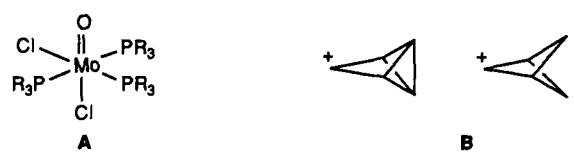


Bindungslängenisomere: Fakt oder Artefakt?

Von James M. Mayer *

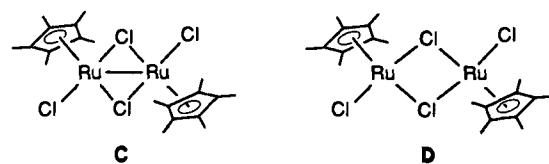
Isomerie – der Gedanke, daß ein Satz von Atomen mehr als eine stabile Struktur haben kann – ist ein fundamentales Konzept der Chemie. Das Auftreten von Isomeren regte sowohl Anorganiker als auch Organiker zur Beschäftigung mit der Stereochemie an, lange bevor die modernen Instrumente zur Strukturaufklärung zur Verfügung standen. Isomere lassen sich grob einteilen in Konstitutionsisomere, bei denen die Atome auf unerschiedliche Weise miteinander verknüpft sind, wie in 1-Buten und 2-Buten, und in Konformations- sowie Konformationsisomere, die zwar eine gleichartige Verknüpfung, aber eine unterschiedliche Gestalt haben, beispielsweise *cis*- und *trans*-2-Buten. In den frühen 70er Jahren schlugen Chatt et al.^[1] und Hoffmann et al.^[2] unabhängig voneinander eine neue Art von Isomerie vor, bei der sich die Isomere nur in den Bindungslängen unterscheiden.

Chatt et al. führten Röntgenbeugungsuntersuchungen an blauen und grünen Formen der Molybdän-Oxokomplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PEt}_2\text{Ph}$) durch und fanden, daß beide eine oktaedrische *cis-mer*-Anordnung der Liganden (A) aufwiesen, doch sehr unterschiedliche Molybdän-Sauerstoff-Bindungslängen zu haben schienen: in der blauen Form 167.6(7) pm (üblicher Wert für $\text{Mo}=\text{O}^{[3]}$), in der grünen Form dagegen 180.1(9) pm^[1]. Sie nannten diese Verbindungen „Deformationsisomere“ (distortion isomers). Stohrer und Hoffmann schlugen in ihrer theoretischen Studie über mögliche Isomere von $(\text{CH})_5^+$ B und damit verwandte Moleküle die genauere Bezeichnung „Bindungslängenisomere“ (bond-stretch isomers) vor^[2].



Theoretisch sind Bindungslängenisomere dadurch definiert, daß ein Doppelminimum in der Potentialfläche entlang der Koordinate einer Streckschwingung vorliegt, wobei die Barriere zwischen den Minima groß genug sein muß, um die Isomere beobachten zu können. 1988 untersuchten Jean, Lledos, Burdett und Hoffmann Chatts Verbindungen mit Extended-Hückel-Rechnungen^[4]. Nach ihrem Vorschlag könnte die Ursache der Bindungslängenisomerie elektronischer Natur sein und sich als Jahn-Teller-Verzerrung, die im wesentlichen eine Konkurrenz des Chloro- mit dem Oxo-Liganden um die π -Bindung zum Metall beinhaltet, beschreiben lassen. Die Minima von Jahn-Teller-Verzerrungen sind jedoch im typischen Fall nur durch sehr niedrige Barrieren voneinander getrennt, und die bisher gefundenen Strukturen sollen stark durch Kristallpackungskräfte geprägt sein^[5]. Häufiger findet man zwei Minima dann, wenn man es

mit zwei verschiedenen Potentialflächen zu tun hat. In der Komplexchemie der Übergangsmetalle gibt es eine Anzahl von Beispielen mit unterschiedlichen Spinzuständen, z.B. High-Spin/Low-Spin-Gleichgewichte von Eisen(III)-tris(dithiocarbamat)-Komplexen^[6]. Kölle hat vor kurzem in dieser Zeitschrift den interessanten dimeren Ruthenium-Komplex $\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2\}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) vorgestellt. Dieser scheint in zwei isomeren Formen vorzuliegen, einer diamagnetischen mit einer Metall-Metall-Bindung ($\text{Ru}-\text{Ru} = 293.0(1)$ pm) (C) und einer paramagnetischen ohne ausgeprägte Ru-Ru-Wechselwirkung ($\text{Ru}-\text{Ru} = 375.2(1)$ pm) (D)^[7]. Kölle hat solche bistabilen Systeme auch in einem vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Highlight zusammenfassend diskutiert^[8].



Bindungslängenisomere haben jedoch – bei gleicher Anordnung der Bindungen – zwei Minima auf der gleichen Potentialfläche und wären daher, wenn sie zweifelsfrei charakterisiert werden könnten, ein wichtiger neuer Isomerietyp.

Wie jedoch vor kurzem gezeigt wurde, ist die Hypothese, daß Chatts Molybdänkomplexe des Typs A in isomeren Formen vorliegen, falsch. Yoon, Parkin und Rheingold haben $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$) noch einmal röntgenstrukturanalytisch untersucht und mehrere $\text{Mo}=\text{O}^-$ -Bindungslängen gefunden, die von 167.5(3) pm bis zu mehr als 200 pm reichen, abhängig von dem jeweils ausgewählten Kristall^[9]. Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen der Kristalle, vor allem NMR-Untersuchungen, zeigten, daß es sich bei den grünen Kristallen mit den langen $\text{Mo}=\text{O}^-$ -Bindungen in Wirklichkeit um feste Lösungen (Gemische) der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3]$ 1 und $[\text{MoCl}_3(\text{PR}_3)_3]$ 2 handelt. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten Enermark et al. mit einer Vielzahl spektroskopischer und analytischer Untersuchungsmethoden^[10].

Der springende Punkt ist, daß 1 und 2 Mischkristalle bilden, weil die Kristallpackung von den sperrigen Phosphanliganden vorgegeben wird. Beim Röntgenexperiment „sieht“ man daher in der Lage des Sauerstoffatoms ein Gemisch aus O und Cl und ermittelt eine Bindungslänge, die zwischen den tatsächlichen $\text{Mo}=\text{O}$ - und $\text{Mo}-\text{Cl}$ -Abständen von 167.5(3) bzw. 240.0(1) pm liegt. Jeder Kristall hatte in der Untersuchung von Yoon, Parkin und Rheingold ein anderes Sauerstoff: Chlor-Verhältnis und daher einen anderen $\text{Mo}=\text{O}^-$ -Abstand. Diese kristallographische Fehlordnung war vorher nicht bemerkt worden, da sich die Strukturen mit $\text{Mo}-\text{O}/\text{Cl}$ -Abständen bis zu 187.1(3) pm ganz gut so verfeinern ließen, als enthielten sie einfach nur ein Sauerstoffatom (allerdings sieht das thermische Ellipsoid des „Sauerstoffs“ bei diesem Abstand bereits etwas verlängert aus)^[9b]. Bemerkenswerter-

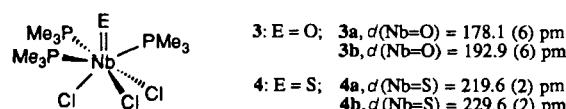
[*] Prof. James M. Mayer [+]

Department of Chemistry, University of Washington
Seattle, WA 98102 (USA)

weise wurde der Kristall, der eine scheinbare Bindungslänge von 187.1(3) pm zeigte – also 20 pm länger als der tatsächliche Mo=O-Abstand – aus einer Probe der Zusammensetzung 96% **1** und nur 4% **2** erhalten. Ein kleiner Anteil von **2** kann eine große Veränderung bei der scheinbaren Bindungslänge hervorrufen, da das schwerere Chloratom Röntgenstrahlen wesentlich stärker streut als das Sauerstoffatom.

Seit der Originalpublikation von Chatt wurde für ein Dutzend oder mehr Verbindungen eine Deformations- oder Bindungslängenisomerie postuliert^[11]. Diese Behauptungen müssen in Anbetracht der Tatsache, daß Chatts Verbindungen nicht als Isomere vorliegen, ebenfalls in Zweifel gezogen werden. Auf viele von ihnen scheint eine Erklärung von Parkin zuzutreffen, nach der das „Isomer“ mit der langen Bindung in Wirklichkeit ein Gemisch ist, in dem die fragliche Lage sowohl von O als auch (im typischen Fall) von Cl besetzt sein kann. Wieghardt beispielsweise ist mittlerweile der Ansicht, daß das grüne „Isomer“ von $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2]^+$ mit der langen W-O-Bindung wohl ein derartiges Gemisch mit $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}]^+$ als Verunreinigung ist ($\text{Me}_3\text{tacn} = N,N',N''\text{-Trimethyltriaziacyclonan}$)^[12]. Zudem haben vor kurzem ab-initio-Rechnungen von Hall et al.^[13] zu Molybdän-Oxokomplexen und verwandten Systemen keinerlei Hinweis auf Bindungslängenisomere ergeben. Hierdurch wird die frühere Untersuchung, deren Rechnungen stärker auf Näherungsmethoden basierten, in Frage gestellt.

Neue Veröffentlichungen über Bindungslängenisomere haben daher die schwierige Beweislast zu tragen, daß es sich bei den beschriebenen Verbindungen nicht um Gemische handelt. Eine kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Zuschrift von Bashall, Gibson, McPartlin et al.^[14] bietet ein gutes Beispiel. Sie postulierten die gelben und grünen Bindungslängenisomere des Niob-Oxokomplexes $[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ **3a** bzw. **3b** und die orangen und grünen Isomere des Thio-Analogons $[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ **4a** bzw. **4b**. In beiden Fällen sollen die grünen Formen ungewöhnlich lange M-E-Mehrfachbindungen (E = O, S) aufweisen.



Falls hier ein ähnlicher Fall wie **1** und **2** vorliegt, so sollten die grünen Isomere $[\text{NbCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ **5** enthalten. In der Tat enthielten Kristalle des grünen Oxokomplexes **3b**, wie röntgenstrukturanalytisch gezeigt wurde, 20% **5**^[14]. Dies ist eine bekannte Verbindung^[15], die grün und im wesentlichen isostrukturrell mit **3** und **4** ist. Das Auftreten von **5** als Verunreinigung in **3b** ist nur logisch, da PMe_3 ein gutes Reduktionsmittel ist und Nb^V etwas oxidierend wirkt – **3a** wandelt sich beim Stehenlassen in Toluol in **3b** um. Nach Yoon, Parkin und Rheingold würden bereits wenige Prozent von **5** ausreichen, um die $\text{Nb}=\text{O}$ -Bindung um 14 pm zu verlängern. Die Autoren glauben, eine Beimengung von **5** in Kristallen von **3b** jedoch ausreichend berücksichtigt zu haben, man sollte jedoch bedenken, daß der ermittelte Nb-Cl-Abstand in der Verunreinigung **5** um 8 pm länger ist als der in Kristallen von reinem **5** (vgl. Anmerkung 12 in Lit.^[14]). Es stört auch, daß **3b** bei einem 20%-Anteil an paramagnetischem **5** (d^1) diamagnetisch sein soll (siehe Anmerkung 11 in Lit.^[14]).

Zweifellos ist es in diesen Fällen erforderlich, daß die Substanz für sämtliche Messungen aus dem gleichen Ansatz stammt oder, noch besser, daß diese an ein und demselben Kristall ausgeführt werden.

Schwieriger ist es, den grünen Thiokomplex **4b** als ein Gemisch zu erklären. Schwefel und Chlor stehen im Periodensystem nebeneinander und haben daher ein sehr ähnliches Streuvermögen für Röntgenstrahlen. Es wäre daher ein viel größerer Prozentsatz der Verunreinigung erforderlich, um die gefundenen scheinbaren Bindungslängen zu erhalten. Nimmt man die gleiche Streuung an S und Cl an, so wäre **4b** nach dieser Argumentation ein Gemisch aus ca. 55% **4a** und 45% **5**, wenn man von einer $\text{Nb}=\text{S}$ -Bindungslänge von 229.6(2) pm ausgeht, die ungefähr in der Mitte zwischen den Nb=S- und Nb-Cl-Bindungslängen von **4** und **5** (219.6(2) bzw. 240.9(4) pm) liegt.

Es ist nicht klar, ob sich die Ergebnisse von Gibson und McPartlin einfach mit der Behauptung deuten lassen, ihre grünen Isomere seien Gemische. Am schwierigsten zu erklären sind die unterschiedlichen Nb=O- und Nb=S-Streckschwingungsfrequenzen in den Isomeren, vor allem im Fall des Thiokomplexes, bei dem in IR-Spektren in Lösung unterschiedliche $\nu_{\text{Nb}=\text{S}}$ -Banden beobachtet werden konnten. (Allerdings ist es merkwürdig, daß in **4b** ein *längerer* Nb=S-Abstand mit einer *höheren* Nb=S-Streckschwingungsfrequenz einhergeht.) Doch sind in Anbetracht der Tatsache, daß es keine eindeutigen Beispiele für Bindungslängenisomere gibt, weitere Arbeiten erforderlich – sicherlich werden dieser kurzen und interessanten Mitteilung weitere Untersuchungen folgen –, um zu zeigen, daß es sich bei diesen Substanzen wirklich um Isomere handelt. Ein möglicher Ansatz zur Lösung dieses Problems wäre es, zu zeigen, daß sowohl in den Einkristallen als auch in größeren Mengen der grünen Substanzen nur wenig **5** vorliegt. Als Untersuchungsmethoden bieten sich ESR- oder optische Spektroskopie, Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität, Elementaranalysen für Cl, die Elektrochemie oder eine Kombination anderer Methoden an. Auch ein Vergleich der Eigenschaften der grünen Isomere mit Gemischen aus **3a** oder **4a** und **5** in definierten Mengenverhältnissen könnte aufschlußreich sein. Die eindeutigsten Ergebnisse erhielt man vermutlich aus weiteren Röntgenstrukturanalysen. Yoon, Parkin und Rheingold fanden, daß jede Kristallfraktion eine andere Zusammensetzung hatte und daher eine andere scheinbare Bindungslänge ergab. Wenn eine große Zahl von Strukturanalysen alle die für die **a**- und **b**-Isomere gefundenen Bindungslängen lieferten, wäre dies ein gutes Indiz (wenn auch kein endgültiger Beweis) für zwei diskrete Isomere.

Die Möglichkeit des Auftretens von Bindungslängenisomeren wird die Chemiker wahrscheinlich noch eine Zeitlang faszinieren. Da sich die frühen Publikationen über Bindungslängenisomere jedoch als fehlerhaft herausgestellt haben, sind gegenwärtig keine gesicherten Beispiele bekannt. Bei neuen Veröffentlichungen über Bindungslängenisomere ist es deshalb angeraten, erst einmal davon auszugehen, daß eine neue Art von Isomerie zu beweisen ist – eine Herausforderung für jeden Chemiker.

[1] J. Chatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 655–666; L. Manojlović-Muir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2796; L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 686–690; B. L. Haymore, W. A. Goddard III, J. N. Allison, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 23rd*, **1984**, 535.

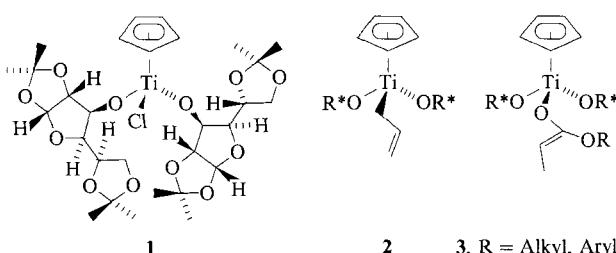
- [2] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661.
[3] J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3899–3903.
[4] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506.
[5] Lit. [4] enthält eine Diskussion der hier relevanten Jahn-Teller-Verzerrungen.
[6] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527; M. Bacci, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 245; J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 1; P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83.
[7] U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. Herberich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 690. Ein verwandtes Beispiel ist die Beobachtung, daß $\{(\text{Cp}^*\text{Re}(\text{O})(\mu-\text{O})_2)_2$ keine Metall-Metall-Bindung aufweist, während das isoelektronische $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{O})(\mu-\text{O})_2\}_2$ eine Re-Re-Doppelbindung hat; W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 297; G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 787.
[8] U. Kölle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 956.
[9] a) K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1437; b) K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
[10] P. J. Desrochers, K. W. Nebesky, M. J. LaBarre, S. E. Lincoln, T. M. Loehr, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9193.
[11] Zusammenfassung: siehe Lit. [9b], [10] und W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 152–154.
[12] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 777; K. Wieghardt, persönliche Mitteilung, **1991**.
[13] J. Song, M. B. Hall, *Inorg. Chem.*
[14] A. Bashall, V. C. Gibson, T. P. Kee, M. McPartlin, O. B. Robinson, A. Shaw, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 980.
[15] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Polyhedron*, **1985**, *4*, 1103.

Zucker als chirale Auxiliare für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen

Von Hans-Ulrich Reißig*

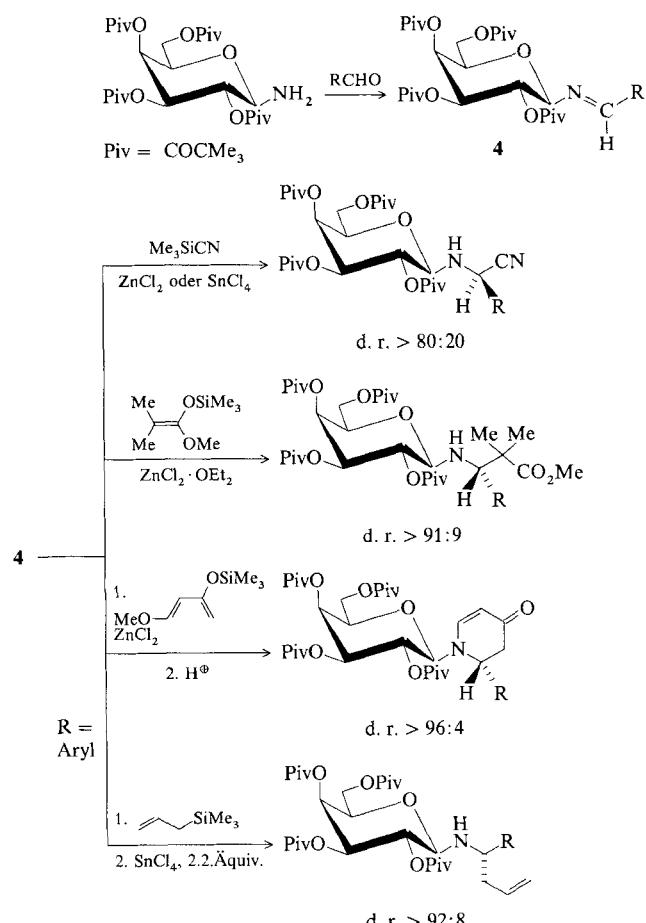
Für die Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen durch asymmetrische Synthese sind inzwischen für fast alle wichtigen Reaktionen brauchbare Lösungen erarbeitet worden. Dabei fällt auf, daß als induzierende Auxiliare vor allem Verbindungen verwendet werden, die sich von Aminosäuren oder Terpenen ableiten. Obwohl preiswert und in großer struktureller Vielfalt zugänglich, spielen Zuckerderivate dabei eine weitaus geringere Rolle, was sicher mit ihrer großen Zahl an funktionellen Gruppen und stereogenen Zentren und den damit oft schwierig zu interpretierenden Reaktionsabläufen zusammenhängt. Dies schreckte offenbar die Mehrheit der Chemiker ab. Daß man aber in vielen Umsetzungen mit Zuckerderivaten eine beeindruckende asymmetrische Induktion erzielen kann, zeigt eine rasch zunehmende Zahl von Publikationen.

Wie mehrere Arbeiten von Duthaler et al.^[11] zeigen, lassen sich aus $[\text{CpTi}(\text{OR}^*)_2\text{Cl}]$ **1** das aus „Diacetonglucose“ und Cyclopentadienyltitantrichlorid einfach zugänglich ist, leicht die Organotitanverbindungen **2** und **3** herstellen, die ihre nucleophile Allyl- bzw. Enolat-Einheit mit hohen Enantioselektivitäten auf Aldehyde übertragen können. Die entsprechenden Alkohole bzw. Aldoladdukte entstehen mit meist mehr als 90% ee.



Als elektrophile Komponenten dienen dagegen die von α -Galactosylamin abgeleiteten Imine **4**, die mit mehreren

Nucleophilen – meist Lewis-Säure-unterstützt – zu Aminen reagieren. In der Arbeitsgruppe von Kunz, die sich mit Kohlenhydraten als chiralen Matrices beschäftigt, wurde gefunden, daß sich so in einer Strecker-Synthese D - α -Aminosäuren herstellen lassen^[2]. Obwohl die asymmetrische Induktion selten vollständig ist, kann man durch einfaches Umkristallisieren die primären Additionsprodukte diastereomerenrein erhalten. Diese liefern dann bei der Hydrolyse die enantio-



[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt