

kcal mol⁻¹^[9]. Geht man davon aus, daß dieses $\Delta E(b)$ durch die Differenz in den SE-Werten der dreigliedrigen



Ringe (SE(1)=24.7, SE(7)=27.5^[10], SE(8)=26.9 kcal mol⁻¹^[10]) und den Bindungsenergien (BE) von C–C-(80.0 kcal mol⁻¹), C–O- (78 kcal mol⁻¹^[11]) und O–O-Bindungen bestimmt wird, so läßt sich BE(O–O) zu 36 kcal mol⁻¹ ermitteln, einem Wert, der nahe der berechneten Dissoziationsenergie von 31 kcal mol⁻¹^[12] liegt. Bei der Isomerisierung entsteht 2 mit einem Energieüberschuß von 54 kcal mol⁻¹, der, wenn nicht durch Stoßdesaktivierung vermindert, zur OO-Bindungsspaltung und zum anschließenden Zerfall des Moleküls führt.

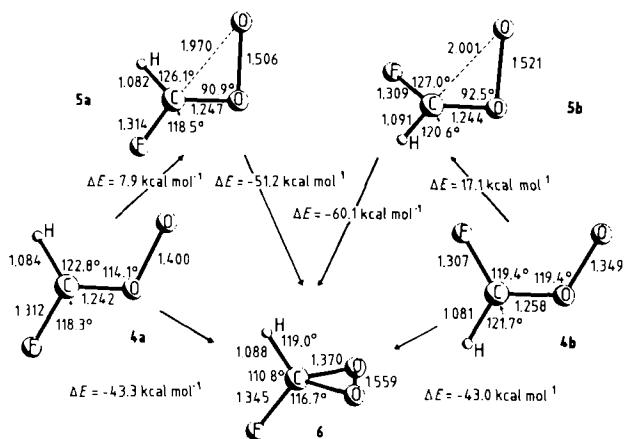
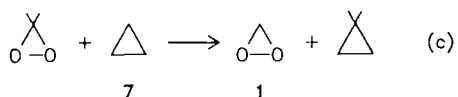


Abb. 2. Isomerisierung von Monofluorcarbonyloxid 4 zu Monofluordioxiran 6. MP2/6-31G*-Energien und -Geometrien für 4–6; Abstände in Å. Die Diederwinkel τ (FCOO) und τ (HCOO) wurden zu -143.0 bzw. 42.2° (5a) sowie 53.6 bzw. -137.3° (5b) berechnet.

Eine thermodynamische Stabilisierung von 1 wird durch geminale Methylgruppen erzielt. Sie läßt sich über die Reaktionsenergie $\Delta E(c)$ zu 21 kcal mol⁻¹ abschätzen^[13]. Ge-



minale Methylgruppen erhöhen auch die kinetische Stabilität von 1, indem sie durch sterische Wechselwirkung den CCC-Bindungswinkel auf einen Wert nahe 117° fixieren und dadurch eine Umhybridisierung am C-Atom bei der Spaltung der OO-Bindung erschweren. Dies erklärt die relativ große Stabilität von Dimethyldioxiran, das kürzlich durch Oxidation von Aceton mit KHSO_5 hergestellt wurde^[14]. Fluor als Substituent erhöht zwar ebenfalls die thermodynamische Stabilität von 1, verringert aber zugleich dessen kinetische Stabilität, wie die relativ lange OO-Bindung (1.56 Å) und die Verkleinerung des exocyclischen Winkels auf 110.8° zeigen. Intermediär gebildete Fluordioxirane sind daher wahrscheinlich stärkere Epoxidierungsmittel als Dialkyldioxirane.

Eingegangen am 5. Oktober 1987 [Z 2457]

CAS-Registry-Nummern:

1: 157-26-6 / 2: 78894-19-6 / 4a: 112897-49-1 / 6: 76694-11-6 / Dimethyldioxiran: 74087-85-7.

- [1] G. Cicala, R. Curci, M. Fiorentino, O. Laricchiuta, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2670; R. Jeyaraman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2462; siehe auch H. Mimoun, *Angew. Chem.* 94 (1982) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 734.
- [2] F. J. Lovas, R. D. Suenram, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 453; R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5117.
- [3] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3619, 3627.
- [4] I. R. Dunkin, G. A. Bell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1213; O. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1842; G. A. Ganzer, R. S. Sheridan, M. T. H. Liu, *ibid.* 108 (1986) 1517; W. Sander, *Angew. Chem. Phys.* 98 (1986) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.
- [5] Moller-Plesset-Rechnungen 4. Ordnung mit 6-31G*-Basis (MP4(SDQ)/6-31G*) ergaben folgende Energien: -189.12016 (1), -189.07021 (2), -189.03391 Hartree (3). Die MP4-Geometrien wurden unter Verwendung analytischer Gradienten berechnet: J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 131. – Bezuglich Moller-Plesset-Rechnungen 2. Ordnung mit 6-31G*-Basis (MP2/6-31G*) siehe D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7199. Da MP2-Rechnungen bei 2 Diradikalstrukturen mit ausgeglichenem π -System begünstigen, resultiert bei ihnen eine 2.2 kcal mol⁻¹ höhere Isomerisierungsbarriere als bei den zuverlässigeren MP4-Rechnungen. Dies kann bei der Korrektur von MP2-Rechnungen berücksichtigt werden.
- [6] Gleichermaßen gilt für die Rotation um die CO-Bindung von Alkoxycarbenium-Ionen: D. Cremer, J. Gauss, R. F. Childs, C. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2435.
- [7] MP2/6-31G*-Rechnungen ergaben folgende Energien: -288.07412 (4a), -288.07462 (4b), -288.05798 (5a), -288.04385 (5b), -288.14818 Hartree (6). Die geschätzte MP4-Korrektur [5] für die Aktivierungsenergie beträgt -2.2 kcal mol⁻¹.
- [8] J. W. Agopovich, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 813; *ibid.* 105 (1983) 5047.
- [9] MP2/6-31G*-Energien: -151.13492 (H_2O_2), -115.35329 (CH_3OH), -190.29560 (CH_3OOH), -190.39760 (HOCH_2OH), -117.46275 (7), -153.31569 Hartree (8).
- [10] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, Tabelle A2, S. 271–310.
- [11] BE bei 0 K ohne Nullpunktsschwingungsenthalpie. Die BE-Werte bei Raumtemperatur sind 83 bzw. 81 kcal mol⁻¹. D. Cremer, E. Kraka in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA, im Druck; D. Cremer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7467.
- [12] L. B. Harding, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7180.
- [13] MP2/6-31G*-Resultat: D. Cremer, M. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 293; W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw. M. Schindler, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2800.
- [14] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2847.

Templatsynthese von makrocyclischen Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen**

Von David J. Brauer, Thomas Lebbe und Othmar Stelzer*

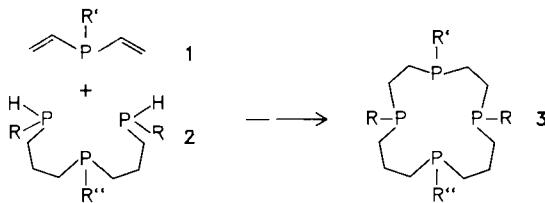
Mehrzählige makrocyclische Phosphanliganden – Kronenphosphane – zeigen ein ungewöhnliches Bindungsvermögen für Übergangsmetalle, das durch die Sequenz der Donoratome bestimmt wird^[1]. Es läßt sich darüber hinaus durch die Wahl der Substituenten an den P-Atomen abstufen. Diese Liganden, ihrer potentiellen Bedeutung nach den bekannten synthetischen makrocyclischen Donorsystemen vergleichbar, sind präparativ bislang jedoch nur schwer zugänglich.

Ein 14gliedriges Kronenphosphan mit der Donorsequenz $\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_3-\text{P}-\text{C}_3$ durch Cyclisierung eines tertiär-dissekundären Triphosphans **2** mit einem Divinylphosphan **1** herzustellen, scheitert daran, daß selbst bei Anwendung des Verdünnungsprinzips bevorzugt Polymere gebildet werden. Unter Ausnutzung des Templateffekts^[2]

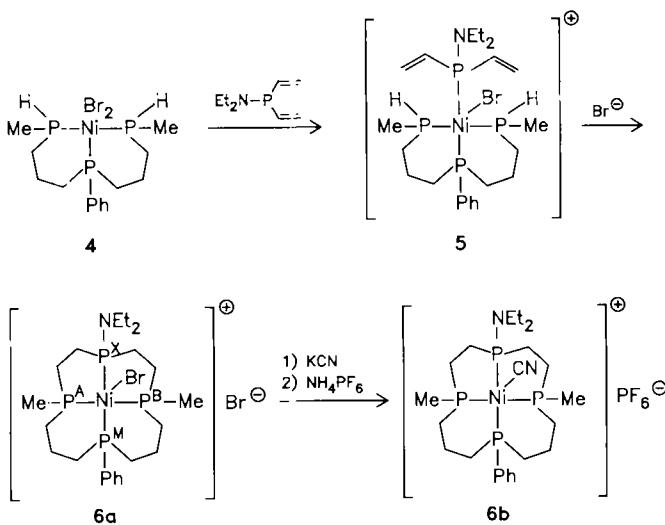
[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dipl.-Chem. T. Lebbe
Fachbereich 9
Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Reaktionen koordinierter Liganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: G. Hasselkuß, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 50.

von Ni^{II} gelang uns nun aber die Synthese eines komplexgebundenen Kronenphosphans der Struktur 3, da durch Koordination an ein Übergangsmetall die terminalen PRH-Gruppierungen von 2 in einer Lage fixiert werden, die die Cyclisierungsreaktion mit 1 zu 3 begünstigt.



Der Aufbau eines für die Ringschlußreaktion geeigneten Templaats 5 gelingt ausgehend vom Ni^{II}-Komplex [NiBr₂(L)] 4 des tertiär-disekundären Triphosphans MeHP-(CH₂)₃-PPh-(CH₂)₃-PMcH (L) durch Verdrängung eines Br[⊖]-Liganden mit Et₂N-P(CH=CH₂)₂^[3]. Komplexe des Typs [MX₂(L)] (M = Ni, Pd; X = Cl, Br) sind aus dem Phosphanliganden L und den M^{II}-Halogeniden (NiBr₂·3H₂O, K₂PdCl₄, PdCl₂) einfach zugänglich^[4]. Im



intermediär gebildeten Templatkomplex 5 sind die Reaktionspartner in enger Nachbarschaft fixiert. Die sich anschließende, rasche Addition der beiden Vinylgruppen des ungesättigten Phosphanliganden in 5 an die PMeH-Gruppierungen liefert 6a, den Komplex eines 14gliedrigen Kronenphosphans mit funktioneller Gruppe (NEt₂), als Gemisch von vier Diastereomeren, wie die Analyse des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums des Rohprodukts zeigt (Tabelle 1). Die Phosphoratome der Diastereomere I–IV repräsentieren Spinsysteme des Typs A₂MX oder ABMX (A, B = PMe, M = PPh, X = PNEt₂). Ein weiteres Isomer wird in sehr geringem Anteil gebildet. Aus der CH₂Cl₂-Lösung des Rohprodukts lässt sich das Isomer III (³¹P{¹H}-NMR-Spinsystem A₂MX) durch Zugabe von Ether fällen und rein gewinnen.

Bei Behandlung von 6a in wässriger Lösung mit einer äquimolaren Menge KCN erhält man das Monocyanokation 6b, das mit NH₄PF₆ als Hexafluorophosphat gefällt werden kann. Durch Umkristallisation aus Ethanol kann das Isomer IV (³¹P{¹H}-NMR-Spinsystem ABMX) rein erhalten werden.

Laut Röntgenstrukturanalyse enthält dieses Isomer von 6b^[1] ein 14gliedriges Ringsystem mit den Donorsequenzen

Tabelle 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Komplexe 6a und 6b (δ(P)-Werte relativ zu 85% H₃PO₄ extern; Bezeichnung der P-Atome gemäß Formel von 6a).

Stereo-isomer	P ^A	δ		² J(PP) [Hz]				
		P ^B	P ^M	P ^X	AX	BX	MX	AB
6a	I	44.8	—	3.0	148.4	45.0	223	72
	II	34.9	—	5.4	176.6	36.0	189	64
	III	38.4	—	14.2	169.1	38	216	77
	IV	19.8	24.4	7.4	173.7	35	44	256 200
6b	I	55.5	—	21.0	164.2	39	140	63
	II	36.9	—	9.7	175.5	29	172	58
	III	49.8	—	21.1	155.1	35	154	76
	IV	13.2	36.7	24.1	180.0	—19	—34	223 113

P—C₂—P und P—C₃—P, das längs der Kante P(2)—Ni—P(4) gefaltet ist (Abb. 1). Ni ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, mit P(2) (=PNEt₂) und P(4) (=PPh) in den axialen Positionen. Der CN[⊖]-Ligand, P(1) und P(3) (=2 × PMe) besetzen die äquatorialen Positionen. Wegen der sterischen Wechselwirkung mit der NEt₂-Gruppe an P(2) ist der CN[⊖]-Ligand nicht symmetrisch zwischen P(1) und P(3) angeordnet. Der Winkel P(3)-Ni-C(23) ist mit 102.1(2)[°] deutlich kleiner als der Winkel P(1)-Ni-C(23) (140.6(2)[°]); dies ist auch mit dem großen Ni-P(3)-Abstand (2.235(1) Å) in Einklang.

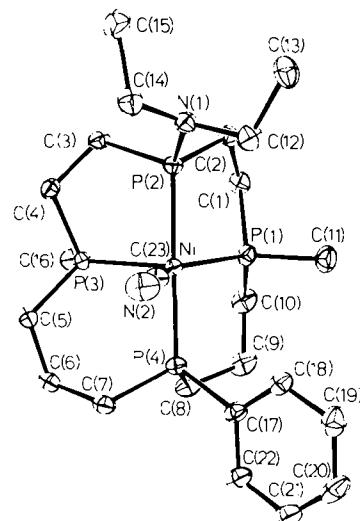


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Kations von 6b im Kristall ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [[°]]: Ni-P(1) 2.173(2), Ni-P(2) 2.178(1), Ni-P(3) 2.235(1), Ni-P(4) 2.177(2), Ni-C(23) 1.910(5); P(2)-Ni-P(4) 178.87(6), P(1)-Ni-P(3) 117.17(6), P(1)-Ni-C(23) 140.6(2), P(3)-Ni-C(23) 102.1(2).

Die PNEt₂-Gruppierung in 6a ermöglicht vielfältige Abwandlungen des makrocyclischen Ligandensystems. So lässt sich in 6a (eingesetzt als Gemisch der Isomere II und III) mit HCl die NEt₂-Gruppe durch Cl[⊖] ersetzen, während mit H₂S die NEt₂-Gruppe und der Br[⊖]-Ligand gegen HS[⊖] ausgetauscht werden. Allerdings lässt sich der makrocyclische Phosphanligand aus 6a mit wässriger KCN im Überschuss selbst bei erhöhter Temperatur (80–100°C) nicht verdrängen. Mit 10proz. H₂O₂ gelingt es jedoch, 6a unter oxidativ-hydrolytischer Spaltung der P—N-Bindung in einen Phosphinoxidkomplex der Zusammensetzung



zu überführen, aus dem Nickel mit Ammoniumsulfid oder Diacetyl dioxim abgespalten werden kann.

Arbeitsvorschrift

6a [Bromo(4-diethylamino-1,7-dimethyl-11-phenyl-1,4,7,11-tetraphosphacyclotetradecan)nickel(II)-bromid]: Die Lösungen von 3.53 g (22.5 mmol) $\text{Et}_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_4$ und 11.36 g (22.5 mmol) 4 jeweils in 750 mL CH_2Cl_2 werden innerhalb von 3 h mit gleicher Geschwindigkeit zu 300 mL CH_2Cl_2 , getropft. Die intensiv rote Reaktionsmischung wird im Vakuum (20°C , 0.2 mbar) auf ca. 20 mL eingengeengt und anschließend mit 500 mL Ether versetzt. Der braungelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum (20°C , 0.02 mbar) getrocknet. Ausbeute: 14.5 g (98%) **6a** (korrekte Elementaranalyse).

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2423]

CAS-Registry-Nummern:

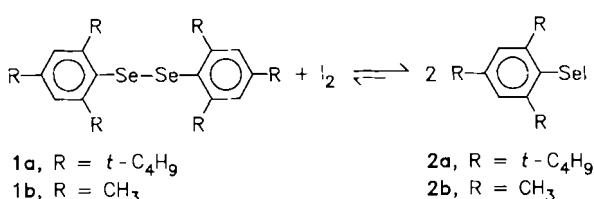
1: 63034-50-4 / 2: 79345-74-7 / 4: 79351-76-1 / **6a**: 112896-24-9 / **6bI**: 112896-26-1 / **6bII**: 112965-95-4 / $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{P}_4\text{O}_3]\text{NiBr}_2$: 112925-46-9.

- [1] R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3304; D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 119 (1986) 349; L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 171; M. A. Fox, K. A. Campbell, E. P. Kyba, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4163.
- [2] G. A. Melson in G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York 1979, S. 1ff.
- [3] K. Issleib, H. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 282.
- [4] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2568.
- [5] Kristallographische Daten von **6b**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a=12.342(2)$, $b=14.076(2)$, $c=19.928(2)$ Å, $\beta=104.92(1)^\circ$, $Z=4$, $\rho_{\text{rel}}=1.428$ g cm $^{-3}$, Siemens AED1-Diffraktometer, Zr-filtrierte Mo K_α -Strahlung, 5864 unabhängige Reflexe, $R=0.052$ und $R_s=0.065$ für 3975 Reflexe mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$ und 356 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52841, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Reagens Diphenyldiselenan/Iod: Kein „Phenylselenenyliodid“, sondern ein Charge-Transfer-Komplex mit cyclischen Einheiten**

Von Silvia Kubiniok, Wolf-Walter du Mont*,
Siegfried Pohl* und Wolfgang Saak

Die Elemente Schwefel und Selen lassen sich mit elementarem Iod bekanntlich nicht zu beständigen Molekülverbindungen mit Chalkogen-Iod-Bindungen umsetzen. Erst kürzlich gelang der Nachweis, daß in speziellen Fällen durch Spaltung von Selen-Selen-Bindungen mit Iod - ungeladene Moleküle mit kovalenten Selen-Iod-Bindungen erzeugt und sogar isoliert werden können^[1]. So geben Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselenan **1a** und offenbar auch Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenan **1b** mit Iod Dismutationsgleichgewichte^[1]: In Lösung lassen sich die Aryl(iod)selenide **2a** bzw. **2b** durch ^1H - und ^{77}Se -NMR-Spektren neben den Edukt-Diselenanen **1a** bzw. **1b** nachweisen.

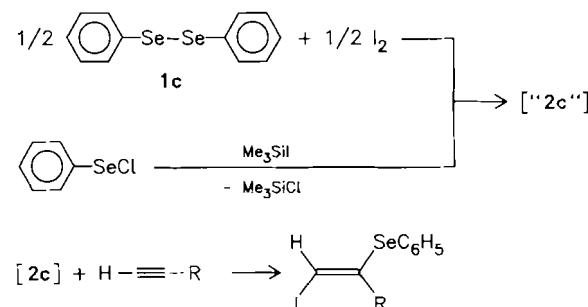


[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. S. Kubiniok, Dipl.-Chem. W. Saak
 Fachbereich Chemie der Universität
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, 9. Mitteilung.
 Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 8. Mitteilung: [1].

sen^[2]; kristallines Iod(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)selenid **2a** besteht aus monomeren Molekülen mit Selen-Iod-Einfachbindung^[1].

Das Reagens Diphenyldiselenan **1c**/Iod^[3], das *Toshimitsu, Uemura* und *Okano* für spezielle CC-Verknüpfungsreaktionen empfehlen, ist seit einiger Zeit unter dem Namen „Phenylselenenyliodid“^[4] [Alternative zu Iod(phenyl)selenid] im Handel erhältlich. Chemische Reaktionen mit dem „Toshimitsu-Reagens“ legen in der Tat das Auftreten einer reaktiven Spezies $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeI}$ **2c** nahe^[5]; so gelang z. B. die Iodseleierung von 1-Hexin mit Diphenyldiselenan **1c**/Iod ebenso wie mit dem Produkt der Reaktion von Phenylselenenylchlorid mit Iodtrimethylsilan^[6].



^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren der durch Umsetzung von **1c** mit Iod erhaltenen Lösungen liefern jedoch keine verlässlichen Hinweise auf die Bildung einer molekularen Spezies **2c**^[7]. Bei Zugabe von einem halben Äquivalent Iod zu **1c** in Chloroform sind zwar NMR-Verschiebungänderungen zu beobachten, doch lassen sich keine separaten Signale für das Reaktionsprodukt auflösen. Versetzt man das Diselenan **1c** mit Iod im Überschuß, so treten gegenüber den früher für das Toshimitsu-Reagens angegebenen ^{13}C -NMR-Werten^[6] weitere Verschiebungänderungen auf^[7]. Diese Befunde lassen offen, ob in Lösung ein Dismutationsgleichgewicht zwischen **1c**/Iod und **2c** besteht, das sich, gemessen an der NMR-Zeitskala, schnell einstellt, oder ob sich aus dem Diselenan **1c** mit Iod ein (kinetisch labiles) Charge-Transfer-Addukt bildet.

Das Produkt der Reaktion von **1c** mit Iod läßt sich ähnlich einfach wie das Aryl(iod)selenid **2a** herstellen. Mischen der Edukte in Petrolether 40/60 und Kristallisation bei -14°C liefern rötlich-schwarz glänzende Kristalle, die nach kurzem Trocknen die korrekte analytische Zusammensetzung haben^[8]. Beläßt man das Produkt längere Zeit (ca. 2–4 h) unter verminderter Druck, so verliert es allmählich etwas Iod, was erklären mag, daß die Verbindung bisher immer nur „fast rein“ oder „98%“ erhalten wurde^[4–6].

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] der aus Petrolether kristallin erhaltenen Verbindung ergibt, daß in festem Zustand zweifellos *kein* Iod(phenyl)selenid **2c** vorliegt, sondern der Diphenyldiselenan-Iod-Charge-Transfer-Komplex **3c** (Abb. 1). Zwei Diphenyldiselenanmoleküle sind mit zwei I₂-Molekülen derart verknüpft, daß ein leicht gewellter Achtring aus je zwei Se₂- und I₂-Gruppen entsteht. Da die Winkel in diesem Ring alternierend annähernd 90° und 180° betragen, wird nahezu ein Quadrat gebildet. Die Se-Se- (234.7 pm) und I-I-Bindungen (277.5 pm)^[9] sind gegenüber denen in **1c** (229 pm)^[10] bzw. elementarem Iod (271.5 pm)^[11] verlängert. Diphenyldiselenan koordiniert ein Dijod-Molekül, wobei ein Selenatom als Donor gegenüber einem Iodatom fungiert. Zusätzlich bestehen Wechselwirkungen zwischen dem anderen Selenatom und einem Iodatom der nächsten R₂Se₂I₂-Einheit; in diesem Fall spielt das Selenatom die Rolle des Acceptors. Die gegenseitigen