

(X = PhN) mit dem H-Donor Tributylzinnhydrid (Versuch 3) selektiver reagiert als mit dem viel weniger reaktiven Toluol (Versuch 8, Abb. 1)^[5], ist überraschend, da sich die Unterschiede in der sterischen Abschirmung durch R' auf die Aktivierungsenergien um so stärker auswirken sollten, je weniger reaktiv der H-Donor ist^[3a]. Unser Ergebnis – eine weitere Abweichung vom Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip^[6] – zeigt, daß der sterische Effekt von Tributylzinnhydrid auf **4c** (X = PhN) im Übergangszustand der H-Übertragung größer ist als derjenige von Toluol, so daß der vorgenannte Effekt überkompenziert wird. Im Falle der Radikale **4d** (Versuchspaire 4 und 7 sowie 5 und 6) wird dagegen das erwartete Verhalten beobachtet, wenn auch die Unterschiede geringer sind als im Fall des Alkenyrradikals **1**^[3].

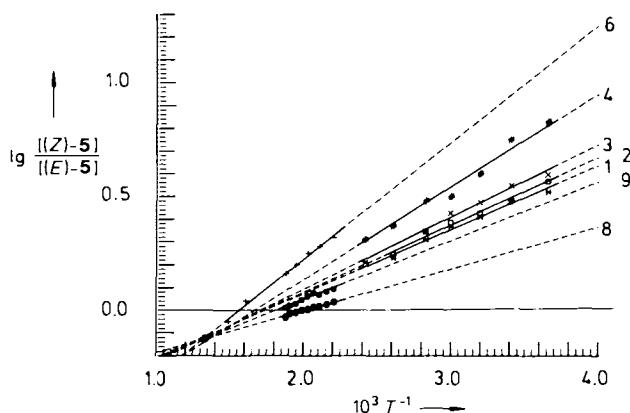


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität der Übertragung von H durch Bu₃SnH, c-C₆H₁₂, PhMe und PhEt auf die Alkyrradikale **4**. Die Ziffern an den Arrhenius-Geraden entsprechen den Versuchnummern in Tabelle 1. Die durchgezogenen Teile der Geraden markieren die experimentellen Meßbereiche (vgl. Tabelle 1).

Die Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität ist unter Einbeziehung des isoselektiven Punkts in Abbildung 1 gezeigt. Die Selektivität $\lg \{[(Z)-5]/[(E)-5]\}$ nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab und wird zwischen 475 K (Versuch 8) und 638 K (Versuch 6) gleich Null. Oberhalb dieser Temperaturen steigt die Selektivität wieder an, wobei entropisch begünstigt bevorzugt (E)-5 gebildet wird. Diese Selektivitätsumkehrung liegt für die Versuche 6–9 im Meßbereich und konnte daher direkt gemessen werden. Unsere Untersuchungen an den Alkyrradikalalen **4** zeigen, daß sich die Stereoselektivität von radikalischen Wasserstoffübertragungen durch Variation des β-Substituenten, der H-Donoren und der Reaktionstemperatur steuern läßt. Diese Ergebnisse sind wichtig für die Planung von Synthesen, bei denen die abschließende H-Übertragung auf ein prochirales Zentrum erfolgt.

Eingegangen am 16. November 1990 [Z 4283]

CAS-Registry-Nummern:

3 (X = O), 616-02-4; 3 (X = PhN), 3120-04-5; **4a** (X = PhN), 132750-69-7; **4b** (X = PhN), 132750-70-0; **4c** (X = PhN), 132750-71-1; **4d** (X = PhN), 132750-72-2; **4d** [b] (X = O), 65149-70-4; **4e** (X = PhN), 132750-73-3; (E) **5a** (X = PhN), 35393-95-4; (Z) **5a** (X = PhN), 6144-74-7; (E) **5b** (X = PhN), 132750-74-4; (Z) **5b** (X = PhN), 132750-78-8; (E) **5c** (X = PhN), 132750-75-5; (Z) **5c** (X = PhN), 132750-79-9; (E) **5d** (X = PhN), 132750-76-6; (Z) **5d** (X = PhN), 132750-80-2; (E) **5d** (X = O), 65424-96-6; (Z) **5d** (X = O), 65424-93-3; **5e** (X = PhN), 132750-77-7.

[1] M. Regitz, B. Giese (Hrsg.); C.-Radikale (Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed. Band E 19a (1989)); B. Giese: Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds, Pergamon, Oxford 1986; weitere Über-

sichten: D. J. Hart, *Science (Washington D.C.)* 223 (1984) 883; M. Ramaiyah, *Tetrahedron* 43 (1987) 3541; W. P. Neumann, *Synthesis* 1987, 665; D. P. Curran, *ibid.* 1988, 417, 489.

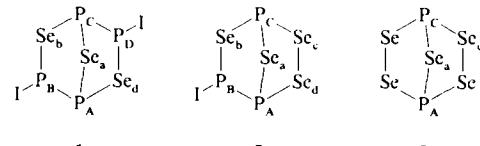
- [2] B. Giese, *Angew. Chem. 101* (1989) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 969, zit. Lit.
- [3] B. Giese, J. A. González-Gómez, S. Lachhein, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 479; siehe auch L. A. Singer, *Sel. Org. Transform.* 2, (1972) 239; O. Simamura, *Top. Stereochem.* 4 (1969) 1.
- [4] a) B. Giese, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438; b) siehe auch H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* 103 (1991) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 5.
- [5] Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Übertragung von H auf primäre Alkyrradikale wurden für Tributylzinnhydrid, Ethylbenzol, Toluol und Cyclohexan bei 100 °C zu 8.3×10^6 , 1.3×10^4 , 4.2×10^2 bzw. $1.6 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt: C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Sciaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 219; V. E. Agabekov, N. L. Budeiko, E. T. Denisov, N. I. Mitskovich, *React. Kinet. Catal. Lett.* 7 (1972) 437; P. J. Boddy, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 13.
- [6] B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125.
- [7] Eine Mischung aus einem Äquivalent Alkyliod oder Alkyrbromid R'Y, zwei Äquivalenten Tributylzinnhydrid, zwei Äquivalenten Alken 3 und 0.1 Äquivalente Azobisisobutyronitril in Toluol wurde 5–30 min bestrahlt oder erhitzt und das Verhältnis der Produkte [(Z)-5]:[(E)-5] gaschromatographisch bestimmt.
- [8] 3 und der H-Donor, der zugleich Lieferant von R' ist. (Molverhältnis 1:1000) wurden unter Luftausschluß unterhalb der kritischen Temperatur des H-Donors in Pyrexampullen [9], oberhalb in einem Hochdruck-Hochtemperaturströmungsreaktor [9] umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde so gewählt, daß der Umsatz zur Bestimmung des Stereoisomerenverhältnisses genügt, aber noch keine Isomerisierung nachweisbar war. Das Verhältnis [(Z)-5]:[(E)-5] wurde kapillargaschromatographisch mit „on-column“-Injektion bestimmt.
- [9] J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488.

Ein neues Phosphorchalcogenid: P_2Se_5 **

Von Roger Blachnik*, Hans-Peter Baldus, Peter Lönncke und Bruce W. Tattershall*

Frau Professor Marianne Baudler
zum 70. Geburtstag gewidmet

P_4E_3 ^[1, 2] und dessen Derivate α - $P_4E_3X_2$ **1** und β - $P_4E_3X_2$ (E = S, Se; X = Halogen, Pseudohalogen oder ähnliche Gruppen)^[3–6] enthalten vier Phosphoratome in annähernd tetraedrischer Anordnung. Ersetzt man eine PI-Gruppe von $P_4Se_3I_2$ durch Selen, so gelangt man zum strukturell gleichartigen P_3Se_4I **2**^[7], ersetzt man beide, so liegt P_2Se_5 **3** vor, über das wir nun berichten. Der Bicyclus **3** enthält nur noch zwei dreibindige Phosphoratome in Brückenkopfposition.



Das Selenid **3** wurde von uns als Zerfallsprodukt des Monoiodids **2** in CS_2 -Lösungen beobachtet. Durch Tempern

[*] Prof. Dr. R. Blachnik, Dr. H.-P. Baldus, Dipl.-Chem. P. Lönncke
Institut für Anorganische Chemie (FB Biologie-Chemie) der Universität
Barbarastrasse 7, D-4500 Osnabrück

Dr. B. W. Tattershall
Department of Chemistry, The University
GB-Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den DAAD (ARC-Programm) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Dr. M. N. S. Hill (Newcastle) und Dr. H. Rosemeier (Osnabrück) danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

eines P_2Se_5 -Glasses oberhalb der Glastemperatur und längere Extraktion mit CS_2 gelang es uns nun, reines **3** herzustellen. **3** kristallisiert in schwarzen Nadeln und kann aus CS_2 umkristallisiert werden^[8].

Zur Strukturbestimmung wurden die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren von **3** analysiert und die Kopplungskonstanten mit denen der bekannten Verbindungen **1** und **2** verglichen. Drei Isotopomere von **3** wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet: Das ^{31}P -Resonanzsignal des ^{77}Se -freien Isotopomers **3b** bei $\delta = 104.95$ wird von zwei ^{77}Se -Satellitenspektren flankiert (Abb. 1), die durch die unterschiedliche Besetzung von Se-Positionen in P_2Se_5 mit ^{77}Se verursacht werden. Die

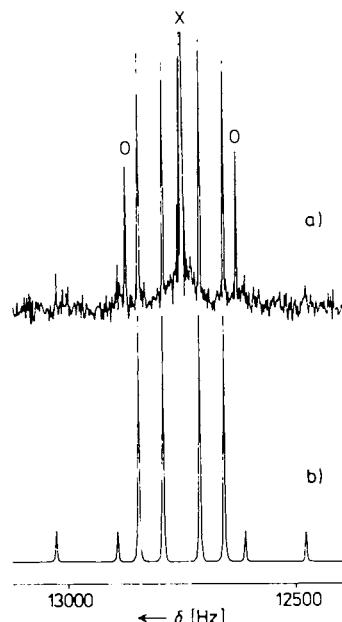


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von P_2Se_5 bei 121.5 MHz. a) Beobachtetes Spektrum (x: Isotopomer **3b** ohne ^{77}Se ; o: Isotopomer **3a**). b) Berechnetes Spektrum des Isotopomers **3c**.

Isotopomere **3c**, die ^{77}Se -Kerne in den Diselenidbrücken (Se_c) enthalten, ergeben ABX-Spinsysteme; die Isotopomere **3a** mit ^{77}Se in der Monoselenidbrücke (Se_a) ergeben ein A₂X-Spinsystem. Das gemessene Flächenverhältnis der Satellitenspektren (**3c**:**3a** = 4.02:1) stimmt mit dem erwarteten Verhältnis (4:1) überein. Die vier intensiven Signale der AB-Teile im ^{31}P -NMR-Spektrum der Isotopomere **3c** und die drei intensiven Signale des X-Teils im ^{77}Se -NMR-Spektrum sind gut zu erkennen (Abb. 2), im Falle der Isotopomere **3a** nur das ^{31}P -Dublett des A₂X-Spinsystems. Um alle Intensitätsschwachen Signale zu erhalten, mußten lange Meßzeiten (^{31}P : 16 h; ^{77}Se : 64 h), gesättigte Lösungen und 10 mm-NMR-Röhrchen verwendet werden. Zur Auswertung wurden die NMR-Spektren von **3a** und **3c** auch simuliert^[9] und die NMR-Parameter^[8] berechnet.

Die Kopplungskonstanten $^2J(P_ASe_c)$ nehmen monoton zu (87.2 für **1**, 121.0 für **2** und 181.0 Hz für **3c**), da der Austausch von P_D und/oder P_B durch die größeren Selenatome den Bindungswinkel an der Se_a -Position vergrößert. Die $^1J(PSe)$ -Kopplungen zu Se_a ändern sich symbiotisch (analog): -279.6 ($^1J(P_ASe_a)$) im α - $P_4Se_3I_2$ -Isotopomer **1a**), -267.6 (Mittelwert von $^1J(P_ASe_a)$ und $^1J(P_cSe_a)$) im P_3Se_4I -Isotopomer **2a**) und -243.5 Hz ($^1J(P_ASe_a)$ im P_2Se_5 -Isotopomer **3a**). Ähnliche, jedoch weniger extreme Änderungen ergaben sich, wenn man in P_4S_3 -Verbindungen Schwefel durch Selen oder Phosphor durch Arsen ersetzte^[10]. Die $^1J(P_cSe_c)$ -Kopplung im Isotopomer **3c** gleicht mit -283.6 Hz dem entspre-

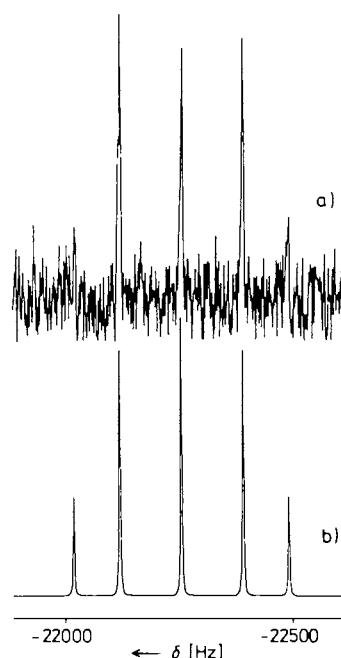


Abb. 2. ^{77}Se -NMR Spektrum des Isotopomers **3c** bei 57.3 MHz. a) Beobachtetes und b) berechnetes Spektrum.

chenden Wert des P_3Se_4I -Isotopomers **2c** (-286.1 Hz). In Lösungen von **2** findet bei Raumtemperatur ein intramolekularer Austausch statt, der nur bei tieferen Temperaturen unterdrückt werden kann^[7]. Die Löslichkeit von **2** in CS_2 ist dann jedoch so gering, daß der Parameter $^2J(P_ASe_c)$ nicht zu ermitteln war. An seiner Stelle können die Werte für $^2J(P_ASe_c)$ von P_3Se_4Cl und P_3Se_4Br angegeben werden. Sie sind mit 17.0 und 16.5 Hz durchaus vergleichbar mit der entsprechenden Kopplung im Isotopomer **3c** (14.7 Hz). Die sekundären Isotopenverschiebungen für **3** stimmen mit denen von α - $P_4Se_3I_2$ [$^1\Delta P_A(Se_a) = 0.0062$, $^1\Delta P_c(Se_b) = 0.0047$ und $^2\Delta P_c(Se_b) = 0.0024$ ppm] gut überein.

Die Existenz von P_2Se_5 wurde schon von Berzelius^[11] vermutet. Seitdem hat es nicht an Versuchen gefehlt^[12], die Verbindung durch direkte Synthese aus den Elementen herzustellen. Es entstanden in allen Fällen amorphe unlösliche Festkörper, deren Struktur erst in neuerer Zeit untersucht wurde. In Analogie zu P_4S_{10} schlossen Monteil und Vincent^[13], daß ein P_2Se_5 -Glas aus P_4Se_{10} -Einheiten aufgebaut sein sollte. Zur Stützung dieser Hypothese wurde eine IR-Absorptionsbande bei 500 cm^{-1} einer P-Se-Doppelbindung zugeordnet. Diese Bande wird beim Einwirken von Wasserdampf auf kristallines P_2Se_5 und auf Gläser, die nach Monteil und Vincent aus P_4Se_3 und Se präpariert wurden, intensiver und ist wahrscheinlich einem Zersetzungsprodukt zuzuordnen. ^{77}Se -Isotopomere von P_4Se_{10} würden NMR-Spektren mit den Spinsystemen AB₃X (exocyclisches ^{77}Se) und A₂B₂X (endocyclisches ^{77}Se) ergeben, mit denen die für unser lösliches Produkt beobachteten ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Signale nicht vereinbar sind. Zudem wurden in Massenspektren von P_2Se_5 -Lösungen Ionen mit höherem m/z -Verhältnis als das Molekülion $P_2Se_5^+$ nicht beobachtet. Die erste eingehende Untersuchung der Struktur von P-Se-Gläsern wurde von Price et al.^[14] durchgeführt. Danach besteht ein P_2Se_5 -Glas überwiegend aus P_4Se_5 -Einheiten, die über Selenatome oder Ketten miteinander verknüpft sind. Sie konnten P_4Se_{10} -Einheiten zweifelsfrei ausschließen. Wir vermuten, daß in der polymeren Matrix solcher Gläser isolierte P_2Se_5 -Moleküle oder ihnen sehr ähnliche, wenig vernetzte Einheiten vorhanden sind, die durch Extraktion mit CS_2 aus der Matrix entfernt werden können.

Das Phosphorselenid 3 (P und Se im stöchiometrischen Verhältnis 2:5) weist keine P_4X_{10} -Struktur auf. Es unterscheidet sich in den Bauprinzipien von anderen Phosphor-Chalcogen-Systemen. Ein größerer Chalcogengehalt führt im System Phosphor-Selen nicht zu einer Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors durch exocyclische Selenatome, sondern die Dreifachkoordination des Phosphors bleibt erhalten. Das erhöhte Selenangebot wird stattdessen zur Bildung von zwei Diselenidbrücken verwendet.

Experimentelles

3: Roter Phosphor (0.762 g, 24.6 mmol; Knapsack, Reinheit 99.9999%) und Selen (4.858; 61.5 mmol; Retorte, Reinheit 99.999%) wurden in einer evakuerten Quarzampulle abgeschmolzen. Eine Homogenisierung erfolgte durch zehntägiges Erhitzen auf 400 °C. Die Ampulle wurde in Eiswasser abgeschreckt, das Produkt pulverisiert, wieder eingeschmolzen und für vier Monate oberhalb der Glastemperatur bei 100 °C getempert. Die anschließende CS₂-Extraktion erfolgte durch mehritägiges Röhren des gemörserten Produktes mit 200 mL CS₂ bei Raumtemperatur. Abfiltrieren der strohsüßen Lösung und Kühlen auf ~ 50 °C lieferte die erste Kristallfraktion. Die überstehende Lösung wurde wieder mit dem Rohprodukt vereinigt und der gesamte Vorgang fünfmal wiederholt. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt. Ausbeute: 0.32 g (5.62% der Theorie).

Eingegangen am 1. Oktober 1990 [Z 4220]

- [1] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiembenga, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 574.
- [2] E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 323.
- [3] G. W. Hunt, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1935.
- [4] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 26 (1970) 2092.
- [5] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 778.
- [6] B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1515.
- [7] R. Blachnik, W. Buchmeier, C. Schneider, U. Wickel, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 47.
- [8] 3: IR(CsI): ν [cm⁻¹] = 500 s, 389 s, 358 vs, 322 w, 310 s, 245 w, 220 w. ³¹P-NMR (121.5 MHz, 85 proz. H₃PO₄, CS₂, 25 °C): δ = 104.95; ⁷⁷Se-NMR (57.3 MHz, H₂SeO₃ gesättigt, CS₂, 25 °C): δ = -408.24 (Se(a)), -388.28 (Se(c)). ¹J(P(A)Se(a)) = -243.49(6) Hz, ¹J(P(C)Se(c)) = -283.6(3) Hz, ²J(P(A)Se(c)) = 14.7(7) Hz, ²J(P(A)P(C)) = 181.0(2) Hz; sekundäre Isotopenverschiebungen der ⁷⁷Se enthaltenden Isotopomere, relativ zum ³¹P-Haupt-NMR-Spektrum: ¹A(P(A)Se(a)) = +0.0046, ¹D(P(C)Se(c)) = +0.0044 und ²A(P(A)Se(c)) = +0.0013 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z 458 (P₂Se⁰, 13%), 300 (P₂Se⁰, 24), 222 (P₂Se⁰, 5), 191 (PSe⁰, 9), 160 (Se⁰, 20), 142 (P₂Se⁰, 13), 111 (PSe⁰, 100).
- [9] Programm *UMARIT*, S. E. R. C. NMR Program Library, Daresbury.
- [10] B. W. Tattershall, R. Blachnik, H. P. Baldus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 977.
- [11] J. J. Berzelius in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System Nr. 9 / 12, Verlag Chemie, Leipzig 1942, S. 244.
- [12] M. V. Kudchadker, R. A. Zingaro, K. J. Irgolic, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 1415.
- [13] Y. Monteil, H. Vincent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 259.
- [14] D. L. Price, M. Misawa, S. Susman, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, M. Grimsditch, *J. Non-Cryst. Solids* 66 (1983) 443.

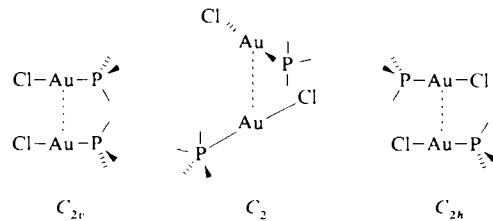
Ab-initio-Rechnungen am Dimer (ClAuPH₃)₂ mit relativistischem Pseudopotential: Ist die „aurophile Attraktion“ ein Korrelationseffekt?

Von Pekka Pykkö* und Yongfang Zhao

Schmidbaur et al. und Jansen^[1,2] haben kürzlich empirische Beweise für eine anziehende „aurophile“ Au^{1+ · · · Au¹⁺-Wechselwirkung (Attraktion) zwischen zwei Goldatomen gefunden, die eine Stärke von etwa -30 kJ mol⁻¹ (-0.011 Hartree) hat und zu Metall-Metall-Abständen von etwa 300–340 pm führt. Eine 5d6s6p-Hybridisierung^[3], analog}

der für eine Cu · · · Cu-Attraktion angenommenen^[3a], wurde als Erklärung vorgeschlagen. Keine früheren ab-initio-Rechnungen zu diesem Problem sind uns bekannt.

Wir führten deshalb am Dimer (ClAuPH₃)₂ in einer parallelen (C_{2v}), senkrechten (C_2) und antiparallelen Anordnung (C_{2h}) (Schema 1) Rechnungen mit GAUSSIAN 90 durch^[11]. Dabei wurde für Au das quasirelativistische 11-Valenzelektronen-, „LANL1DZ“-Pseudopotential von Hay und Wadt^[4]



Schema 1. Berechnete Anordnungen von (ClAuPH₃)₂.

mit einer 5d6s6p-DZ(Double Zeta)-Basis verwendet. Für Au₂ ergibt dieses Potential Atomabstände von 267.1, 264.9 und 265.9 pm auf dem Hartree-Fock(HF)-, MP2- bzw. MP3-Niveau (Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter bzw. dritter Ordnung). Der experimentelle Wert ist 247.2 pm^[5].

Die C_{2v} - und C_{2h} -HF-Kurven in Abbildung 1a werden von richtungsabhängigen elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dominiert. Im senkrechten Fall (C_2) finden wir eine schwache Attraktion von etwa -0.02 Hartree. Die Au-Au-Überlappungspopulationen sind klein und für

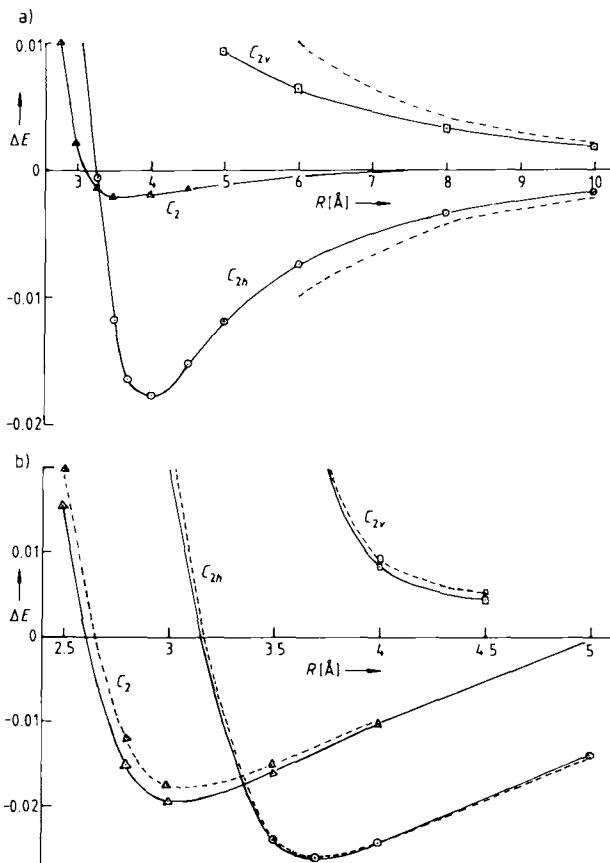


Abb. 1. Berechnete Wechselwirkungsenergien ΔE [Hartree] für das Dimer (ClAuPH₃)₂ in paralleler (C_{2v}), senkrechter (C_2) und antiparaler Anordnung (C_{2h}). Die beiden Cl-Au-P-H⁺-Ebenen sind im C_2 -Fall parallel (siehe Schema 1). R = Au-Au-Abstand. a) — HF-Rechnung; - - - klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechend dem HF-Dipolmoment μ des Monomers ($\pm \mu^2/R^3$). b) — MP2; - - - MP3.