

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ .

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}[\text{\AA}^2]$
P(1)	0.0[b]	0.5182(3)	0.0[b]	0.0036(4)
P(2)	0.136(1)	0.2000(8)	0.309(1)	0.0036(4)
P(3)	0.365(2)	0.2924(8)	0.196(1)	0.0036(4)
N(1)	0.009(2)	-0.003(2)	0.269(1)	0.0017(7)
N(2)	0.129(1)	0.341(1)	0.450(1)	0.0017(7)
N(3)	0.370(1)	0.119(1)	0.066(1)	0.0017(7)
N(4)	0.142(2)	0.351(2)	0.147(1)	0.0017(7)
N(5)	0.356(2)	0.135(2)	0.348(1)	0.0017(7)

[a]  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als  $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda)$ ; die Temperaturfaktoren für P und N wurden jeweils abhängig verfeinert. [b] Atomkoordinaten bei der Verfeinerung festgehalten.

Auf der Grundlage der nun aufgeklärten Kristallstruktur von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  arbeiten wir gegenwärtig an der Ermittlung eines Strukturmodells für  $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$  sowie für stapelfehlgeordnetes  $\text{P}_3\text{N}_5$ . Die HRTEM-Befunde<sup>[3]</sup> weisen darauf hin, daß ähnlich der Situation in den Polytypen von  $\text{SiC}^{[15]}$  jeweils identische aber unterschiedlich verknüpfte Strukturbausteine den verschiedenen Stapelvarianten zugrunde liegen.

### Experimentelles

Zur Synthese von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  werden unter Argon 200 mg  $[\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{I}$  (0.9 mmol) in das untere Ende einer 30 cm lange Quarzampulle gegeben und die Öffnung mit einem paraffingefüllten Blasenähler verbunden. Dann wird das untere Ende in einem Röhrenofen drei Tage auf 825 °C erhitzt. Nach Gleichung (2) entstehendes  $\text{NH}_3$  entweicht über den Blasenähler, Ammoniumiodid schlägt sich an der Ampullenwand nieder. Als Produkt bleiben 12.0 mg beigefarbener Feststoff am Ampullenboden zurück (Ausbeute: 24.5%). Elementaranalyse durch die Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen (theoretische Werte): P 56.8% (57.0%), N 42.7% (43.0%). Die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

Die Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie. Dabei war die Probe in einer Glaskapillare (Durchmesser 0.3 mm) eingeschlossen. Mit einem  $\text{Si}(111)$ -Kristall-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 99.963(4) pm eingestellt, als Analysator diente ebenfalls ein  $\text{Si}(111)$ -Kristall. Es wurde ein Szintillationszähler verwendet und die gemessenen Beugungsintensitäten gegenüber dem Abfall des Speicherringstromes mit Hilfe einer Ionisierungskammer korrigiert. Die Indizierung des Diffraktogramms mit den Programmen ITO[16] und TREOR-90[17] gelang eindeutig (de-Wolff-Gütekriterium  $M_{20} = 131$ ). Aufgrund der systematischen Auslöschungen kamen die Raumgruppen  $Cc$  (Nr. 9) und  $C2/c$  (Nr. 15) in Frage. Mit dem Programm EXTRA[18] wurden 184 integrierte Intensitäten erhalten und diese als Eingabe für das Programm SIRPOW92[19] zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet. Dabei ließen sich auf Anhieb alle P und N lokalisieren. Die Verfeinerung (Programmsystem GSAS[20]) wurde in der Raumgruppe  $Cc$  durchgeführt;  $C2/c$  erfordert bei sonst gleicher Topologie strukturchemisch ungewöhnliche Bindungswinkel P-N-P von 180° oder die Annahme von Fehlordnung.  $\text{P}_3\text{N}_5$ :  $Cc$ ,  $a = 812.077(4)$ ,  $b = 583.433(4)$ ,  $c = 916.005(5)$  pm,  $\beta = 115.809(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 320$ ,  $\mu = 5.283 \text{ mm}^{-1}$ , Meßbereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 97.4^\circ$ , 17203 Datenpunkte, 699 beobachtete Reflexe, 22 Ortsparameter verfeinert,  $wR_p = 0.113$ ,  $R_p = 0.091$ ,  $R_F = 0.060$ . Zu Beginn der Rechnungen wurden Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Nullpunktverschiebung und Untergrund verfeinert. Die Profilform der Beugungsreflexe wurden durch eine Pseudo-Voigt-Funktion[21] angeglichen und ihre Asymmetrie nach Lit.[22] korrigiert. Ausgehend von der ursprünglichen, auf der Basis von Elektronenbeugungsdaten abgeleiteten Elementarzelle von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ [3] ergibt sich die hier angegebene Metrik über die Transformationsmatrix  $(0, 0, \frac{1}{2}; 0, -1, 0; 1, 0, -\frac{1}{2})$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406599 angefordert werden.

Eingegangen am 21. Februar 1997 [Z 10144]

**Stichworte:** Festkörperchemie • Nitride • Phosphor • Struktur-aufklärung • Tetraederstrukturen

[1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.

[2] a) A. A. Baltkaula, T. N. Miller, I. A. Puzinja, G. W. Ozolinsch, A. Ja. Wajwad, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1968**, *6*, 761; b) A. A. Baltkaula, T. N. Miller, *ibid.* **1971**, *4*, 389; c) G. Boden, G. Sadowski, H.-A. Lehmann, *Z. Chem.* **1971**, *11*, 114; d) J. V. Ronis, A. A. Kuzjucic, B. J. Bondars, V. E. Avotins, A. A.

- Vitola, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1986**, *3*, 366; e) S. Vepřek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Schärli, *Philos. Mag. B* **1981**, *43*, 527; f) T. N. Miller, A. A. Vitola, *Neorganicheskie Soedineniya Fosfora s Azotom*, Zinatne, Riga, **1986**.
- [3] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281.
- [4] a) W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 785; b) S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1381; c) W. Schnick, S. Horstmann, M. Häser, *Phosphorus Sulfur* **1996**, *109/110*, 93.
- [5] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 265.
- [6] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 429.
- [7] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [8] a) H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983; b) H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [9] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, im Druck (Nr. 18).
- [10] Kantenverknüpfte Tetraederdoppel  $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$  finden sich in  $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ; H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compounds* **1996**, *240*, 33.
- [11] Vierer-Einfachketten mit alternierender Ecken- und Kantenverknüpfung von  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern finden sich in  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ ; H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [12] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
- [13] Raumnetzstrukturen verknüpfte  $\text{TX}_4$ -Tetraeder ( $\text{T} = \text{Si}, \text{P}; \text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) lassen sich topologisch mit Hilfe der sogenannten Kreisklassenspektren charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden  $\text{T}_n\text{X}_n$ -Ringgrößen (für  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) angeben. Kreisklassenspektrum von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ :  $\{-, 4, 0, 4, 16, 52, 104, 336, \dots\}$ . Vgl. auch: a) W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67; b) A. Beukemann, W. E. Klee, *ibid.* **1994**, *209*, 709.
- [14] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [15] P. Pirouz, J. W. Yang, *Ultramicroscopy* **1993**, *51*, 189.
- [16] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [17] P.-E. Werner, *TREOR 90, Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, Universität Stockholm, **1990**; P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [18] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 842.
- [19] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [20] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [21] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- [22] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.

### Das donorstabilisierte $[\text{PS}_2]^+$ -Kation\*\*

Manfred Meisel,\* Peter Lönnecke, Arnd-Rüdiger Grimmer und Dirk Wulff-Molder

Professor Roger Blachnik zum 60. Geburtstag gewidmet

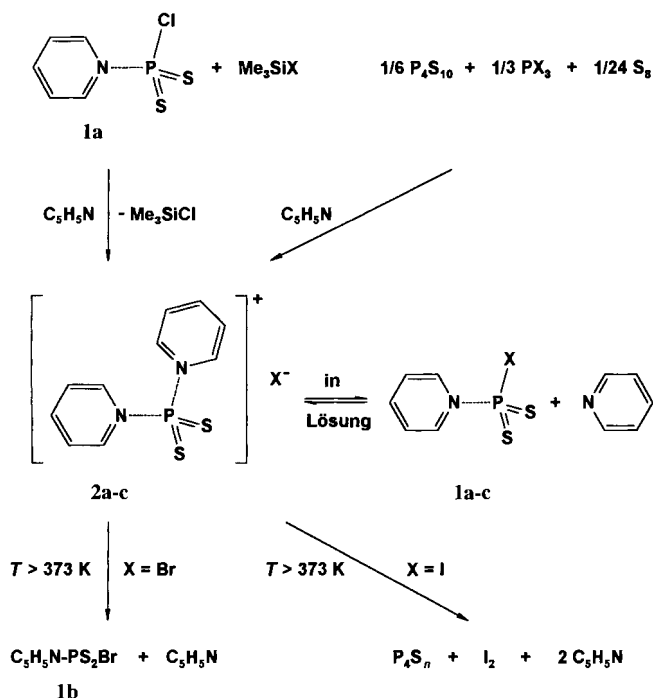
Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Einfluß der Substituenten auf Bindungsverhältnisse und Reaktivität der donorstabilisierten Dithiometa-phosphorsäurehalogenide  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PS}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) **1** wurden sowohl die Amin-Donorfunktion als auch an die Halogenfunktion variiert. Versuche, das bislang unbekannte Säureiodid  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PS}_2\text{I}$  **1c** zu synthetisieren, führten überraschenderweise zum donorstabilisierten  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PS}_2]^+$ -Kation mit tetrakoordiniertem Phosphor.

Trimethyliodsilan und  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PS}_2\text{Cl}$  **1a** reagieren in Pyridin wahrscheinlich zunächst unter Bildung von  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+$ -Kationen<sup>[1]</sup> und stark nucleophilen Iodid-Ionen, die in der Lage

[\*] Prof. Dr. M. Meisel, Dr. P. Lönnecke, Dr. A.-R. Grimmer, D. Wulff-Molder Institut für Chemie der Humboldt-Universität Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin Telefax: Int. + 30/2093-7468

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Wissenschaftler-Integrations-Programms (WIP) gefördert. Wir danken A. Rabis für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektren.

sind, das Chlorid in **1a** zu substituieren. In einer Gleichgewichtsreaktion wird das Iodid des intermediär gebildeten **1c** aufgrund seiner schwachen Basizität wieder durch Pyridin verdrängt, was zur Bildung des Dipyridin(dithio)phosphoniumiodid  $[(C_5H_5N)_2PS_2]I$  **2c** führt, das auch durch Umsetzung von  $P_4S_{10}$  mit Pyridin,  $PI_3$  und Schwefel synthetisiert werden kann (Schema 1). Der nucleophile Abbau von  $P_4S_{10}$  mit Pyridin in Gegenwart von  $PSBr_3$  führt zum entsprechenden Dipyridin(dithio)phosphoniumbromid  $[(C_5H_5N)_2PS_2]Br$  **2b**.



Schema 1.

Wie NMR-Studien an Acetonitril-Lösungen von **2b** und **2c** belegen, stehen **1** und **2** miteinander im Gleichgewicht (Schema 1). Dieses verschiebt sich vom Iodid über das Bromid zum Chlorid von links nach rechts und liegt für  $X = Cl$  vollständig auf der Seite von **1a**, was der vom Chlorid zum Iodid hin abnehmenden Basizität zuzuschreiben ist.

Durch Kopplung mit dem  $^{14}N$ -Quadrupolkern spalten die  $^{31}P$ -NMR-Signale der in Acetonitril gelösten Verbindungen **1b** und **1c** zum Triplett auf.<sup>[12]</sup> Ähnliche Spektren liefern die Verbindungen  $(C_5H_5N)PS_2F$  und **1a**.<sup>[31]</sup> Aufgrund der niedrigen Symmetrie und der unterschiedlichen Elektronegativität der Halogensubstituenten, die eine effektive Quadrupolrelaxation begünstigen sollten, ist diese Beobachtung bemerkenswert, zumal für das  $[(C_5H_5N)_2PS_2]^+$ -Kation kein ähnlicher Effekt gefunden wird. Wie in Abbildung 1 dargestellt, erhöhen sich die  $^1J(^{31}P, ^{14}N)$ -Kopplungskonstanten in der Reihe  $(C_5H_5N)PS_2X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) linear mit abnehmender Elektronegativität der Halogensubstituenten  $X$  am Phosphor.

Die isotropen chemischen Verschiebungen für **2b** und **2c** in Lösung<sup>[21]</sup> und im Festkörper<sup>[41]</sup> ähneln einander; es liegen somit im Festkörper und in Lösung  $[(C_5H_5N)_2PS_2]^+$ -Kationen vor. Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse wurde die Anisotropie der chemischen Verschiebung herangezogen.<sup>[41]</sup> Ein Vergleich der Tensordaten für die Iod- und Bromverbindung zeigt nur geringe Unterschiede. Daraus folgt, daß die Bindungsverhältnisse am Phosphor annähernd gleich sind, was auch durch die gute Übereinstimmung der jeweiligen Strukturparameter<sup>[15, 61]</sup>

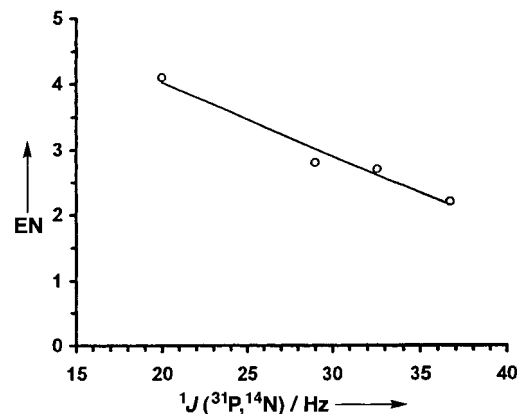


Abb. 1.  $^1J(^{31}P, ^{14}N)$ -Kopplungen der Dithiomethaphosphorsäurehalogenide  $(C_5H_5N)PS_2X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) als Funktion der Elektronegativität  $EN$  der Halogensubstituenten.

bestätigt wird. Beide Tensoren weisen einen extrem großen Span- $\Omega$ -Wert von ca. 500 ppm auf. Derartig hohe Beträge wurden bisher in nichtcyclischen Phosphor-Schwefel Verbindungen nicht beobachtet. Offenbar liegt hier eine extreme Abweichung von einer tetraedersymmetrischen Verteilung der Bindungen vor, wie sie z. B. im  $[PS_4]^{3-}$ -Anion angetroffen wird. Für den hier vorliegenden Fall eines exakt oder auch nur angenähert axialen Tensors läßt sich die Orientierung der Tensorhauptachsen im Bezug auf die Symmetrieachsen des jeweiligen Moleküls oder Ions angeben.<sup>[71]</sup> Danach fällt in guter Näherung die SPS-Winkelhalbierende als zweizählige Achse des  $[PS_2]^+$ -Kations mit der Symmetrieachse des  $^{31}P$ -Abschirmtensors zusammen. Aus dem negativen Vorzeichen des Span folgt weiter, daß die Richtung der stärksten Abschirmung ( $\delta_{||}$ ) mit dieser Winkelhalbierenden zusammenfällt und somit der Doppelbindungscharakter in der von Phosphor und den beiden Schwefelatomen aufgespannten Ebene konzentriert ist.

Einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse ermöglichte die Einkristallstrukturuntersuchung von **2b**<sup>[51]</sup> und **2c**<sup>[61]</sup> (Abb. 2). P-N-Einfachbindungen liegen im Bereich von 169–175 pm. Für das  $[(N_3)_2PS_2]^-$ -Anion, das von der Molekülgeometrie her dem  $[(C_5H_5N)_2PS_2]^+$ -Kation nahesteht, wurde ein normaler P-N-Abstand von 173 pm ermittelt.<sup>[81]</sup> Die für **1a** (184.9 pm)<sup>[91]</sup>, **2b** (177 pm und 187 pm)<sup>[51]</sup> und **2c** (beide 183.1 pm)<sup>[51]</sup> gefundenen P-N-Abstände liegen deutlich außerhalb dieses Bereichs, so daß von einer koordinativen P-N-Bindung gesprochen werden muß. P-S-Einfachbindungen liegen im Bereich von 203–217 pm, P-S-Doppelbindungen zwischen 188

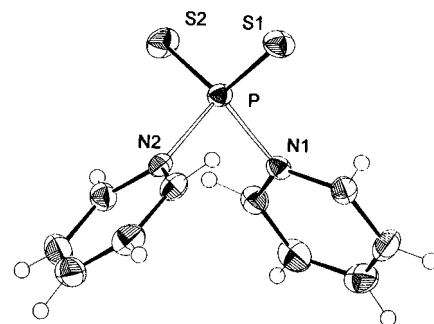


Abb. 2. Struktur des  $[PS_2(NC_5H_5)_2]^+$ -Kations (ORTEP, Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$  für das Bromid/Iodid **2b/2c**: P-S1 191.9(2)/191.7(2), P-S2 191.0(2)/191.1(2), P-N1 176.8(14)/183.1(3), P-N2 187.4(13)/183.1(3); S1-P-S2 123.75(9)/124.85(8), N1-P-N 294.2(2)/93.1(2), N1-P-S1 107.6(4)/108.55(9), N1-P-S2 108.8(4)/108.56(9), N2-P-S1 109.6(5)/108.55(9), N2-P-S2 108.8(4)/108.56(9).

und 198 pm, und Rechnungen<sup>[10]</sup> sagen für das  $[\text{PS}_2]^+$ -Kation einen Wert von 182–187 pm voraus. Die P-S-Abstände von **2b** und **2c** (191 und 192 pm) belegen den hohen Doppelbindungsanteil dieser P-S-Bindung. Die P-Br- und P-I-Abstände (490.7 (2) bzw. 503.4(2) pm) sind deutlich größer als die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien. SPS-Winkel der Phosphorsulfide betragen normalerweise 100° bis 115°. IR-spektroskopische Studien und MNDO-Rechnungen liefern strukturelle Abschätzungen für das Phosphordisulfid.<sup>[11]</sup> Ausgehend vom  $[\text{PS}_2]^-$ -Anion (IR:  $\nu \leq 118^\circ$ ) steigt der SPS-Winkel über das  $[\text{PS}_2]^\cdot$ -Radikal (IR:  $\nu 127^\circ$ , MNDO:  $\nu 143^\circ$ ) zum linearen  $[\text{PS}_2]^+$ -Kation hin erwartungsgemäß an. Der für das  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PS}_2]^+$ -Kation gefundene SPS-Winkel von 124° zeigt die Änderung der Bindungsverhältnisse in Richtung zum freien  $[\text{PS}_2]^+$ -Kation.

**2b** und **2c** sind bei Raumtemperatur stabil. Im Vakuum zerfällt sich **2c** oberhalb 100 °C in Pyridin, elementares Iod und Phosphorsulfide, wobei  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_9$ , und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Massenspektren bestätigen diesen Zerfallsprozeß. **2b** spaltet dagegen oberhalb 100 °C im Vakuum lediglich ein Mol Pyridin ab und geht in **1b** über. Dieses Verhalten läßt sich aus der Struktur von **2b** mit den beiden unterschiedlichen P-N-Abständen (siehe oben) erklären.

**2c** ist im Unterschied zu **2b** nicht hygroskopisch und gegenüber trockener Luft beständig. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit reagiert auch das Iodid bereits im festen Zustand unter Entfärbung der leuchtend gelben Substanz, und es bildet sich neben noch unbekannten Reaktionsprodukten  $(\text{PyPS}_2)_2\text{O}$  und Pyridinhydroiodid. Lösungen von **2b** und **2c** sind sehr hydrolyseempfindlich und nur unter Inertgas handhabbar.

$[\text{NO}_2]^+$  und  $[\text{NS}_2]^+$  sind stabile lineare Kationen, die in einer Vielzahl von Verbindungen auftreten.  $[\text{PO}_2]^+$  ist unbekannt,  $[\text{PS}_2]^+$  konnte massenspektrometrisch bereits nachgewiesen werden.<sup>[12]</sup> Da **2c** leicht Pyridin und Iod absplattet, ist diese Substanz eventuell zur Synthese von Verbindungen mit isolierten  $[\text{PS}_2]^+$ -Kationen geeignet.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas durchgeführt.  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{Br}$  **2b**: 5.1 g (16.8 mmol)  $\text{SPBr}_3$ , gelöst in 250 mL Pyridin, werden mit 3.74 g (8.4 mmol)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  versetzt, bis zum Sieden erhitzt und über eine Fritte heiß filtriert. Nach 12 h scheiden sich hellgelbe Kristalle von **2b** ab. Diese werden abgetrennt, mit Toluol gewaschen und aus Pyridin umkristallisiert. Ausbeute: 15.5 g (92%). Elementaranalyse: ber. C 36.05, H 3.03, N 8.41, P 9.30, S 19.24, Br 23.98; gef. C 35.47, H 3.42, N 8.28, P 8.85, S 18.04, Br 23.72.  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{I}$  **2c**: a) 2 g (4.5 mmol)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , 3.7 g (9 mmol)  $\text{PI}_3$  und 0.29 g (9 mmol) Schwefel werden in 200 mL Pyridin bis zum Sieden erhitzt, die dunkelrote Lösung heiß filtriert, die nach 48 h abgeschiedenen leuchtend gelben Kristalle abgetrennt, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.3 g (81%). b) 4 g (9 mmol)  $\text{PyPS}_2\text{Cl}$ , gelöst in 200 mL Pyridin, werden mit 3.81 g (19 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiI}$  versetzt, der Niederschlag durch Erhitzen gelöst, die dunkelrote Lösung heiß filtriert und entsprechend den Angaben in (a) weiterverarbeitet. Ausbeute: 4.1 g (58%). Elementaranalyse: ber. C 31.59, H 2.65, N 7.37, P 8.15, S 16.86, I 33.38; gef. C 31.51, H 2.77, N 7.57, P 8.20, S 16.97, I 33.29.

Eingegangen am 7. Februar 1997 [Z 10038]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen • N-Liganden • NMR-Spektroskopie • Phosphor • Schwefel

- [1] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 727; K. Hensen, R. Busch, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1174.
- [2]  $^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz, Lock:  $[\text{D}_6]$ -Benzol (extern), Lösungsmittel:  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{Br}$ :  $\delta = 104.7$  (s);  $\text{PyPS}_2\text{Br}$ :  $\delta = 65.5$  (t,  $^1J(\text{P}^{14}\text{N}) = 32.6$  Hz);  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{I}$ :  $\delta = 104.7$  (s);  $\text{PyPS}_2\text{I}$ :  $\delta = -0.4$  (t,  $^1J(\text{P}^{14}\text{N}) = 36.7$  Hz).
- [3] B. Costisella, J. Schulz, H. Teichmann, C. Donath, M. Meisel, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, 53, 367.
- [4] MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR:  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{Br}$ :  $\delta_1 = 276$ ,  $\delta_2 = 243$ ,  $\delta_3 = -224$ ,  $\delta_{\text{iso}} = 99.5$ ,  $\Delta\delta = -484$ ,  $\eta = 0.26$ ,  $\Omega = -500$ ,  $\chi = -0.87$ ;  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{I}$ :  $\delta_1 = 281$ ,  $\delta_2 = 245$ ,  $\delta_3 = -229$ ,  $\delta_{\text{iso}} = 99.5$ ,  $\Delta\delta = -492$ ,  $\eta = 0.28$ ,  $\Omega = -510$ ,  $\chi = -0.86$ .

- [5]  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{Br}$ : gelber Kristall mit den Abmessungen  $0.95 \times 0.30 \times 0.27 \text{ mm}^3$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33),  $a = 10.380(2)$ ,  $b = 11.840(3)$ ,  $c = 10.485(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1288.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.718 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.612 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0404$  ( $wR2 = 0.0899$ ) für 1241 unabhängige Reflexe (beob. 1248, unabh. 1248) mit  $2\theta_{\text{max}} = 52.3^\circ$  und  $I \geq 2\sigma(I)$  bei 145 Parametern, Restelektronendichten 0.814 und  $-0.763 \text{ e \AA}^{-3}$ . Stoe-Image-Plate,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator, Rotation,  $T = 200 \text{ K}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung von  $|F_o|^2$  mit SHELXL-93, H-Atome in einem „Riding“-Modell. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406235 angefordert werden.
- [6]  $[\text{Py}_2\text{PS}_2]\text{I}$ : gelber Kristall mit den Abmessungen  $0.80 \times 0.70 \times 0.20 \text{ mm}^3$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62),  $a = 10.603(2)$ ,  $b = 10.441(2)$ ,  $c = 12.173(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1347.7(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.874 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.779 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0242$  ( $wR2 = 0.0550$ ) für 1155 unabhängige Reflexe (beob. 1127, unabh. 1164) mit  $2\theta_{\text{max}} = 48.7^\circ$  und  $I \geq 2\sigma(I)$  bei 99 Parametern, Restelektronendichten 0.4 und  $-0.823 \text{ e \AA}^{-3}$ . H-Atome isotrop und frei verfeinert. Programme und Hinterlegung weiterer Daten (CSD-Nr. 406234) siehe Lit. [5].
- [7] A.-R. Grimmer in *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structures* (Hrsg.: J. A. Tossel), *NATO ASI Ser.* **1993**, 386, 191.
- [8] H. W. Roesky, M. N. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 803.
- [9] M.-T. Averbuch-Pochot, M. Meisel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 1937.
- [10] P. Pyykkö, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 933.
- [11] Z. Mielke, G. D. Brabson, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 75.
- [12] H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2265.

## Direkte katalytische asymmetrische Aldolreaktionen von Aldehyden mit nicht modifizierten Ketonen

Yoichi M. A. Yamada, Naoki Yoshikawa, Hiroaki Sasai und Masakatsu Shibasaki\*

Die Aldolreaktion ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, und die Entwicklung einer Reihe von katalytischen asymmetrischen Reaktionen vom Aldol-Typ hat sich als wertvoller Beitrag zur asymmetrischen Synthese erwiesen.<sup>[1]</sup> Bei allen diesen asymmetrischen Reaktionen vom Aldol-Typ ist jedoch die vorherige Umwandlung der Ketogruppe in eine reaktivere Funktionalität wie einen Enolsilylether, einen Enolmethylether oder ein Ketensilylacetal unumgänglich. Die Entwicklung einer direkten katalytischen asymmetrischen Aldolreaktion, die von Aldehyden und nicht modifizierten Ketonen ausgeht, ist daher ein lohnenswertes Unterfangen.<sup>[2]</sup> Enzyme können derartige Reaktionen katalysieren,<sup>[3]</sup> z. B. die Fructose-1,6-bisphosphat- und/oder Dihydroxyacetonphosphat(DHAP)-Aldolasen. Hinsichtlich des Mechanismus der Enzymreaktionen nimmt man an, daß eine Cokatalyse durch ein  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion und eine basische funktionelle Gruppe am aktiven Zentrum des Enzyms abläuft, wobei letztere ein Proton in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe abstrahiert, während  $\text{Zn}^{2+}$  als Lewis-Säure fungiert und die zweite Carbonylkomponente aktiviert. Diese Aldolasen können daher als multifunktionelle Katalysatoren betrachtet werden, die sowohl Lewis-Acidität als auch Brønsted-Basizität zeigen; sie ermöglichen effiziente asymmetrische Aldolreaktionen unter milden In-vivo-Bedingungen. Einen analogen kooperativen Wirk-

[\*] Prof. Dr. M. Shibasaki, Y. M. A. Yamada, N. Yoshikawa, Prof. Dr. H. Sasai Graduate School of Pharmaceutical Sciences The University of Tokyo Hongo, Bunkyo-ku, Tokio 113 (Japan) Telefax: Int. + 3/5684-5206 E-mail: mshibasa@mol.f.u-tokyo.ac.jp