

- [8] Das Standardpotential E° von TMPDO wurden cyclovoltammetrisch zu 1.61 V gegen die Standard-Kalomelektrode bestimmt (0.1 M n Bu₄NBF₄ in CH₂Cl₂).
- [9] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [10] Dieser Wert stammt aus einer Benesi-Hildebrand-Analyse mit [TCNE] \gg [TMPDO], in der aus den Absorptionsionen bei $\lambda = 484, 504, 524$ und 544 nm ($\epsilon = 1928, 2771, 2701$ bzw. 2371 M⁻¹cm⁻¹) K_t unter der Voraussetzung einer 1:1-Komplexbildung berechnet wurde.
- [11] Kristallstrukturdaten der purpurfarbenen Form: Kristallabmessungen 0.30 \times 0.55 \times 0.70 mm; monoklin. Raumgruppe C2/c, $a = 15.7184(5)$, $b = 10.3443(3)$, $c = 14.2302(2)$ Å, $\beta = 91.824(2)^\circ$, $V = 2312.6(1)$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.334$ g mL⁻¹; $2.36 \leq \theta \leq 27.86^\circ$; 2738 unabhängige Reflexe, davon 1632 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet, 159 Parameter; $R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.134$, GOF = 0.981. Mehrere purpurfarbene Kristalle wurden bei 293 und bei 173 K analysiert, wobei stets die gleichen Werte für die Elementarzelle erhalten wurden.
- [12] Für van-der-Waals-Radien im Kristall siehe: a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *ibid.* **1996**, *100*, 7384.
- [13] Kristallstrukturdaten der roten Form: Kristallabmessungen 0.40 \times 0.30 \times 0.25 mm; monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 9.2619(4)$, $b = 9.8160(4)$, $c = 12.7949(5)$ Å, $\beta = 99.590(1)^\circ$, $V = 1146.99(8)$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345$ g mL⁻¹; $2.53 \leq \theta \leq 27.91^\circ$; 2634 unabhängige Reflexe, davon 1967 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet, 159 Parameter; $R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.123$, GOF = 1.133. Mehrere rote Kristalle wurden analysiert, wobei stets die gleichen Werte für die Elementarzelle erhalten wurden.
- [14] Sowohl der rote als auch der purpurfarbene Feststoff schmelzen bei 177–180 °C unter Zersetzung.
- [15] Eine Verschiebung der Vis-Absorptionsbande der roten Kristalle um 40 nm wird nach 20 min Erwärmung auf 90 °C beobachtet.
- [16] Übersichtsartikel über thermische Festphasenumwandlungen: a) I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 217; b) J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177.
- [17] Die differentiellkalorimetrische Untersuchung der roten polymorphen Form deutet auf eine endotherme Phasenumwandlung (13.16 J g⁻¹) bei 376 K, die dem Gitterübergang entspricht. Dieser tritt bei der purpurfarbenen polymorphen Form nicht auf.
- [18] Die durchschnittlichen TCNE-TCNE-Abstände (von Olefin-C zu Olefin-C) innerhalb des Netzes (rote Form) und der Leitern (purpurfarbene Form) betragen 9.9 bzw. 10.5 Å.
- [19] Die Abstände zwischen den an einem TCNE-Molekül gebundenen und rechteckig angeordneten TMPDO-Sauerstoffatomen betragen 3.97 und 4.97 Å im roten sowie 3.67 und 5.19 Å im purpurfarbenen Kristall.
- [20] Die NO \cdots C-Wechselwirkung wurde auch bei den in Lit. [5, 6] beschriebenen Azooxid-TCNE-Komplexe festgestellt. Sie scheint allgemein aufzutreten, z. B. auch in den Kristallen von Phenazin-N,N'-dioxid/TCNE und 2,3-Dimethyl-chinoxalin-N,N'-dioxid/TCNE (hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden).
- [21] Eine Suche in der Cambridge Structure Database (Ausgabe Dezember 1996) nach Kristallstrukturen mit NO \cdots C=C-Wechselwirkungen und O-C-Abständen von 2.0–3.0 Å sowie O-C-C-Winkel von 80–140° ergab 25 Strukturen (ohne die oben erwähnten Azooxid-Komplexe), die sämtlich Nitrat- oder Nitro-Sauerstoffdonoren und (in allen Fällen bis auf einen) Aren-Acceptoren mit O-C-Abständen von 2.89–3.00 Å aufweisen. Von diesen 25 Strukturen enthielten 14 metallkoordinierte Donor- und/oder Acceptorgruppen.
- [22] G. A. Tolstikov, U. M. Jemilev, F. B. Jurjev, F. B. Gershanov, S. R. Rafikov, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *30*, 2807.

Ein fünfatomiges Molekül, das in einem einzigen Schritt über chirale Übergangszustände enantiomerisiert**

Michael Mauksch und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Kurt Mislow gewidmet

Enantiomerisierungen chiraler Moleküle verlaufen nicht notwendigerweise über chirale Übergangszustände oder Zwischenprodukte: Ein Gummihandschuh, der beim Abstreifen von der rechten Hand von innen nach außen gekehrt wird, paßt auf die linke Hand, ohne daß dabei eine symmetrische Form durchlaufen wird. Mislow demonstrierte 1955^[1] eine Enantiomerisierung über einen vollständig chiralen Pfad anhand dissymmetrischer Biphenylderivate.^[2, 3] Auch andere Enantiomerisierungen über chirale Pfade, die aus einem oder mehreren Reaktionsschritten bestehen, sind bekannt: Die Stereomutation von Phosphoranen mit fünf verschiedenen Substituenten nach dem Berry-Pseudorotationsmechanismus, die in fünf Schritten, d. h. über vier intermediäre Konformationen und fünf Übergangszustände, verläuft,^[4] die Enantiomerisierung von Triarylaminen – „molekularen Propellern“ – durch eine Sequenz aus drei Zweiring-Flips,^[5, 6] die korrelierte Rotation von „Getriebe“-Systemen, wie entsprechend substituierten Bis(9-tritycyl)methanen,^[7] und die interne Rotation von Misloys Biphenyl^[1, 2] seien hier genannt. Ein 1995 beschriebener chiraler Knoten aus einsträngiger DNA könnte enantiomerisieren, ohne überhaupt in der Lage zu sein, eine achirale Konformation anzunehmen.^[8] Die Racemisierungen einiger *o,o'*-verbrückter Biphenyle sind Beispiele für Racemisierungen in einem Schritt.^[9]

Die einfachst mögliche asymmetrische Enantiomerisierung eines realen Moleküls sollte nur fünf Atome und einen einzigen Reaktionsschritt erfordern, d. h. ohne ein dazwischenliegendes Minimum auskommen.^[10] Unser Ziel war es, ein chemisch machbares System mit einem chiralen Pfad minimaler Energie und einer niedrigen Barriere zu finden. Der rechnerische Beleg einer solchen Möglichkeit erwies sich allerdings als nicht einfach.

Da für die Stereomutation von Methan ein nichtplanarer Übergangszustand (ein Komplex CH₂ · H₂) berechnet wurde,^[11] könnte das chirale Isotopomer CHDTMu (Mu = Myonium, ein wasserstoffartiges Teilchen) über einen asymmetrischen Pfad enantiomerisieren. Die Barriere für diesen Reaktionsweg sollte bei CH₄ zwar niedriger als die Barriere für die H₂-Eliminierung sein, wurde aber doch als sehr hoch ((107 \pm 2) kcal mol⁻¹) und damit (5 \pm 1) kcal mol⁻¹ (bei 0 K) über der C-H-Dissoziationsenergie berechnet.^[11] Wir konnten kein chirales, fünfatomiges Molekül, z. B. CHFCIBr, zuletzt diskutiert von Quack et al.,^[12] mit einer niedrigen Barriere für eine chirale Enantiomerisierung finden. SiH₄ (und sein chirales Isotopomer SiHDTMu) hat eine komplexere Energiehyperfläche (PES) als Methan.^[13] An der Stereomutation ist ein energetisch hochliegendes Isomer (ein senkrechter Komplex SiH₂ · H₂, der auf dem BECKE3LYP/6-311++G(2d,2p)-Niveau 50.3 kcal mol⁻¹ energiereicher ist) be-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Mauksch
Computer Chemie Centrum

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132
E-mail: schleyer@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagenstiftung und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Kurt Mislow (Princeton), Paul Mezey (Saskatoon), David Avnir (Jerusalem) und Martin Quack (Zürich) für hilfreiche Diskussionen und Hinweise sowie für die Erlaubnis, bisher unveröffentlichte Ergebnisse zu zitieren.

teiligt, das intern rotieren kann (Barriere 2.2 kcal mol⁻¹) und die Wasserstoffsubstituenten über einen parallelen SiH₂·H₂-Übergangszustand austauscht. Trotzdem ist die Barriere für das Erreichen dieses SiH₂·H₂-Zwischenprodukts aus dem SiH₄-Grundzustand bei 0 K mit 55.3 kcal mol⁻¹ um 2.1 kcal mol⁻¹ höher als die für die Dissoziation in SiH₂ und H₂.^[13]

Darüber hinaus umfassen die meisten vollständig chiralen Enantiomerisierungspfade bei fünfatomigen Systemen, wie im letzten Beispiel, mehr als einen Schritt.^[14, 15] Vier fünfatomige Moleküle, die drei verschiedene Konnektivitäten repräsentieren, sollen dies im folgenden weiter veranschaulichen: „tetraedrisches“ HDTsLi **1**, die „verzweigten“ Moleküle HFNOH **2** und HFPSh **3** sowie „lineares“ HSOOH **4**. Die Berechnungen wurden mit dem GAUSSIAN94-Programm auf dem BECKE3LYP/6-311+G**-Niveau durchgeführt (siehe Tabelle 1).^[16]

Tabelle 1. BECKE3LYP/6-311+G**-Gesamtenergien E/E_h , Nullpunktsenergien ZPE und ZPE-korrelierte relative Energien E_{rel} [kcal mol⁻¹] von stationären Punkten auf der Energiehyperfläche der Moleküle **1–4**.

Struktur[a]	NIMAG	Symmetrie	E/E_h	ZPE	E_{rel}
1a [b]	0	C_{3v}	-298.82939	14.60	2.81
1b	0	C_{3v}	-298.83380	14.56	0.0
1c	1	C_{3v}	-298.78977	13.65	26.69
1d	1	C_1	-298.81595	13.89	10.52
1e	2	C_s	-298.81263	13.30	12.01
1f	2	C_{2v}	-298.77122	14.12	38.80
2a	0	C_1	-230.98033	20.26	0.0
2b	0	C_1	-230.97316	20.02	4.26
2c	1	C_1	-230.93469	19.24	27.60
2d	1	C_1	-230.96574	19.31	8.20
2e	1	C_1	-230.96092	19.33	11.24
2f	2	C_s	-230.91575	18.46	38.69
2g	2	C_s	-230.91139	18.50	41.47
3a	0	C_1	-840.70182	13.52	0.0
3b	0	C_1	-840.69910	13.37	1.56
3c	1	C_1	-840.61471	12.83	53.93
3d	1	C_1	-840.68855	12.81	7.61
3e	1	C_1	-840.68898	12.76	7.29
3f	2	C_s	-840.58415	12.07	72.33
3g	2	C_s	-840.58380	12.05	72.53
4a	0	C_1	-549.79002	15.85	0.0
4b	0	C_1	-549.78894	15.69	0.52
4c	1	C_1	-549.78201	15.54	4.71
4d	1	C_1	-549.77668	15.67	8.18
4e	1	C_1	-549.78885	15.54	0.42
4f	1	C_1	-549.77860	15.69	7.00
4g	2	C_s	-549.75953	15.24	18.51
4h	2	C_s	-549.77489	15.39	9.03
4i	2	C_s	-549.77407	15.35	9.50
4j	2	C_s	-549.76474	15.24	15.24

[a] Siehe Abb. 1–3. [b] H₃SiLi repräsentiert das chirale Derivat HDTsLi, dessen Potentialhyperfläche ähnlich sein sollte.

Das Lithium in **1** ist ionisch gebunden, und, anders als ein Halogensubstituent, relativ beweglich. Beim chiralen HDTsLi (repräsentiert in Abb. 1 durch H₃SiLi) sind an der Enantiomerisierung die SiH₃-Inversion (**1a** → **1c** → **1b**) und die leichtere Wanderung des Li⁺-Liganden (**1b** → **1d** → **1a**) beteiligt.^[17] Zwischen den beiden Minima **1a**/**1a'** und **1b** liegen somit die Übergangszustände **1c** und **1d**. Die Racemisierungbarriere (Energiedifferenz zwischen **1a** und **1c**) beträgt rund 24 kcal mol⁻¹, d. h. sie ist viel kleiner als die der Methan-^[11] oder Silan-Isotopomere^[13] oder von CHFCIBr.^[12]

Die früher schon diskutierte verzweigte Konnektivität^[14, 15] wird hier durch HFNOH **2** und HFPSh **3** illustriert (Abb. 2, Energien relativ zur Energie der stabilsten Struktur). Bei beiden verläuft die Enantiomerisierung über zwei separate chirale Übergangszustände – einen für die geschwindigkeitsbestimmende

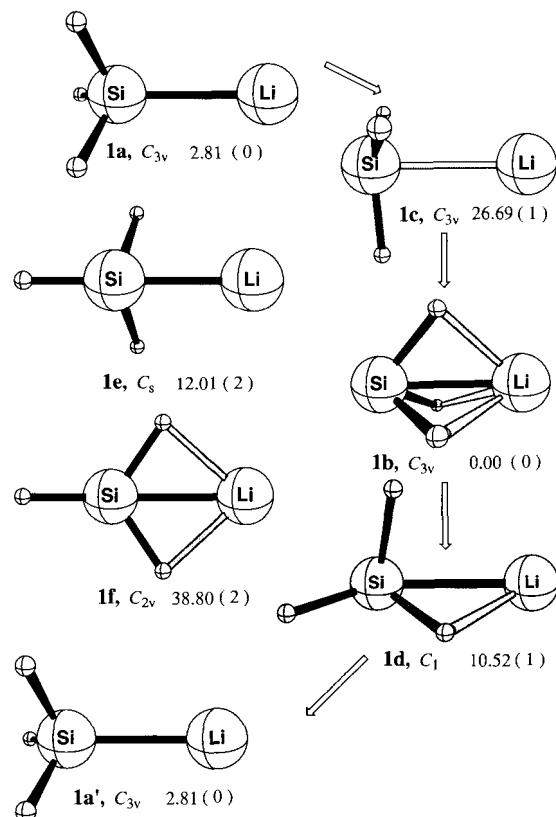


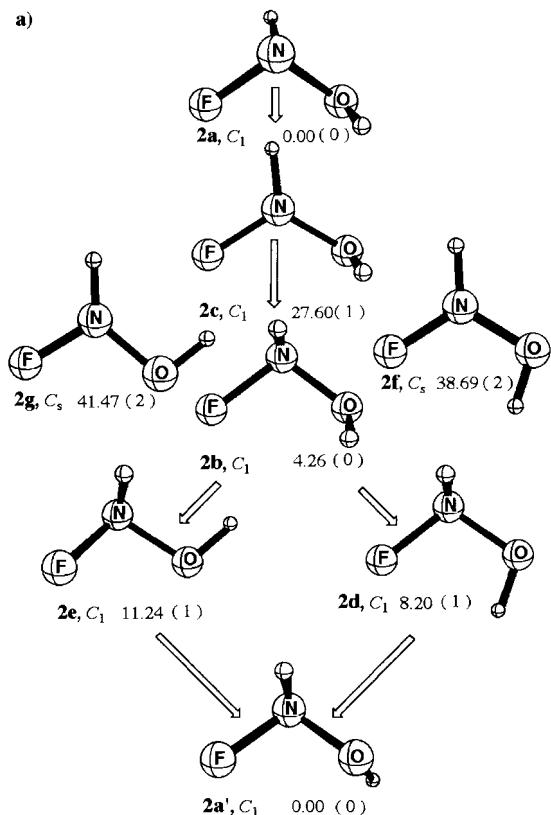
Abb. 1. Schematische Darstellung der Racemisierung von HDTsLi (**1a**↔**1a'**) in zwei Schritten über **1b**, das energetisch tiefliegende Minimum mit invertierter Struktur. Die angegebenen Punktgruppen gelten für die Stammverbindung H₃SiLi; die relativen Energien in kcal mol⁻¹ (einschließlich Nullpunktsschwingungskorrektur) sind auf dem B3LYP/6-311+G**-Niveau berechnet (Tabelle 1), und die Zahl imaginärer Frequenzen (NIMAG) ist in Klammern angegeben. Der Übergangszustand, der durchlaufen wird, ist **1d**; die symmetrischere Alternative **1e** liegt energetisch höher und hat NIMAG = 2, und die planare Form **1f**, ebenfalls mit NIMAG = 2, ist energetisch nicht konkurrenzfähig.

Inversion am Stickstoff (**2c**) oder Phosphor (**3c**) mit einer Barriere von 27.6 bzw. 53.93 kcal mol⁻¹ und einen für die Rotation um die N-O- (**2d** für die Rotation gegen den Uhrzeigersinn) oder P-S-Bindung (**3d** und **3e** für die Rotation im bzw. gegen den Uhrzeigersinn, die beinahe dieselbe Energie haben).^[14] Sowohl bei **2** als auch bei **3** entsprechen die beiden identifizierten planaren Konformationen (**2f,g** bzw. **3f,g**) Sattelpunkten zweiter Ordnung und liegen wesentlich höher in der Energie als die chiralen Inversions-Übergangszustände **2c** bzw. **3c**.

Die Enantiomerisierung der helicalen Konformation von HOOSH **4a** (Abb. 3) kann durch zwei aufeinander folgende Rotationen um die O-S- und die O-O-Bindung geschehen, von denen die eine im und die andere gegen den Uhrzeigersinn erfolgt und an denen die vier chiralen Übergangszustände **4c–f** (und ihre Enantiomere) beteiligt sind. Von diesen sind die Übergangszustände für die O-S-Bindungsrotation die energetisch höher liegenden (**4d**: 8.18 kcal mol⁻¹, **4f**: 7.00 kcal mol⁻¹), sie sind aber energetisch noch etwas günstiger als die planaren Konformationen **4h** (9.03), **4g** (18.51), **4i** (9.50) und **4j** (15.24 kcal mol⁻¹). Die Gesamt-Racemisierungsbarriere ist deshalb 7.0 kcal mol⁻¹ bei 0 K (Weg über **4b**). Wir gingen davon aus, daß diese PES vereinfacht werden könnte, indem man die Wasserstoffatome durch divalente Atome ersetzt, die miteinander verbunden sind.

Tatsächlich wies die leichte Interkonversion (Pseudorotation) der C_2 - und C_s -symmetrischen Konformationen von Cyclopent-

a)



b)

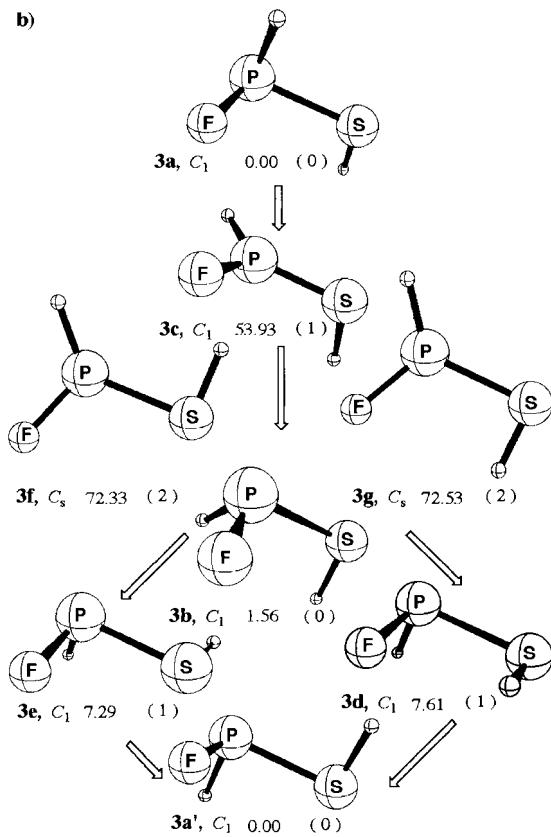


Abb. 2. Schematische Darstellung der Racemisierung von NHFOH 2 und PHFSH 3. Die Übergangszustände 2c und 3c gehören zur Inversion, die Übergangszustände 2e, 3d und 2d, 3e zur Rotation im bzw. gegen den Uhrzeigersinn. Die planaren Formen 2e, f und 3e, f nehmen nicht an der Enantiomerisierung teil.

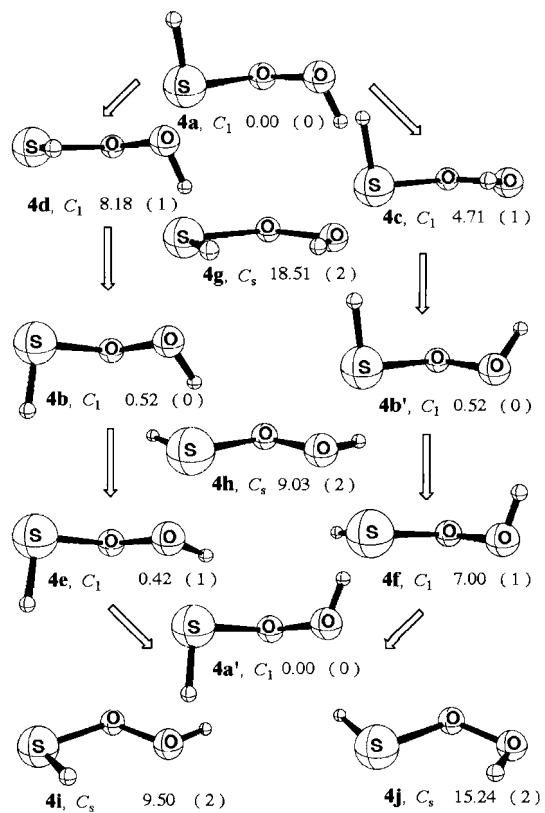


Abb. 3. Bei HOOSH 4 verläuft die Zwei-Schritt-Enantiomerisierung ausgehend von helicalem 4a, der Struktur des globalen Minimums (schematisch gezeigt), zu 4a' über die Zwischenstufen 4b/4b' (0.52 kcal mol⁻¹ über 4a) und die Übergangszustände 4d, e bzw. 4c, f. Die vier planaren Konformationen 4g–j entsprechen Sattelpunkten zweiter Ordnung. Die Energien sind relativ zur Energie der stabilsten Struktur angegeben.

tan,^[18–21] S_5 ^[22] und anderen fünfgliedrigen Ringen^[18] auf mögliche Kandidaten für Ein-Schritt-Enantiomerisierungen hin. Damit bei fünfgliedrigen Ringen keine nichtplanare achirale Konformation möglich ist, müssen diese aus mindestens drei verschiedenen, geeignet plazierten chemischen Elementen bestehen. *cyclo-SeSSOS* 5 (allerdings unbekannt) sollte diese Bedingung erfüllen, und für seine Enantiomerisierung kann vorhergesagt werden, daß sie über einen vollständig chiralen Reaktionspfad und in einem Schritt verlaufen sollte! Dies wurde durch Berechnungen auf mehreren Niveaus der ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie (HF/3-21G*, HF/6-31G*, B3LYP/6-31G* und B3LYP/6-311+G*) demonstriert; alle ergeben ähnliche Geometrien und relative Energien (Tabelle 2).

Die Enantiomere 5a/5a' und die Übergangszustände 5b/5b' für die Pseudorotation sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Racemisierungsbarriere von *cyclo-SeSSOS* 5 beträgt danach nur 6.0 kcal mol⁻¹ (auf dem BECKE3LYP/6-311+G* + ZPE-Niveau). Das ebenfalls denkbare achirale, planare Konformer 5c dagegen entspricht einem Sattelpunkt zweiter Ordnung mit einer hohen relativen Energie von 31.8 kcal mol⁻¹. Daher sollte die Inversion nicht durch Ringabflachung geschehen, vielmehr verbinden zwei enantiomere Reaktionspfade minimaler Energie die Enantiomere. Der wahrhaft chirale Charakter der Pfade wird durch Ergebnisse von HF/3-21G*-Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) bestätigt (Abb. 5).^[22] Vollständige Geometrieoptimierungen, beginnend an den Endpunkten der IRC-Pfade, ergaben beide Enantiomere (mit identischen Energien). Die Asymmetrie des Energieprofils selbst resultiert aus der Chiralität des Übergangszu-

Tabelle 2. Gesamtenergien E/E_h , Nullpunktenergien ZPE und ZPE-korrigierte relative Energien E_{rel} bezogen auf das stabilste Isomer [kcal mol⁻¹] von ringförmigen SeSSOS-Spezies auf mehreren Theorieebenen berechnet.

Struktur[a]	NIMAG[b]	Symmetrie	HF/3-21G*	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311+G*
5a	0	C_1	E/E_h	-3650.09099	-3664.90389	-3669.12733
			ZPE	-	5.7	4.7
			E_{rel}	0.0	0.0	0.0
5b	1	C_1	E/E_h	-3650.08187	-3664.89755	-3669.11751
			ZPE	-	5.6	4.5
			E_{rel}	5.7	3.9	6.0
5c	2	C_s	E/E_h	-	-3664.86705	-3669.07652
			ZPE	-	-	4.6
			E_{rel}	-	23.1	31.8

[a] Siehe Abb. 4. [b] Zahl imaginärer Frequenzen.

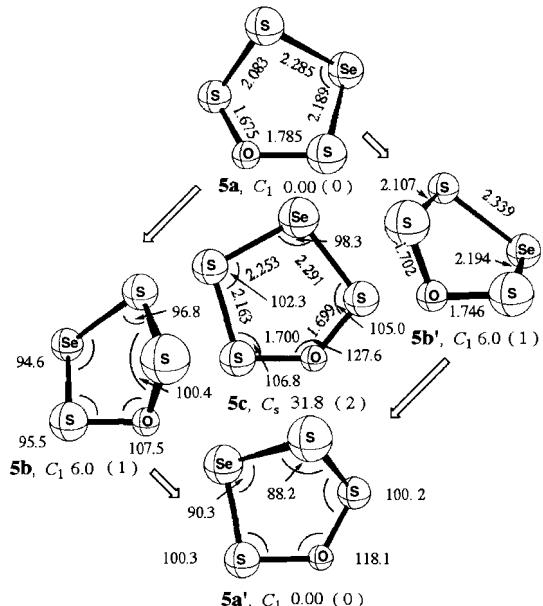


Abb. 4. Ein-Schritt-Enantiomerisierung von cyclo-SeSSOS 5 durch Pseudorotation. Geometrien und Energien beziehen sich auf das ZPE-korrigierte BECKE3LYP/6-31G*-Niveau. Die Racemisierungsbarriere ist 6.0 kcal mol⁻¹.

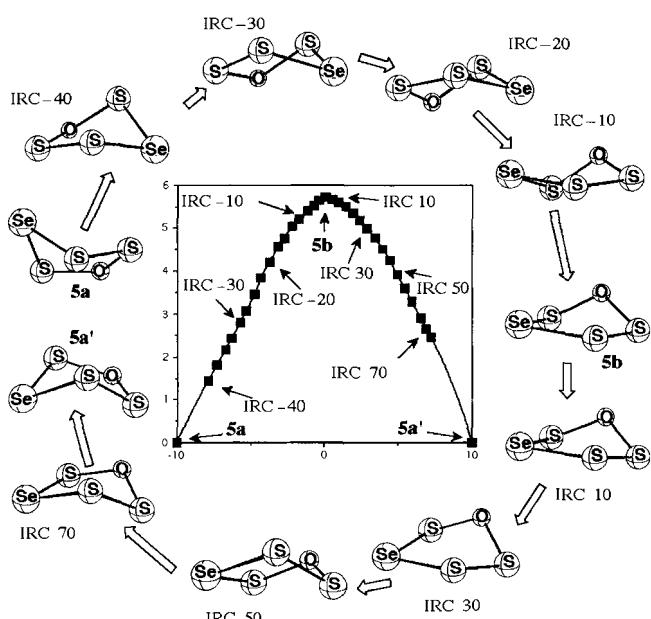


Abb. 5. Intermediäre Strukturen und Energieprofil für die Enantiomerisierung von 5a aus einer HF/3-21G*-IRC-Berechnung. Nur ein Pfad minimaler Energie ist gezeigt. x-Achse: Reaktionskoordinate der Racemisierung in $0.1 m_p^{1/2} a_0$; y-Achse: E in kcal mol⁻¹.

stands **5b**. Abbildung 5 zeigt zudem einige der intermediären Strukturen entlang eines der beiden enantiomeren Racemisierungspfade von Abbildung 4.

Die niedrigenergetischen Stereomutationspade des Pentacyclus **5a** stehen im Gegensatz beispielsweise zur vorstellbaren Ein-Schritt-Enantiomerisierung von chiralen Methanderivaten, die durch hohe Racemisierungsbarrieren charakterisiert ist.^[11-13] Die Verifikation einer einstufigen chiralen Inversion eines fünfatomigen Moleküls ist eine experimentelle Herausforderung.

Eingegangen am 30. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 14. April 1997 [Z9703]

Stichworte: Chiralität • Dichtefunktionalrechnungen • Kleine Ringe • Stereomutation

- [1] a) K. Mislow, *Science* **1954**, *120*, 232; b) K. Mislow, R. Bolstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6712.
- [2] K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin, New York, **1966**.
- [3] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161.
- [4] E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 635.
- [5] D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1535.
- [6] R. Glaser, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2777.
- [7] W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 6961.
- [8] E. Flapan, N. C. Seeman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2249.
- [9] K. Müllen, W. Heinz, F.-G. Klaerner, W. R. Roth, I. Kindermann, O. Adamczak, M. Wette, J. Lex, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2349.
- [10] a) P. G. Mezey, *J. Math. Chem.* **1995**, *17*, 185; b) P. G. Mezey, *ibid.* **1995**, *18*, 133.
- [11] a) M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7486; b) M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 208.
- [12] a) A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1997**, eingereicht; b) A. Beil, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, eingereicht; c) A. Beil, D. Luckhaus, R. Marquardt, M. Quack, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1994**, *99*, 49.
- [13] a) J. Kapp, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**; b) C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: J. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1995**, S. 334.
- [14] K. Mislow in *Fuzzy Logic in Chemistry*, Academic Press, im Druck, zit. Lit.
- [15] S. Wolfe, H. B. Schlegel, I. G. Csizmadia, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2020. Diese Autoren befaßten sich mit der Enantiomerisierung von CH_3OH^+ . Mislow diskutiert HDNOH in ähnlicher Weise [14].
- [16] a) GAUSSIAN 94, Revision C3: J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Rhagavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, D. J. Fox, G. W. Trucks, L. R. Kahn, R. L. Martin, C. Gonzalez, R. Seeger, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. R. Cheeseman, M. A. Robb, T. Keith, J. A. Montgomery, B. B. Stefanov, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, A. Nanayakkara, G. A. Petersson, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; c) J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1996**.
- [17] P. von R. Schleyer, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1371.
- [18] a) H. Rosas, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1830; b) D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1358; c) K. S. Pitzer, W. E. Donath, *ibid.* **1959**, *81*, 3214.

- [19] L. E. Bauman, J. Laane, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1040.
 [20] L. A. Carreira, G. J. Jiang, W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1440.
 [21] L. Ferguson, I. Raber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4370.
 [22] Die ähnlichen Aktivierungsbarrieren auf dem HF/3-21G* und dem BECKE3LYP/6-311+G*-Niveau von 5.7 bzw. 6.2 kcal mol⁻¹ rechtfertigen das Verwenden des ökonomischeren HF/3-21G*-Niveaus für die IRC-Berechnung. Siehe auch Lit. [23] für eine ähnliche Berechnungsmethode. Das isomere *cyclo*-SeOSSS (sein globales C_1 -Minimum ist 10.8 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **5a** auf dem BECKE3LYP/6-31G*-Niveau) verhält sich ähnlich und wird an anderer Stelle diskutiert werden. Studien an fünfgliedrigen Ringen, die aus anderen Kombinationen von Chalkogenatomen bestehen, lieferten keine chiralen Reaktionspfade (die PES-Suche führte beispielsweise auf dreigliedrige Ringe).
 [23] K. Raghavachari, C. M. Rohlfsing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5862.

Mehrzählige cyclische Phosphorliganden mit einem Silicium-Phosphor-Rückgrat: Templatssynthese eines 1,4,7-Triphospho-2,3,5,6,8,9-hexasilacyclononans und eines 1,3,5,7,9,11-Hexaphospho-2,4,6,8,10,12-hexasilacyclododecans**

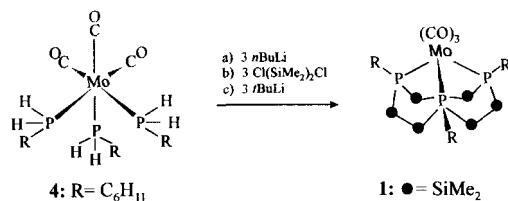
Matthias Driess,* Markus Faulhaber und Hans Pritzkow

Professor Malcolm Chisholm gewidmet

Mehrzählige cyclische Liganden mit Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Donoratomen spielen in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle eine große Rolle. Sie sind besser als acyclische Chelatliganden zur Synthese von Komplexen mit rigider Gestalt und definierten Redox- und magnetischen Eigenschaften geeignet. In solchen Komplexen ist das Metall häufig von einer Seite her vollständig abgeschirmt, während der „freie“ Koordinationsraum auf der anderen Seite nahezu beliebig und planbar geformt werden kann, um eine hohe Selektivität zu erzielen. Dies ist durch zahlreiche Untersuchungen unter Verwendung von Makrocyclen mit Stickstoffatomen^[1] als harten und Schwefelatomen als weichen Donorzentren^[2] belegt; allerdings sind bisher nur wenige P-Makrocyclen („Phosphakronen“) als Liganden^[3] bekannt. Der Bedarf an derartigen Liganden ist allerdings groß, da diese den analogen acyclischen Phosphanliganden „stereochemisch überlegen“ sind. Allerdings ist der präparative Zugang zu cyclischen Phosphanen noch stark eingeschränkt. So ist die Synthese von Analoga des 1,5,9-Triazacyclododecans (tacdo) und des 1,4,7-Triazacyclononans (tacn) bisher nur schwer oder gar nicht möglich. Kürzlich wurde über eine Templatssynthese eines 1,5,9-Triphosphacyclododecans^[4] berichtet. Eine Alternative, um zu cyclischen Triphosphorliganden zu gelangen, besteht in der einfachen Synthese von 1,3,5-Triphospho-2,4,6-trisilacyclohexanen, die ebenfalls als effiziente Kronenliganden dienen können, was wir mit der Synthese von Tricarbonylmetall-Komplexen zeigten.^[5] Mit einem Metallzen-

trum als Templat wurden auch 1,4-Diphospho-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane synthetisiert.^[6] Größere Si_nP_m -Gerüste mit $n+m > 6$ waren bisher jedoch nicht bekannt. Hier berichten wir über die Templatssynthese des ersten Homologen von tacn, des 1,4,7-Triphospho-2,3,5,6,8,9-hexasilacyclononan-Derivats, im Komplex **1**, und über die ungewöhnliche „Fusion“ zweier 1,3,5-Triphospho-2,4,6-trisilacyclohexan-Derivate **2** (Cy = Cyclohexyl) in der Koordinationsphäre von Cu^{+} - und Ag^{+} -Ionen, bei der der 1,3,5,7,9,11-Hexaphospho-2,4,6,8,10,12-hexasilacyclododecan-Ligand in den Komplexen **3a** und **3b** entsteht.

Ausgehend vom Tris(phosphan)-Komplex *fac*-[Mo(CO)₃-(PH₂R)₃] **4**, R = C₆H₁₁, der durch Umsetzung von [Mo(CO)₃(NCMe)₃] mit drei Äquivalent RPH₂ leicht zugänglich ist, wird in einer überraschend einheitlich verlaufenden Eintopfreaktion durch Lithiierung mit *n*BuLi in THF bei -70 °C, anschließender Silylierung mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan und nachfolgender Cyclokondensation mit *t*BuLi der gewünschte Komplex **1** in 48 % Ausbeute in Form von ockergelben Kristallen entsteht.



len erhalten. Seine Zusammensetzung ist massenspektrometrisch und durch befriedigende C,H-Analysen gesichert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß der neuartige Si₆P₃-Ligand am Metall überraschend *nicht* hochsymmetrisch (C_{3v}) koordiniert ist: Für die Si₂Me₄-Brücken werden vier Methylprotonensorten bei δ = 0.4, 0.5, 0.7 und 1.0 beobachtet. Die Diskriminierung der Resonanzsignale in CH-, CH₂- (Cyclohexylgruppen) und CH₃-Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum ist durch ein Gradienten-1D-HMQC-NMR-Experiment (HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) gesichert. Wäre **1** C_{3v} -symmetrisch, so sollten für die Si₂Me₄-Protonen lediglich zwei Signale beobachtet werden. In diesem Fall würden die *syn* und *anti* zum Mo-Zentrum orientierten Me-Gruppen die ekliptische Konformation einnehmen. Offenbar ist eine *gauche*-artige Konformation der Me-Gruppen in der Si₂Me₄-Brücke in **1** aber günstiger; daraus resultieren unterschiedliche Umgebungen für alle vier Me-Gruppen. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei δ = -100.2 beobachtet. Das IR-Spektrum enthält zwei Banden für die CO-Streckschwingungen bei ν = 1837 (s) und 1927 (br.) cm⁻¹, was mit lokaler C_{3v} -Symmetrie des [Mo(CO)₃]-Fragments vereinbar ist. Der Si₆P₃-Ligand kann in geringer Ausbeute durch Umsetzung von **1** mit mehrzähligen Stickstoff- und anderen Phosphorliganden freigesetzt werden (³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle); seine Isolierung gelang aber bisher nicht.

Eine neue Methode, um cyclische P₆-Liganden aufzubauen, bietet die Reaktion des in hoher Ausbeute leicht zugänglichen P₃-Liganden **2**^[7] mit den stark Lewis-aciden Cu- und Ag-Triflaten [M(OSO₂CF₃)₂] (M = Cu, Ag). Diese Umsetzungen, die bei -30 °C in Toluol durchgeführt wurden, liefern eine klare Lösung, aus der nach Entfernen des Solvens, anschließender Extraktion mit Toluol und Kristallisation die Komplexe **3a**, **b** in Form farbloser, extrem luftempfindlicher Feststoffe isoliert werden konnten. Die Bildung dieser Komplexe ist erstaunlich, weil Silylphosphane mit Cu⁺- bzw. Ag⁺-Salzen üblicherweise unter Bildung metallreicher Cu/Ag/P-Cluster reagieren.^[8] Die dia-

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. M. Faulhaber
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
 Fakultät für Chemie
 Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
 Telefax: Int. + 234/709-4378
 E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.