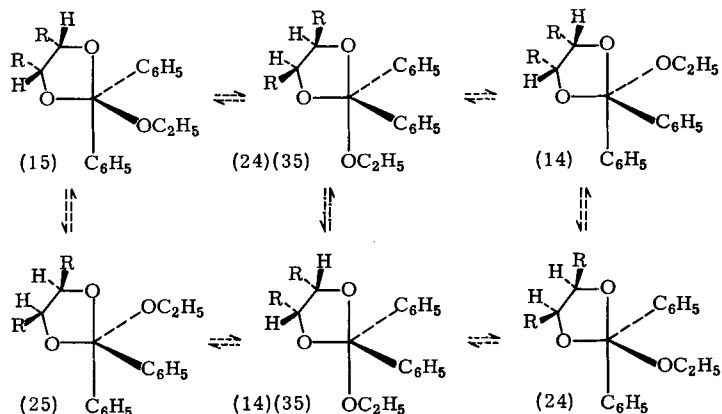


Es ist offensichtlich, daß in diesem Fall TR- und (TR)²-Prozesse zum selben Resultat führen. Da aber die Permutationsisomere (2 5) und (1 5) Diastereomere und nicht Antipoden sind, bleiben die beiden Methoxygruppen unterscheidbar. In Übereinstimmung damit findet man im ¹H-NMR oberhalb +30°C zwei OCH₃-Signale.

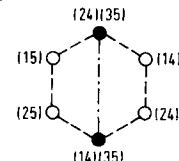
In Reaktion 15 (L₄=L₅=C₆H₅, Ring: L₁+L₂) registriert ¹H-NMR bei -75°C zwei Arten benzylständiger Protonen^[15], was auf eine eingefrorene Struktur des Antipodenpaares (1 4) (3 5) und (2 4) (3 5) hinweist. Mit seiner Inversion geht ein Austausch des apical und des äquatorial benachbarten benzylständigen Protons einher; oberhalb +30°C findet man nur noch ein einziges Signal für die benzylständigen Protonen.

In diesem Fall ist der (TR)³-Mechanismus mit dem Ring als Paar der einzige Mechanismus, der es gestattet, TBP-Spezies mit apicalen P-C-Bindungen zu vermeiden (s. Graph 10).

Reaktion 15 von (43), R = *p*-NO₂-C₆H₄

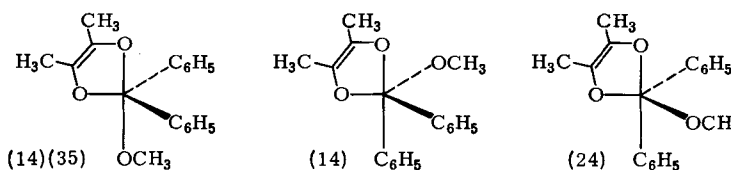


Graph 10

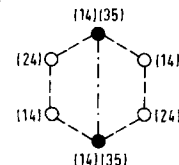


Für (44)^[45] beobachtet man im Bereich von -60 bis +160°C im ¹H-NMR-Spektrum nur ein C-Methyl-Signal. Die Deutung der Reaktion 16 ist analog der von Reaktion 15, Graph 10 kann jedoch wegen der Äquivalenz der Liganden 1 und 2 in (44) durch den einfacheren Graphen 11 ersetzt werden.

Reaktion 16 von (44)

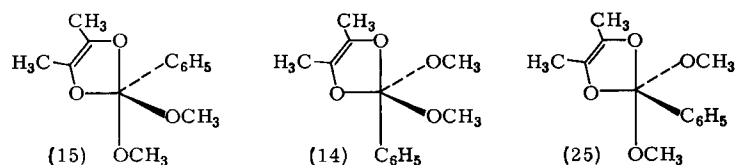


Graph 11



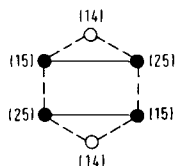
Reaktion 17 unterscheidet sich von Reaktion 16 vornehmlich dadurch, daß bei (45)^[45] die chiralen Spezies (1 5) und (2 5) stabil sind, während bei (44) nur die achirale Spezies (1 4) (3 5) bevorzugt ist.

Reaktion 17 von (45)



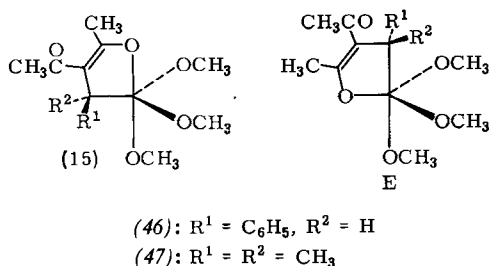
Im ^1H -NMR-Spektrum findet man von -60 bis $+160^\circ\text{C}$ nur je ein *O*-Methyl- und *C*-Methyl-Signal, was gemäß Graph 12 zu deuten ist.

Graph 12



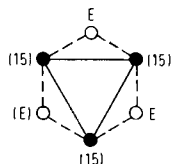
Das Zentralatom von TBP-Molekülen mit drei äquivalenten Liganden kann nicht mehr Chiralitätszentrum sein. Eine der Konsequenzen hiervon ist, daß nun die Reaktionen 18 von (46) und (47) durch den gleichen Graphen (Graph 13) darstellbar sind.

Reaktion 18 von (46) und (47)



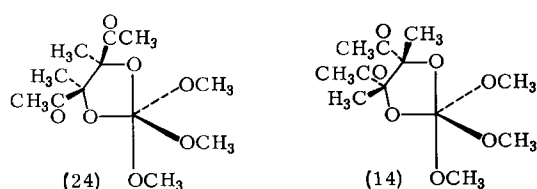
Für die eingefrorene Struktur (46) (15) findet man bei -67°C im ^1H -NMR-Spektrum drei verschiedene, für (47) (15) bei -28°C zwei verschiedene OCH_3 -Signale^[15]. Oberhalb $+25$ bzw. $+57^\circ\text{C}$ erscheint für beide Systeme nur noch ein einziges derartiges Signal.

Graph 13

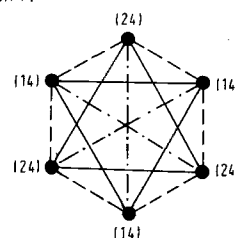


Das System (48)^[46] ($\text{L}_3 = \text{L}_4 = \text{L}_5 = \text{OCH}_3$, Ring: $\text{L}_1 + \text{L}_2$) zeigt bei $+30^\circ\text{C}$ im ^1H -NMR-Spektrum ein *O*-Methyl-, ein *CO*-Methyl- und ein *C*-Methyl-Signal, was einer Umordnung gemäß Graph 14 entspricht.

Reaktion 19 von (48)

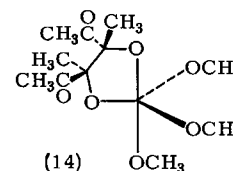


Graph 14

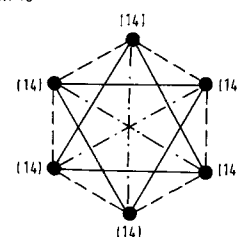


System (49)^[46] unterscheidet sich von (48) darin, daß der *C*-Ligandensatz des Ringes eine lokale Spiegelsymmetrie statt einer C_2 -Symmetrie aufweist. Für (49) wird bei $+30^\circ\text{C}$ im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein einziges *O*-Methyl-, *CO*-Methyl- und *C*-Methyl-Signal beobachtet; der zugehörige Graph 15 unterscheidet sich jedoch von Graph 14 dadurch, daß es hier nur noch einen TBP-bezogenen Deskriptor gibt – es sei denn, man führte bei der Ligandenbezeichnung eine bewußte Unterscheidung äquivalenter Liganden ein.

Reaktion 20 von (49)



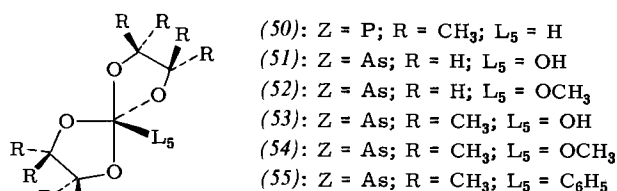
Graph 15



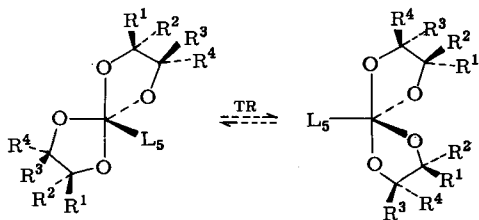
6.3. Spiroide Systeme

Für die Verbindungen (50)^[47] und (51)–(54)^[48] werden je nach Temperaturbereich, der fallweise variiert, zwei Typen von ^1H -NMR-Spektren registriert: Im unteren Bereich findet man zwei $\text{C}-\text{H}$ - sowie zwei $\text{C}-\text{CH}_3$ -Signale, während im oberen Bereich nur noch ein entsprechendes Signal erscheint.

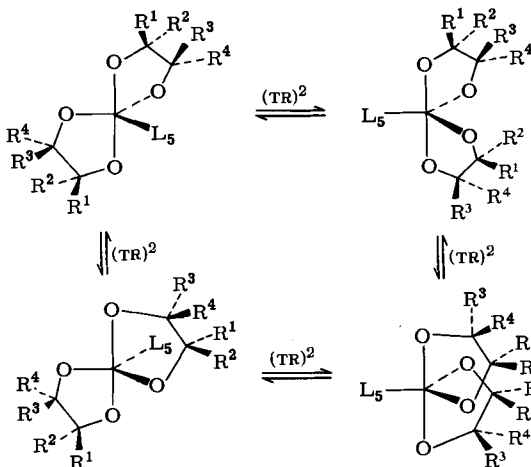
Legt man fest, daß auch hier kein fünfgliedriger Ring diäquatorial placiert werden kann, so ergibt sich für niedrige Temperatur ein TR- und für erhöhte Temperatur ein $(\text{TR})^2$ -Mechanismus (für den es kein BPR-Äquivalent gibt) gemäß Reaktion 21a bzw. 21b, wobei beide Ringe als Paar zu fungieren haben.



Reaktion 21a von (50)–(55)

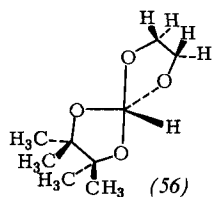


Reaktion 21b von (50)–(54)

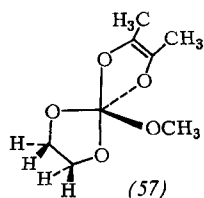


Für (55) beobachtet man allein das ^1H -NMR-Spektrum, das dem unteren Temperaturbereich entspricht. Hieraus ist zu schließen, daß es für den $(\text{TR})^2$ -Mechanismus eine hohe Energiebarriere gibt.

Verbindung (56)^[47] zeigt im ^1H -NMR-Spektrum von -70 bis 0°C zwei verschiedene Methyl-Signale und ein Spektrum vom $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Typ für die Protonen der Methylen-Gruppen. Oberhalb $+37^\circ\text{C}$ findet man nur noch ein einziges Methyl-Signal und auch nur ein Signal für die Methylenprotonen, das einem A_4X -System entspricht. Aus diesen Befunden geht hervor, daß im unteren Temperaturbereich TR-Prozesse stattfinden, wobei beide Ringe Paar sein können. Bei den im oberen Temperaturbereich ablaufenden $(\text{TR})^2$ -Prozessen müssen beide Ringe abwechselnd als Paar fungieren.



Die Verbindung (57)^[49] enthält zwei Ringe, die sich erheblich unterscheiden; insbesondere ist zu bemerken,

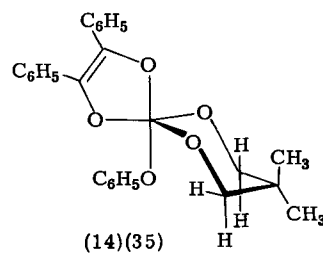
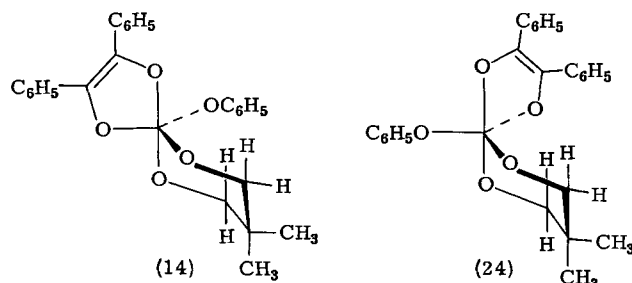


daß der ungesättigte Ring planar ist, der gesättigte Ring hingegen bevorzugt in der „Briefumschlagform“ vorliegt, was sich unter anderem auf die Größe und Spannung der endocyclischen $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ -Winkel auswirkt. Von -60 bis $+110^\circ\text{C}$ zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges C-Methyl-Signal, aber ein kompliziertes System von Signalen für die Methylenprotonen. Nimmt man nun an, daß nur der ungesättigte Ring mit dem größeren $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ -Winkel (s. Tabelle 2) als Paar fungiert, so sind hier TR-, $(\text{TR})^2$ - und $(\text{TR})^3$ -Prozesse hinsichtlich des Ergebnisses gleichwertig und für die Deutung der experimentellen Daten gleichermaßen geeignet, wenn man diäquatoriale fünfgliedrige Ringe nicht zuläßt (s. oben).

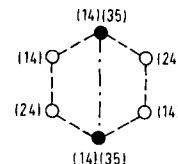
Die Verbindung (58)^[49] zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei $+30^\circ\text{C}$ zwei Signale für die C-Methylprotonen und ein kompliziertes Spektrum für die Methylenprotonen.

Nimmt man an, daß der sechsgliedrige Ring auch apical-äquatorial placiert werden kann, so erklärt der einfache TR-Mechanismus die beobachteten Daten (s. Graph 16). Beschränkt man hingegen die Anordnung des sechsgliedrigen Ringes auf diäquatorial, so ist nur noch der $(\text{TR})^3$ -Prozeß erlaubt.

Reaktion 22 von (58)



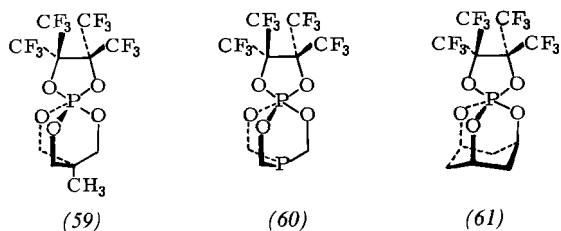
Graph 16



6.4. Polycyclische Systeme und das Experimentum crucis

Für die Verbindungen (59)–(61)^[1,4,50] wurden die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren im Bereich von -60 bis 0°C gemessen, für (60) und (61) auch die ^{19}F -NMR-Spektren von -155 bis 0°C .

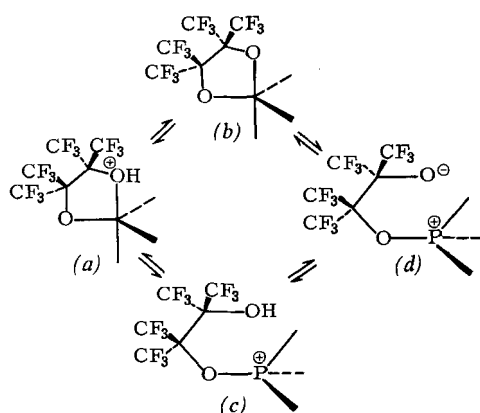
Die ^1H -NMR-Daten von (59)–(61) zeigen völligen Austausch aller Protonen an, die bezüglich der lokalen



C_{3v} -Symmetrie der bicyclischen Systeme jeweils äquivalent sind.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (60) enthält oberhalb -80°C ein einziges scharfes Signal, das sich unterhalb dieser Temperatur zu verbreitern beginnt. Bei ca. -90°C wird Koaleszenz beobachtet, und unterhalb -100°C bildet das ^{19}F -NMR-Signal ein scharfes, kompliziertes Multipllett, das einer eingefrorenen Struktur mit nichtplanarem fünfgliedrigem Ring entspricht. Das scharfe ^{19}F -NMR-Signal von (61) beginnt sich erst bei -120°C zu verbreitern, koalesziert bei -125 bis -130°C , fängt ab -140°C an, Multipllett-Struktur zu zeigen und geht bei -150°C in ein eindeutiges, kompliziertes Multipllett über. Der dramatische Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Spektren von (60) und (61) zeigt, daß die Umordnungsbarriere für (61) erheblich niedriger ist als für (60).

Reaktion 23 von (59)-(61)



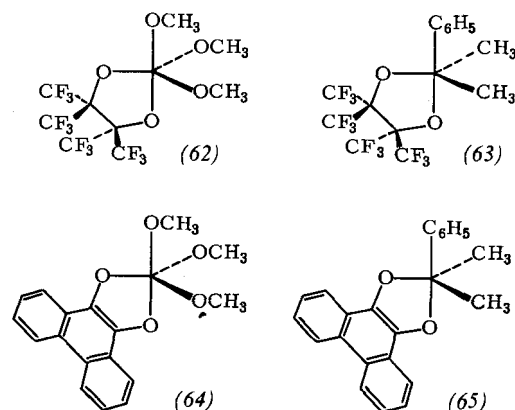
Dies ist jedoch genau das, was auf der Grundlage des TR-Mechanismus zu erwarten ist. Die TBP-Anordnung des P-Bindungssystems in (61) ist nur unter Verzerrung des adamantanoiden Molekülteils möglich, was mit einem gewissen Energieaufwand erkaufte werden muß. Beim Über-

differenz zwischen dem TBP-Grundzustand und der 30° -TR-Barriersituation bei (61), während diese energetische Begünstigung des TR-Prozesses für (60) entfällt, da (60) im Grundzustand weitgehend spannungsfrei ist.

Das einzige Argument, das gegen die Interpretation der vorliegenden Befunde durch einfache und/oder multiple TR-Prozesse vorgebracht werden könnte, wäre die Annahme, daß die Umordnung der Verbindungen (59)-(61) durch irreguläre Prozesse geschieht, über Spezies also, die durch Öffnung des fünfgliedrigen Ringes entstehen (s. Reaktion 23).

Diese Möglichkeit wurde von uns anhand der in Tabelle 16 angegebenen Daten ausgeschlossen, denn daraus geht hervor:

Die chemische Verschiebung von ^{31}P solcher cyclischer Oxyphosphorane, welche sich mit einer offenkettigen dipolaren Struktur mit tetrakoordiniertem Phosphor in raschem Gleichgewicht befinden, erweist sich in starkem Maße als lösungsmittelabhängig (vgl. Tabelle 16, (63) bis (65)). Hingegen ist die chemische Verschiebung von ^{31}P der Verbindung (61) auch gegen drastische Änderung der Lösungsmiteleigenschaften weitgehend unabhängig. Selbst Hexafluorisopropanol, ein Alkohol beachtlicher Acidität, beeinflusst die Lage des ^{31}P -Signals von (61) nicht nennenswert.



Die Hydrolyseneigung von cyclischen Oxyphosphoranen kann als ein Kriterium für die Ringöffnungstendenz angesehen werden. Aus Tabelle 16 ersieht man, daß (61) gegenüber Wasser beträchtlich stabil ist, was die Existenz von Ringöffnungsprodukten in nennenswerter Konzentration ausschließt.

Tabelle 16. Lösungsmittelabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren^[50] einiger Phosphoranderivate (siehe insbesondere ^[51a-b]).

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [a] in wasserfreien Lösungsmitteln			$\delta^{31}\text{P}$ in CDCl_3 + 1 Mol-äquivalent H_2O		
	CDCl_3	DMF [b]	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	CDCl_3 + $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 2:1	nach 30 min	nach 24 h
(61)	+42.4 [c]	+41.2	+44.1 [d]	+42.3	+42.4	+42.0 [c]
(62)	+49.7 [c]	+48.9	+48.3 [d]	+49.4	+49.6	+49.9 [e]
(63)	+10.9	—	-96.8 [d, f]	+9.5	+9.0	-41.8 [g]
(64)	+44.7	—	—	—	—	—
(65)	+1.5	—	-85.3 [d, h]	-28.7	-53.4	-39.6 [d, g]

gang in die 30° -TR-Barriersituation mit lokaler C_{3v} -Symmetrie des adamantanoiden Molekülteils wird dieser Energiebetrag wieder frei und vermindert die Energie-

Somit folgt, daß die bicyclischen Oxyphosphoranderivate (59)-(61) raschen regulären Umordnungsprozessen mit niedrigen Barrieren unterworfen sind. Aus Ringspannungs-

gründen kommt – insbesondere für (61) – der BPR-Prozeß nicht infrage. Die hier experimentell untersuchten Umordnungen sind eindeutig reguläre Prozesse, die nur durch TR- und/oder multiple TR-Prozesse zu deuten sind.

7. Analoge Umordnungsprozesse von Verbindungen mit anderen Zentralatomen als Phosphor

Umordnungsprozesse von Molekülen mit Pentakoordination sind nicht nur auf Verbindungen mit Phosphor als Zentralatom beschränkt, wie das Beispiel der Arsenderivate (51)–(55) zeigt. Analoge Umordnungsprozesse sind für Silicium^[52] und Schwefelverbindungen^[53] diskutiert worden. Auch pentakoordinierte Übergangsmetallverbindungen wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[54], $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ^[55], $\text{CoH}(\text{PR}_3)_4$ ^[56], $\text{IrH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[57], $\text{IrH}(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2$ ^[57] und $\text{IrH}(\text{CO})_2[\text{P}(p\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$ ^[57] ordnen sich analog um.

Weiterhin sind von monozentrischen Molekülen, deren Koordinationszahl von $n=5$ abweicht, reguläre und irreguläre Umordnungsprozesse für $n=3, \dots, 12$ bekannt^[58, 59]. Insbesondere seien hexakoordinierte Verbindungen wie $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PR}_3)_4$ ^[5c, 56c, 60] und $\text{H}_2\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_4$ ^[5c, 60] erwähnt, sowie die Metallocene^[61].

Zur mechanistischen Deutung all dieser Prozesse empfiehlt es sich, die jeweils zuständige symmetrische Permutationsgruppe S_n nach Klassen konjugierter Elemente zu zerlegen, welche den Partitionen der Zahl n entsprechen, und diese Klassen aufgrund der Gerüstsymmetrie zu unterteilen (vgl. Abschnitt 3.2). Auf diese Weise läßt es sich vermeiden, daß physikalisch sinnvolle Mechanismen übersehen werden.

Für Moleküle mit einem hexakoordinierten Gerüst mit O_h -Symmetrie erscheint der seit langem diskutierte^[62a] und auch experimentell belegte^[62b] „Twist-Mechanismus“, ein (3+3)-TR-Prozeß recht plausibel; allerdings ist anzunehmen, daß die 120°-Energiebarrieren höher sind als die 60°-Barrieren vergleichbarer (2+3)-TR-Prozesse. Die (3+3)- und (2+3)-TR-Prozesse stehen zueinander in einem ähnlichen Verhältnis wie die konformationellen Umwandlungen des Äthans und des Äthyl-Carboniumions^[63].

Die Metallocene kann man hinsichtlich des bindenden Orbitalsystems als hexakoordiniert ansehen^[65], man kann sie aber auch – wenn man die C-Atome des Cyclopentadienyl-Systems als Liganden auffaßt – als dekakoordiniert betrachten. Analog sind Arenkomplexe wie Dibenzolchrom^[66] als hexakoordiniert oder dodekakoordiniert anzusehen. In solchen Verbindungen ist jeweils die höhere der beiden Koordinationszahlen für die Barrieren maßgebend. So sind die inneren Rotationen der Metallocene als (5+5)-TR-Prozesse aufzufassen und die analogen Umordnungen von Dibenzolmetall-Komplexen als (6+6)-TR-Prozesse.

8. Schlußbetrachtung

Die Diskussion innermolekularer Umordnungsprozesse erfordert eine klare Unterscheidung von regulären und irregulären Vorgängen, d. h. von Prozessen, die zum einen

unter Erhaltung von Bindungsbeziehungen und Koordinationszahlen verlaufen, bzw. zum anderen unter Lösen und erneutem Knüpfen von Bindungen und unter Durchlaufen von Situationen mit erniedrigten oder erhöhten Koordinationszahlen. Reguläre Prozesse sind an das Vorhandensein flexibler mono- oder polyzentrischer Molekülgerüste gebunden. Die systematische Analyse regulärer Prozesse geht von der Betrachtung starrer Gerüstmodelle und ihrer Symmetrieeigenschaften aus und macht sich zunutze, daß Gerüstflexibilitäten durch Permutationsgruppen beschreibbar sind, ebenso wie die durch Gerüstsymmetrien erster Art gegebenen Gerüstplatzäquivalenzen; das direkte Produkt beider Permutationsgruppen führt zur dynamischen Gerüstsymmetrie. Zur Definition der „isolerbaren“ Isomeren – der klassischen Spezies – von Molekülen mit flexiblen Gerüsten macht man von der dynamischen Gerüstsymmetrie Gebrauch, die zuläßt, daß man von den auf der Grundlage starrer Gerüste definierten Konformeren dieser Isomeren absehen kann. Die Konformere einer klassischen Spezies gehen durch Gerüstflexibilitätsoperationen, d. h. reguläre Prozesse, auseinander hervor, wogegen die klassischen Spezies nur durch irreguläre Prozesse wechselseitig umwandelbar sind.

Dies zeigt, daß die Umordnungsprozesse von Molekülen, die sich unter Verformung von Bindungswinkeln an einem Zentrum – z. B. das Durchschwingen des Ammoniak-Moleküls, die *syn-anti*-Isomerisierungen von Oximen, die Isomerisierungen von Phosphoranen und die inneren Drehungen der Metallocenderivate – grundsätzlich nur wenig von denjenigen konformationellen Umwandlungen unterscheiden, welche an Molekülen mit polyzentrischen Gerüsten durch Drehungen um Bindungen unter Veränderung diedrischer Winkel ablaufen (z. B. Konformationsumwandlungen substituierter Äthane oder Cyclohexane, Pseudorotation von Cyclopentanderivaten). Es ist sinnvoll, sie unter dem Sammelbegriff der wechselseitigen Umwandlungen von Konformeren zusammenzufassen und unter einen einheitlichen Gesichtspunkt theoretisch zu behandeln.

Die formale mechanistische Analyse von Umordnungsprozessen von Molekülen, deren Gerüst n Liganden trägt, entspricht einer Einteilung der symmetrischen Gruppe S_n in ihre Klassen konjugierter Elemente; eine weitere Klassifizierung dieser Klassen geschieht anhand der Gerüstsymmetrie. Es ist aufgrund physikalischer Überlegungen dann meist leicht zu erkennen, welche dieser Unterklassen regulären Prozessen, die durch die Gerüstflexibilität gegeben sind, entsprechen können, und welche der Permutationen nur irreguläre Prozesse darstellen können. Solches systematische Vorgehen hat den Vorteil, daß keine der infrage kommenden mechanistischen Möglichkeiten übersehen wird und daß jeweils die Anzahl der Elemente in einer Klasse Schlüsse auf den Wahrscheinlichkeitsfaktor des zugehörigen Mechanismus erlaubt.

Führt man eine solche Analyse für Moleküle mit pentakoordiniertem TBP-Gerüst durch, so ergibt sich, daß zwei Arten regulärer Prozesse möglich sind: der BPR-Prozeß, ein reiner Schwingungsvorgang, der keinerlei Relativdrehungen von Molekülteilen gegeneinander enthält, und Prozesse, die in erster Linie inneren Drehungen entsprechen, wie der TR-Prozeß und die multiplen TR-Prozesse.

Die vorliegenden experimentellen Daten, vornehmlich aus NMR-Messungen, zeigen, daß der bisher allgemein akzeptierte Standpunkt, sich auf BPR unter Ausschluß aller Alternativen – TR wurde, da bis Juni 1970^[4b] noch nicht bekannt, außer acht gelassen – als Umordnungsmechanismus für pentakordinierte Moleküle zu beschränken, aufgegeben werden muß; es sei denn, man definierte den BPR-Mechanismus neu, und zwar so, daß die Definition den TR-Mechanismus, einschließlich der multiplen TR-Prozesse, umfaßt.

Die Gesamtheit der Befunde, die sich auf der Grundlage von BPR deuten lassen, kann auch durch äquivalente TR erklärt werden; es gibt jedoch auch Ergebnisse, deren Interpretation mittels TR oder multipler TR weniger zusätzliche Hypothesen erfordert als für das Verständnis der Beobachtungen nach der BPR-Vorstellung notwendig sind.

Um sich für eine der mechanistischen Alternativen einer Reaktion zu entscheiden, ist es unerlässlich, nicht nur die Energiebarrieren der einzelnen Prozesse in Betracht zu ziehen, sondern auch den Wahrscheinlichkeitsfaktor. Unsere CNDO/2-Daten zeigen, daß die Energiebarrieren für BPR- und TR-Prozesse nicht genügend verschieden sind, um allgemein und eindeutig den einen oder den anderen Mechanismus auszuschließen; in manchen Fällen (z. B. bei bestimmten acyclischen Phosphorderivaten) scheint der BPR-Prozeß unter den regulären Umordnungsmechanismen energetisch etwas begünstigt zu sein, in anderen Fällen (z. B. bei einem Teil der cyclischen Phosphor-derivate) der TR-Prozeß oder multiple TR-Prozesse. Hinsichtlich des Wahrscheinlichkeitsfaktors sind TR-Prozesse gegenüber dem BPR-Mechanismus stets im Vorteil, in der Regel um den Faktor 4 beim einfachen Prozeß und um den Faktor 4^n bei Folgen von n Einzelschritten. BPR-Prozesse haben gleichsam einen schmalen Reaktionsweg, den das Molekül schwer finden kann, während TR-Prozesse einen breiten Weg bieten.

Die bekannten empirischen Daten legen es im Einklang mit theoretischen Betrachtungen nahe anzunehmen, daß die regulären Umordnungsprozesse cyclischer pentakordinierter Moleküle dem TR- und multiplen TR-Mechanismus folgen, während analoge acyclische Systeme sich sowohl gemäß der BPR- als auch der TR-Konzeption umlagern können. Im Gegensatz zu Reaktionswegen, die ausschließlich über TR- oder BPR-Stufen führen, können Reaktionswege, die multiple TR-Prozesse enthalten, gegebenenfalls prohibitiv energiereiche TBP-Spezies vermeiden.

Im vorliegenden Beitrag haben wir uns weitgehend auf die Diskussion der regulären Umordnungsprozesse stabiler pentakordinierter Phosphorverbindungen beschränkt. Auf die für das Verständnis der gesamten Phosphorchemie – insbesondere der Biochemie der Phosphorverbindungen – wichtigen regulären und irregulären Umordnungsprozesse von Phosphoran-Zwischenstufen werden wir gesondert eingehen.

Wir danken den Herren Professor F. Anet für hilfreiche Diskussionen über NMR-Daten, Professor G. A. Segal für wertvolle Ratschläge bezüglich quantenmechanischer Rechen-

verfahren, Professor O. Schnepf und Dr. C. Kutal für nützliche Hinweise sowie Herrn A. Arora und Frau A. Marquarding für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Eingegangen am 23. Dezember 1970, ergänzt am 4. Januar 1971 [A 837]

- [1] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* 82, 741 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 703 (1970).
- [2] Folgende Abkürzungen werden verwendet: BPR = Berry-Pseudorotation [3]; TR = Turnstile-Rotation [4]; TBP = trigonal-bipyramidal oder trigonale Bipyramide (D_{3h} -Symmetrie); BE = Bindungsenergie.
- [3] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32, 933 (1960).
- [4] a) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Gillespie u. F. Ramirez, *Angew. Chem.* 82, 765 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 725 (1970); s. auch: I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie u. F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) im Druck; F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. S. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie u. P. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck; *Phosphorus J.* 1 (1971); F. Ramirez u. I. Ugi, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, im Druck; *Progr. Phys. Org. Chem.*, im Druck; b) wir berichteten über den TR-Mechanismus bei folgenden Gelegenheiten: ACS Reaction Mechanisms Conference, Santa Cruz, Kalifornien, 23.–26. Juni 1970 (F. R.); Euchem Conference on Heterocyclic Chemistry, Conglows, Irland, 6.–10. Juli 1970 (I. U.); Chiralitäts-Symposium, Elmau/Obb., Deutschland, 18.–22. Oktober 1970 (I. U.).
- [5] Zusammenfassungen: a) F. H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.* 1, 70 (1968); b) F. Ramirez, *ibid.* 1, 168 (1968); c) E. L. Muetterties, *ibid.* 3, 266 (1970); d) K. Mislow, *ibid.* 3, 321 (1970).
- [6] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* 6, 445 (1963).
- [7] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.* 67, 471 (1963).
- [8] D. H. R. Barton, *Angew. Chem.* 82, 827 (1970); *Science* 169, 539 (1970); und zit. Lit.
- [9] a) E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*. McGraw-Hill, New York 1962; *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1966; b) M. Hanack: *Conformation Theory*. Academic Press, New York 1965.
- [10] G. Polya, *Acta Math.* 68, 145 (1937); s. auch S. W. Golomb: *Information Theory*. The Universities Press, Belfast 1961; N. G. DeBruijn, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. Ser. A* 62, 59 (1959); in E. F. Beckenbach: *Applied Combinatorial Mathematics*. Wiley, New York 1964, S. 144; *Nieuw Arch. Wiskunde* (3) 18, 61 (1970).
- [11] E. Ruch, W. Hässelbarth u. B. Richter, *Theor. Chim. Acta* 19, 288 (1970); E. Ruch, Vorträge in Zürich und Los Angeles 1969.
- [12] E. Ruch u. I. Ugi, *Theor. Chim. Acta* 4, 287 (1966); *Top. Stereochem.* 4, 99 (1969).
- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966) und zit. Lit.
- [14] P. C. Lauterbur u. F. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6722 (1968).
- [15] D. Gorenstein u. F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 634 (1970); D. Gorenstein, *ibid.* 92, 644 (1970).
- [16] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, S129 (1965); J. A. Pople u. G. A. Segal, *ibid.* 43, S136 (1965); 44, 3289 (1966).
- [17] a) J. A. Pople, *Accounts Chem. Res.* 3, 217 (1970); b) H. H. Jaffé, *ibid.* 2, 136 (1969).
- [18] D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 47, 158 (1967).
- [19] a) K. W. Hansen u. L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* 4, 1775 (1965); b) L. S. Bartell u. K. W. Hansen, *ibid.* 4, 1777 (1965).
- [20] R. E. Rundle, *Rec. Chem. Progr.* 23, 195 (1962); *Acta Crystallogr.* 14, 585 (1962); *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 112 (1963).
- [21] D. B. Boyd u. W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 46, 910 (1967).
- [22] a) A. J. Downs u. R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* 23 A, 681 (1967); b) J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81, 68 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 54 (1969).
- [23] E. Clementi u. D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* 38, 2686 (1963).
- [24] P. C. Van der Voorn u. R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3255 (1966).
- [25] C. S. Cheung, R. A. Beaudet u. G. A. Segal, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4158 (1970).
- [26] P. Gillespie u. I. Ugi, noch unveröffentlicht.
- [27] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 47, 18 (1970).
- [28] E. L. Muetterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 2, 613 (1963); E. L. Muetterties, K. J. Packer u. R. Schmutzler, *ibid.* 3, 1298 (1964).
- [29] R. F. Hudson: *Structure and Mechanism in Organo Phosphorus Chemistry*. Academic Press, New York 1965; P. M. Treichel, R. A. Goodrich u. S. B. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2017 (1967).

- [30] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi u. P. Gillespie, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.
- [31] G. Schröder u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 458 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 414 (1967).
- [32] a) E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1636 (1969); b) 91, 4115 (1969).
- [33] J. E. Griffiths, R. P. Carter, jr. u. R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.* 41, 863 (1964).
- [34] R. R. Holmes, R. P. Carter, jr. u. G. E. Peterson, *Inorg. Chem.* 3, 1748 (1964).
- [35] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 77, 530 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 496 (1965).
- [36] Die Bezeichnung „Pseudorotation“ wurde ursprünglich eingeführt, um die rasche wechselseitige Umwandlung der „Briefumschlagformen“ des Cyclopentans zu beschreiben [37]. Da der Ausdruck Pseudorotation somit bereits vergeben ist, verwenden wir BPR [2] als Terminus für den durch die Gerüstflexibilität gegebenen, von Berry definierten Umordnungsprozeß pentakoordinierter Phosphorverbindungen.
- [37] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2483 (1947).
- [38] G. M. Whitesides u. H. L. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5384 (1969).
- [39] a) J. D. Dunitz u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 80, 700 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 725 (1968); s. auch M. Gielen, M. De Clercq u. J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.* 18, 217 (1969); b) K. E. DeBruin, K. Naumann, G. Zon u. K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7031 (1969); c) D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp u. D. C. Garwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7369 (1970); vgl. [15], Lit. [33]; d) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* 15, 463, 1257 (1970); A. T. Balaban, D. Fărcasiu u. F. Harary, *J. Labelled Compounds* 6, 211 (1970).
- [40] M. Gielen, *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.* 31, 185, 201 (1969); M. Gielen u. N. Vanlaute, *Bull. Soc. Chim. Belges* 79, 679 (1970).
- [41] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 76, 893 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 753 (1964).
- [42] F. Ramirez, unveröffentlicht.
- [43] F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan u. C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1275 (1968).
- [44] F. Ramirez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 3491.
- [45] F. Ramirez, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* II, 30, 410 (1968).
- [46] F. Ramirez, N. Manathan u. N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3465 (1963).
- [47] D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire u. J. B. Robert, *Chem. Commun.* 1969, 443.
- [48] G. Goldwhite, *Chem. Commun.* 1970, 651.
- [49] F. Ramirez, M. Nagabhushanam u. C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 1785 (1968).
- [50] Unveröffentlichte Versuche der Autoren des vorliegenden Beitrags.
- [51] a) Chemische Verschiebung von ^{31}P , gemessen gegen H_3PO_4 ($\delta=0$ ppm) bei 40.5 MHz und 20°C ; b) DMF = Dimethylformamid; c) ca. 0.2 M Lösung; d) ca. 1.0 M Lösung; e) ca. 2.0 M Lösung; f) wahrscheinliche Struktur: $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+-\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}][(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-]$; g) wahrscheinliche Struktur: $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$; h) nichtcyclische dipolare Struktur.
- [52] a) F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 7, 155 (1968); b) L. H. Sommer: *Stereochemistry, Mechanisms and Silicon*. McGraw-Hill, New York 1965.
- [53] J. Day u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4398 (1965); D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp u. D. C. Garwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7369 (1970).
- [54] F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* 29, 1427 (1958); R. Bramley, B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1893 (1962).
- [55] C. A. Udovich u. R. J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 527 (1969).
- [56] a) W. Kruse u. R. H. Atalla, *Chem. Commun.* 1968, 921; b) J. J. Levison u. S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 96; c) H. F. Klein, *Angew. Chem.* 82, 885 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 903 (1970).
- [57] G. Yagupsky u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1969, 725.
- [58] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 4, 769 (1965).
- [59] E. L. Muetterties u. K. J. Packer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 293 (1964); S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg u. K. Knox, *Inorg. Chem.* 3, 558 (1964); L. Malatesta, M. Freni u. V. Valenti, *Gazz. Chim. Ital.* 94, 1278 (1964); F. N. Tebbe u. E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 7, 172 (1968); W. J. Miles u. R. J. Clark, *ibid.* 7, 1801 (1968); C. A. Udovich u. R. J. Clark, *ibid.* 8, 938 (1969).
- [60] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1068 (1970).
- [61] M. Rosenblum: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Teil I. Wiley, New York 1965.
- [62] a) P. C. Rây u. N. K. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.* 20, 81 (1943); J. C. Bailar, jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 165 (1958); C. S. Springer u. R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* 6, 852 (1967); J. E. Brady, *ibid.* 8, 1208 (1969); b) F. Basolo, J. C. Hayes u. H. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3807 (1954); J. Brady, F. Dacheille u. C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* 2, 803 (1963); C. D. Schmulbach, F. Dacheille u. M. E. Bunch, *ibid.* 3, 808 (1964); R. C. Fay u. T. S. Piper, *ibid.* 3, 348 (1964); C. D. Schmulbach, J. Brady u. F. Dacheille, *ibid.* 7, 287 (1968); G. E. Humiston u. J. E. Brady, *ibid.* 8, 1773 (1969); M. E. Farago, B. A. Page u. C. F. V. Mason, *ibid.* 8, 2270 (1969); C. Kutal, *Dissertation*, University of Illinois, Urbana, Ill. 1970.
- [63] Beispielsweise sind die 120° -Rotationsbarrieren des Äthans erheblich höher als die 60° -Rotationsbarrieren des Äthyl-Kations [64].
- [64] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [65] E. Ruch in: 10 Jahre Fonds der Chemie. Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163.
- [66] E. O. Fischer u. W. Hafner, *Z. Naturforsch.* 10b, 665 (1955); *Z. Anorg. Chem.* 286, 146 (1956).

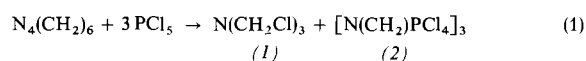
ZUSCHRIFTEN

Darstellung von Tris(chlormethyl)amin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$

Von Ekkehard Fluck und Peter Meiser^[*]

Tris(chlormethyl)amin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, (1), wurde erstmals 1967 von Moeller und Westlake^[1] beschrieben. Sie erhielten die Verbindung durch Umsetzung von Aminosmethansulfonsäure, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$, oder dem Natriumsalz der Nitrilo-trimethansulfonsäure, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, mit Phosphorpentachlorid. Im ersten Fall entsteht die Verbindung nur in sehr geringen Mengen, im zweiten Fall beträgt die Ausbeute 23%.

Wir fanden nun, daß Tris(chlormethyl)amin aus der Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und Hexamethylenetetramin, $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$, leicht zugänglich ist. Die Reaktionspartner werden im Molverhältnis 3:1 in siedendem Benzol, siedendem Methylenchlorid oder ohne Lösungsmittel bei ca. 100°C umgesetzt. Die Bildung von (1) verläuft bezogen auf Gl. (1)



quantitativ, ohne daß jedoch das Reaktionsprodukt (2) als solches isoliert werden kann. Über den Bildungsmechanismus von (1), sein chemisches Verhalten und die

[*] Prof. Dr. E. Fluck und Dipl.-Chem. P. Meiser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Schellingstraße 26