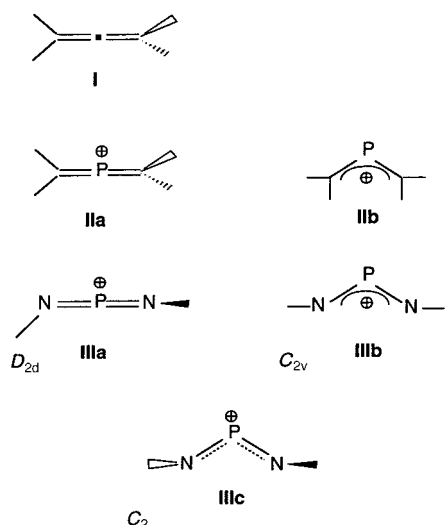


Synthese des Adduktes DMAP·PBr(=NMe^{*})₂ und des Salzes [(DMAP)₂P(=NMe^{*})₂]⁺Br⁻**

Markus Blättner, Martin Nieger, Alexander Ruban,
Wolfgang W. Schoeller und Edgar Niecke*

Professor Reinhard Schmutzler zum 65. Geburtstag gewidmet

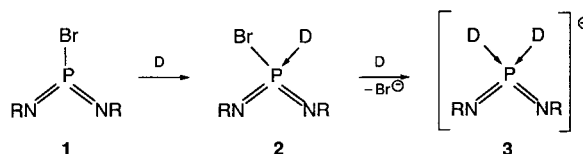
Allene **I** sind bedeutende Verbindungen mit linearer Struktur (*D*_{2d}). Diese impliziert eine sp-Hybridisierung für das zentrale Kohlenstoffatom.^[1] Das hypothetische 2-Phosphoniaallen-Kation **IIa** ist isovalent zu **I**, das zentrale Phosphoratom ist allerdings nicht sp-hybridisiert,^[2] sondern das s-Orbital am Phosphoratom wird durch Abwinklung zum 2-Phosphaallyl-Kation **IIb**^[3] stereochemisch aktiv. Diese Geometrie ist nach Ab-initio-Rechnungen^[5] gegenüber der von **IIa** energetisch begünstigt. Die Kationen PO₂⁺ und PS₂⁺ sollten quantenchemische Rechnungen zufolge linear sein



(*D*_h).^[6] Ein Bis-Donor-Addukt dieser Kationen wurde kürzlich beschrieben.^[7] Wir berichten hier nun über die erstmalige Synthese und die Kristallstruktur eines Bis-Donor-Adduktes des Imin-Analogons von **II**, sowie über ergänzende Ab-initio-Rechnungen an Modellverbindungen.

Die Reaktion des Brombis(arylimino)phosphorans **1** (R = Mes^{*} = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)^[8] mit einem Äquivalent *p*-Dimethylaminopyridin (DMAP = D) in CH₂Cl₂ liefert in guter Ausbeute (75 %) den Donor-Acceptor-Komplex **2**, der in Form hellgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle iso-

liert wurde. Die nachfolgende Reaktion von **2** mit einem weiteren Äquivalent DMAP führt unter Verdrängung von Bromid durch die Neutralbase zum Kation **3**, dessen Bromid durch Kristallisation aus wenig CH₂Cl₂ als hellgelbes Salz isoliert wurde.



Erste Informationen zur Konstitution von **2** und **3**·Br⁻, wurden über Mehrkern-NMR-Untersuchungen erhalten. Hierbei belegen die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten das Vorliegen des Mes^{*}-Substituenten an den Stickstoffatomen sowie die Koordination von einem bzw. zwei Donormolekülen (DMAP). Die ³¹P-NMR-Verschiebungen von **2** und **3**·Br⁻ sind gegenüber denen in Bis(imino)phosphoranen^[9] erwartungsgemäß zu höherem Feld verschoben (δ = -93.2 (**2**), -57.2 (**3**)), was die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom anzeigt.

Die Kristallstrukturen von **2** und **3**·Br⁻ belegen den Aufbau als Monoaddukt des Brombis(imino)phosphorans bzw. als Bisaddukt des Bis(imino)phosphonium-Kations (Abbildung 1 und 2).^[10] In beiden Verbindungen nehmen die Phosphoratom eine stark verzerrte Tetraedergeometrie ein. Der Bindungswinkel am Phosphoratom (N1-P1-N2 130.6(3)° (**2**), 135.9(2)° (**3**)) ist gegenüber dem im Bis(imino)phosphoran IP(=NMe^{*})₂ (121.9(2)°^[8]) aufgeweitet, während die Winkel Br1-P1-N3 (92.2(2)°) in **2** und N1-P1-N5 (88.7(2)°)

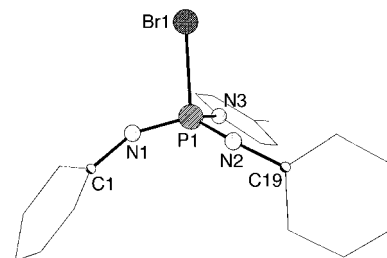


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (ohne Lösungsmittel, H-Atome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-Br1 231.9(2), P1-N1 152.8(5), P1-N2 148.6(5), P1-N3 181.5(5); N2-P1-N1 130.6(3), N2-P1-N3 107.8(2), N1-P1-N3 103.6(2), N2-P1-Br1 113.2(2), N1-P1-Br1 102.5(2), N3-P1-Br1 92.2(2).

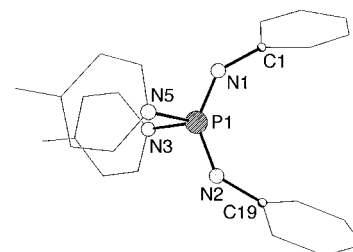


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** (ohne Lösungsmittel, Gegenion, H-Atome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 152.8(4), P1-N2 152.6(4), P1-N3 183.0(4), P1-N5 181.2(4); N1-P1-N2 135.9(2), N1-P1-N3 110.3(2), N1-P1-N5 100.6(2), N2-P1-N3 100.9(2), N2-P1-N5 110.7(2), N3-P1-N5 88.7(2).

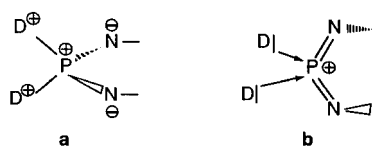
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Blättner, Dr. M. Nieger, Dr. A. Ruban
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49)228-73-5327
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Auszugsweise vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Cincinnati, USA, 1998. DMAP = *p*-Dimethylaminopyridin; Mes^{*} = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

in **3** stark gestaucht sind. Die sterisch überladenen Arylsubstituenten an N1 und N2 sind unterschiedlich zueinander angeordnet (**2**: *exolendo*, **3**: *endolendo*). Die unterschiedlichen Konformationen sollten sich durch eine ausgewogene Balance zwischen den sperrigen Donorliganden (DMAP) und den sterisch überladenen Stickstoffsubstituenten (Mes*) erklären lassen. Bemerkenswert ist, dass das Bis-Donor-Addukt $[\text{Py}_2\text{PS}_2]^+$ weniger stark verzerrte Tetraedergeometrie aufweist (S-P-S 124° , N-P-N 94° [7b]) als **3**. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen der beiden Arylringe und der N1-P-N2-Einheit beträgt 16° . Die P-N(Aryl)-Abstände (148.6(5), 152.8(5) pm (**2**); 152.6(4), 152.8(4) pm (**3**)) entsprechen denen in Bis(imino)phosphoranen^[9] und weisen auf einen signifikanten P-N-Doppelbindungscharakter hin. Demgegenüber sind die P-N(DMAP)-Bindungslängen (181.5(5) pm (**2**); 181.2(4), 183.0(4) pm (**3**)) größer als der P-N-Abstand im Aminobis(imino)phosphoran $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{=NSiMe}_3)_2$ (164.6 pm^[14]). Die P-Br-Bindungslänge in **2** (231.9(2) pm) entspricht einer typischen Einfachbindung zwischen diesen Atomen. Im Bis-Donor-Addukt beträgt der kürzeste P...Br-Abstand 719 pm, was den salzartigen Aufbau des Adduktes beweist.

Die Struktur von **3** lässt sich mit den beiden Grenzformeln **a** und **b** beschreiben. Die Grenzformel **a** mit starker Ladungstrennung entspricht einer klassischen Phosphoniumstruktur mit tetraedrisch koordiniertem Phosphoratom. Die Struktur **b** beschreibt das Kation als einen Donor-Acceptor-Komplex



aus einem kationischen Heteroallen und zwei Lewis-Donoren. Jeder der beiden Stickstoff-Donorliganden überträgt dabei Elektronendichte

in die beiden orthogonal angeordneten π -Orbitale des 2-Phospha-Heteroallens. Daraus resultiert eine Geometrie, die stark von der eines idealen Tetraeders abweicht.

Quantenchemischen Rechnungen (MP2(fc)/6-31g*)^[15] zufolge weist das solvensfreie Kation $[\text{P}(\text{=NMe})_2]^+$ die Struktur **IIIc** mit C_2 -Symmetrie und folgenden Bindungsparametern auf: P-N 153.6 pm, N-P-N 137.5° , C-N-P 142.4° . Diese Struktur liegt energetisch geringfügig niedriger als die einer linearen Spezies (D_{3d} -Symmetrie (**IIIa**), $\Delta E = 7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ [16]). Die formale Addition von zwei Stickstoff-Donorliganden an das Kation $[\text{P}(\text{=NMe})_2]^+$ ist stark exotherm (z.B. $\Delta E = -64.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Addition von zwei Molekülen NH_3). Die Bindungslängen und Winkel hängen signifikant von der Basizität des Donorliganden ab, wobei mit zunehmender Stärke der P-N(Donor)-Bindung in der Reihe $\text{NH}_3 < \text{Py} < \text{DMAP}$ (N-P 195.9, 191.3 bzw. 187.9 pm) die Verzerrung der Tetraedergeometrie abnimmt (N(Donor)-P-N(Donor) 90.0 , 89.4 bzw. 91.2° , N(Me)-P-N(Me) 146.2 , 142.6 bzw. 140.4°).

Diese besondere Bindungssituation spiegelt sich darüber hinaus in der Laplace-Verteilung der Elektronendichte der MP2-Wellenfunktion wider.^[17] Abbildung 3 zeigt die Elektronendichteverteilung für das Kation $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{P}(\text{=NMe})_2]^+$ in den N-P-N-Ebenen (H_3N -P-N(H_3)) (oben) und (Me)-N-P-N(Me) (unten). Im ersten Fall ist die Elektronendichte weitgehend an den Stickstoffatomen der Donorliganden

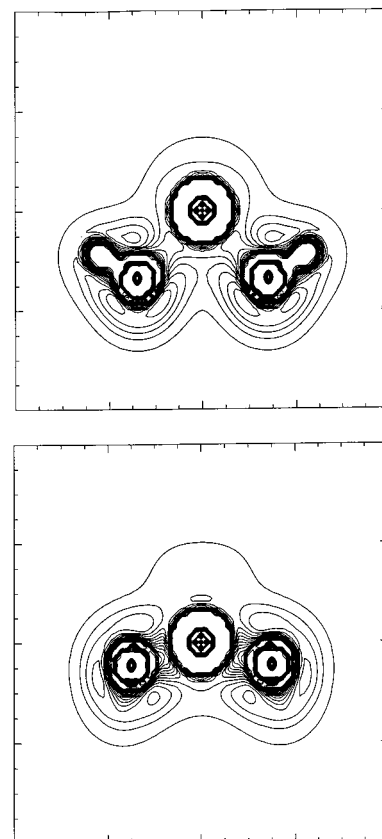
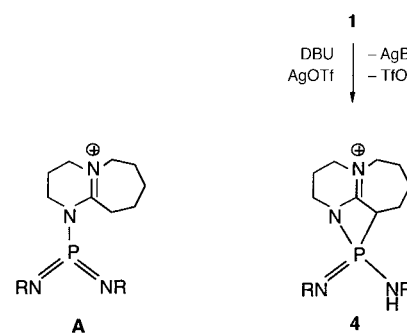


Abbildung 3. Laplace-Elektronendichteverteilung im Kation $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{P}(\text{=NMe})_2]^+$ in den N-P-N-Ebenen (H_3N -P-N(H_3)) (oben; P-N(Imin)-Bindungen) und (Me)-N-P-N(Me) (unten; Donor-Acceptor-Bindungen). Eine große Skaleneinheit entspricht 3.75 Bohr.

(NH_3) lokalisiert, was auf ein in Richtung auf das Phosphoratom weisendes Elektronenpaar hindeutet. Im zweiten Fall ist die Elektronendichte gleichmäßig zwischen dem Phosphoratom und den beiden Stickstoffatomen verteilt. Die beiden Donorliganden wechselwirken nur schwach mit dem Phosphor-Heteroallen. Die Bindungssituation des „freien“ Kations $[\text{P}(\text{=NMe})_2]^+$ mit einem großen N-P-N-Winkel und der „Doppelbindungscharakter“ der beiden P-N-Bindungen bleiben erhalten.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das Produkt der Umsetzung von **1** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Gegenwart von AgOTf (Tf = F_3CSO_2) als das Onio-substituierte Bis(imino)phosphoran **A** beschrieben wurde.^[18] Wie wir allerdings durch NMR- und Einkristallstruktur-



Untersuchungen beweisen konnten,^[10] handelt es sich hierbei nicht um das Donoraddukt **A**, sondern um das Onio-substituierte Iminophosphoran **4**.^[19]

Experimentelles

2: Eine Lösung von 1.0 g (1.58 mmol) **1** in 25 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.19 g (1.58 mmol) DMAP, gelöst in 10 mL Toluol, versetzt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus wenig CH₂Cl₂ bei –24 °C umkristallisiert. Ausbeute 78.4 %; Schmp. 112–114 °C (Zersetzung); ³¹P-NMR (ext.; C₆D₆): δ = –93.2; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s, 18H; *p*-tBu), 1.25 (s, 18H; *o*-tBu), 1.52 (s, 18H; *o*-tBu), 3.31 (s, 6H; NMe₂), 6.71 (br., 2H; *m*-C₂H₄N), 7.06 (s, 2H; C₆H₂), 8.53 (br., 2H; *o*-C₂H₄N); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.9 (s; *p*-CCH₃), 32.2 (s; *o*-CCH₃), 34.8 (s; *p*-CCH₃), 36.9 (s; *o*-CCH₃), 41.2 (s; NCH₃), 107.2 (s; *m*-Py), 122.8 (s; *m*-Ar), 138.1 (d, ²J(P,C) = 28.1 Hz; *ipso*-Ar), 139.9 (d, ³J(P,C) = 12.8 Hz; *o*-Ar), 140.8 (s; *o*-Py), 143.4 (s; *p*-Ar), 156.8 (s; *p*-Py).

3: Eine Lösung von 1.0 g (1.58 mmol) **1** in 15 mL CH₂Cl₂ wird mit 0.38 g (3.17 mmol) DMAP, gelöst in 5 mL CH₂Cl₂, versetzt. Die Lösung wird 30 min gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus wenig CH₂Cl₂ bei –24 °C umkristallisiert. Ausbeute 84.5 %; Schmp. 124–125 °C (Zersetzung); ³¹P-NMR (ext.; CH₂Cl₂): δ = –57.2; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (s, 36H; *o*-tBu), 1.20 (s, 18H; *p*-tBu), 3.29 (s, 12H; NMe₂), 6.71 (br., 4H; *m*-C₂H₄N), 7.03 (d, J(P,H) = 7.6 Hz, 2H; C₆H₂), 8.53 (br., 4H; *o*-C₂H₄N); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.9 (s; *p*-CCH₃), 32.9 (s; *o*-CCH₃), 34.7 (s; *p*-CCH₃), 36.9 (d, J(P,C) = 0.8 Hz; *o*-CCH₃), 107.2 (s; *m*-Py), 122.8 (s; *m*-Ar), 139.9 (d, ¹J(P,C) = 30.2 Hz; *ipso*-Ar), 140.0 (d, ²J(P,C) = 8.0 Hz; *o*-Ar), 141.7 (d, J(P,C) = 7.9 Hz; *o*-Py), 143.4 (s; *p*-Ar), 156.8 (s; *p*-Py).

4: Eine Lösung von 1.0 g (1.58 mmol) **1** in 40 mL Toluol wird mit 0.24 g (1.58 mmol) DBU, gelöst in 5 mL Toluol, versetzt. Die Lösung wird 30 min gerührt, anschließend mit 0.40 g (1.58 mmol) AgOSO₂CF₃ versetzt und abermals 30 min gerührt. Das entstandene AgBr wird über eine Fritte abgetrennt und das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt. Das Produkt kristallisiert bei –30 °C. Ausbeute 67.6 %; Schmp. 138–140 °C (Zersetzung); ³¹P-NMR (ext.; C₆D₆): δ = –11.7; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.20 (s, 9H; *p*-tBu), 1.22 (s, 9H; *p*-tBu), 1.25 (s, 18H; *o*-tBu), 1.27 (s, 9H; *o*-tBu), 1.49 (s, 9H; *o*-tBu), 4.12 (s, 1H; NH), 7.05 (d, J(P,H) = 5.1 Hz, 2H; C₆H₂), 7.16 (s, 2H; C₆H₂) [DBU-Signale: 1.15–1.30 (m), 1.50–1.54 (m), 2.36–2.79 (m), 3.32–3.36 (m)].

Eingegangen am 9. Juni 1999 [Z13536]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] „The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds“: *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980.
- [2] Siehe z.B.: a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272–296; b) „Bonding Properties of Low Coordinated Phosphorus Compounds“: W. W. Schoeller in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1989**, S. 5–32.
- [3] Verbindungen mit einer gewinkelten Geometrie (**IIb**) sind bereits seit drei Jahrzehnten bekannt.^[4]
- [4] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 379.
- [5] W. W. Schoeller, W. Haug, J. Strutwolf, T. Busch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1751–1755.
- [6] Die Gleichgewichtsgeometrie auf dem MP2(fc)/6-31g*-Niveau ergibt sich zu: P–O 1.467 Å, O–P–O 180°. Für das entsprechende Radikal siehe: a) C. Xu, E. de Beer, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2749–2751; b) Z.-L. Lai, G. Hirsch, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 225, 350–356.
- [7] a) [(DMAP)₂PO₂]⁺: R. Weiss, R. Engel *Angew. Chem.* **1992**, 104, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 216–217; b) [Py₂PS₂]⁺: M. Meisel, P. Lönnecke, A. R. Grimmer, D. Wulff-Molden, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1940–1942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1869–1870.
- [8] A. Ruban, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1544–1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1419–1420.
- [9] „Bis(imino)phosphoranes“: E. Niecke, D. Gudat in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 392–404.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2** (C₄₃H₆₈BrN₄P·0.5 Toluol): gelbe Kristalle, Kristalldimensionen 0.20 × 0.40 × 0.53 mm³; *M*_r = 797.96; monoklin, Raumgruppe *P*₂/c (Nr. 14), *a* = 11.041(1), *b* = 20.605(4), *c* = 19.996(5) Å, β = 94.68(1)°, *V* = 4.534(2) nm³, *Z* = 4, μ(CuKα) = 1.817 mm^{–1}, *T* = 208(2) K, *F*(000) = 1716. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit CuKα-Strahlung 6951 Reflexe bis 2θ_{max} = 120° gemessen, von denen 6731 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen *F*² anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit einem Reitermodell verfeinert (Programme: SHELXS-86,^[11] SHELXL-93^[12]). Der endgültige Gütefaktor *w*R2(*F*²) betrug 0.2508 mit einem konventionellen *R*(*F*) = 0.0808 für 456 Parameter und 22 Restraints. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von *ψ*-Scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.410/0.842). Eine der *p*-tBu-Gruppen und das Toluolmolekül sind fehlgeordnet. Röntgenstrukturanalyse von **3**·Br[–] (C₅₀H₇₈BrN₆P·3 CH₂Cl₂): gelbe Kristalle, Kristalldimensionen 0.10 × 0.28 × 0.43 mm³; *M*_r = 1128.84; monoklin, Raumgruppe *P*₂/n (Nr. 14), *a* = 10.542(2), *b* = 11.213(2), *c* = 51.27(2) Å, β = 91.96(2)°, *V* = 6.057(3) nm³, *Z* = 4, μ(CuKα) = 3.895 mm^{–1}, *T* = 200(2) K, *F*(000) = 2384. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit CuKα-Strahlung 9715 Reflexe bis 2θ_{max} = 120° gemessen, von denen 8998 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86^[11]) gelöst und gegen *F*² anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit einem Reitermodell verfeinert (SHELXL-93^[12]). Der endgültige Gütefaktor *w*R2(*F*²) betrug 0.2397 mit einem konventionellen *R*(*F*) = 0.0744 für 603 Parameter und 141 Restraints. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt.^[13] Eine *p*-tBu-Gruppe ist fehlgeordnet. Röntgenstrukturanalyse von **4**·TiO[–] ([C₄₅H₇₄N₄P][SO₃CF₃]·Toluol): farblose Kristalle, Kristalldimensionen 0.13 × 0.20 × 0.20 mm³; *M*_r = 943.26; triklin, Raumgruppe *P*₁ (Nr. 2), *a* = 10.075(2), *b* = 15.041(4), *c* = 19.398(4) Å, α = 104.98(2), β = 98.79(2), γ = 100.13(2)°, *V* = 2.734(1) nm³, *Z* = 2, μ(CuKα) = 1.227 mm^{–1}, *T* = 200(2) K, *F*(000) = 1020. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit CuKα-Strahlung 7346 Reflexe bis 2θ_{max} = 110° gemessen, von denen 6856 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86^[11]) gelöst und gegen *F*² anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit einem Reitermodell verfeinert (SHELXL-93^[12]). Der endgültige Gütefaktor *w*R2(*F*²) betrug 0.2540 mit einem konventionellen *R*(*F*) = 0.0780 für 545 Parameter und 91 Restraints. Eine *p*-tBu-Gruppe und die Triflat-Gruppe sind fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-132812 (**2**), -132813 (**3**·Br[–]) und -132814 (**4**·TiO[–]) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, University of Göttingen, **1993**.
- [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [14] S. Pohl, B. Krebs, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 284–285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 261–262.
- [15] Gaussian 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, B. G. M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Avala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

- [16] Berechnet auf dem CCSD(t)/6-31g**//MP2(fc)/6-31g*-Niveau mit Nullpunktsschwingungsenergie-Korrektur auf dem MP2(fc)-Niveau.
 [17] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
 [18] V. Romanenko, M. Sanchez, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 275–324.
 [19] Repräsentative Strukturdaten für 4·TfO⁻: P-N(Mes*) 153.5(5), P-N(H,Mes*) 162.7(5), P-N(Heterocyclus) 174.4(5), P-C 188.3(6) pm.

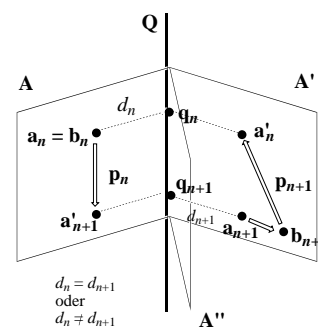


Abbildung 1. Illustration des „Labeling Paradox“ (aus Lit. [8], weitere Einzelheiten siehe dort). Nur für $a_n = a_{n+1}$ ist eine vollständig asymmetrische Umwandlung des n -chiralen Simplex $S = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_{n-1}, a_n, a_{n+1}\}$ in sein Spiegelbild S' möglich. Die Kombination der Pfade p_n und p_{n+1} bildet dann die Reaktionskoordinate für die Enantiomerisierung eines realen Moleküls. Die Abstände d_n und d_{n+1} werden sich in tatsächlichen chemischen Verbindungen im Allgemeinen unterscheiden.

Chirale Enantiomerisierung eines vieratomigen Moleküls**

Paul von Ragué Schleyer* und Michael Mauksch

1997 haben wir an dieser Stelle das erste Beispiel einer Enantiomerisierung eines chiralen fünfatomigen Moleküls, *cyclo*-SeSSOS, welche über einen vollständig asymmetrischen Pfad in einem Einstufenprozess verläuft, vorgestellt.^[1] Könnte auch ein chirales Molekül mit nur vier Atomen über einen vollständig chiralen Pfad enantiomerisieren? Die Antwort ist „Nein“, wenn alle vier Atome verschieden sind. Merkwürdigerweise kann die Antwort „Ja“ lauten, wenn zwei der Atome gleich sind.

In den Jahren 1992 und 1993 bewiesen Mislow et al. auf elegante Weise die mögliche Beteiligung vollständig chiraler Pfade an der Umwandlung von Spiegelbildern asymmetrischer (geometrisch verzerrter) und *nicht vollständig markierter* Tetraeder ineinander.^[2, 3] Dagegen wies Mislow 1995 die Allgemeingültigkeit folgender Aussage nach: In einem vollständig markierten dreidimensionalen viereckigen Simplex kann kein Pfad, über den die Spiegelbilder ineinander überführt werden, chiral bleiben.^[4] Diese müssen auf ihrem Weg zum jeweiligen Enantiomorph eine zweidimensionale Anordnung durchlaufen.^[5–7] Später hat Mezey dieses „Mislow's Labeling Paradox“ folgendermaßen erklärt.^[8, 9] Er konnte in abstrakter Form zeigen (Abbildung 1), dass chirale viereckige Simplexe, in denen mindestens zwei identisch markierte Ecken ihre Rollen tauschen (z.B. in Form einer Permutation von Bindungsplätzen), in ihre Enantiomorphen entlang eines vollständig asymmetrischen Reaktionspfades überführt werden können.^[10] In vieratomigen Molekülen kann eine solche „Permutation der Bindungsplätze“ unter Bildung des Enantiomers nur auftreten, wenn zwei Atome

desselben chemischen Elements und Isotops unterscheidbare Bindungsplätze besetzen und ihre chemischen und räumlichen Umgebungen austauschen.

Weinbergs und Mislaws Dimensionsanalyse^[11] aus dem Jahr 1996 zeigte dann, dass alle nicht maximal markierten chiralen Simplexe über chirale Pfade miteinander in Beziehung stehen (z.B. können asymmetrische Tetraeder mit mindestens zwei identischen Atomen in ihre Spiegelbildkonformere umgewandelt werden, ohne achirale Anordnungen zu durchlaufen).^[11] Kann diese abstrakte Mislow-Mezey-Lösung auch in vieratomigen Molekülen realisiert werden? Ist es also möglich, in einem intramolekularen Prozess und nur auf chemische Weise die Bindungsplätze von zwei Atomen zu vertauschen, ohne diese dabei zu versetzen? Die theoretischen Beweise sind allgemeingültig und damit unabhängig von der Energiehyperfläche (potential energy surface, PES), also auch unabhängig davon, ob der Prozess z.B. in einem oder zwei Reaktionsschritten verläuft. Die voneinander unabhängigen intramolekularen Bewegungen in einer Zwei- oder Mehrstufen-Enantiomerisierung sollten im Prinzip immer das Auftreten eines asymmetrischen Pfades aus einer Abfolge von mehreren verschiedenen Schritten erlauben. Alle Anordnungen entlang des Enantiomerisierungspfades müssen chiral sein – einschließlich der Übergangszustände und der Energieminima. Wie oben diskutiert, schließt dies die Enantiomerisierung eines vollständig markierten Moleküls mit vier verschiedenen Atomen (welche eine coplanare Anordnung passieren müssen) aus.

Gute Beispiele für molekulare Systeme des X_2AB -Typs sind unschwer vorstellbar: S_2ClF **1**, S_2BrF **2** und S_2BrCl **3**, die als verzweigte $S=SAB$ - und als lineare $ASSB$ -Isomere auftreten können, können sämtlich in zwei Schritten über vollkommen asymmetrische Reaktionspfade enantiomerisieren (Schema 1 und Tabelle 1). Der unimolekulare chirale Prozess kann in Form zweier aufeinander folgender 1,2-Halogenverschiebungen über die C_1 -symmetrischen Übergangszustände (\ddot{U}) **c** und **d** stattfinden (Schema 1).^[12] Bei den beiden asymmetrischen Enantiomerisierungspfaden werden unterschiedliche Stadien durchlaufen: $a \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow a'$ und $a \rightarrow d' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow a'$ (Enantiomere sind durch Striche

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer
 Computational Chemistry Annex
 University of Georgia
 Athens, GA 30602-2525 (USA)
 Fax: (+1) 706-542-7514
 E-mail: schleyer@uga.edu

Dr. M. Mauksch
 Computer-Chemie-Centrum
 Institut für Organische Chemie
 Universität Erlangen-Nürnberg
 91052 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. K. Mislow (Princeton) und Prof. P. Mezey (Saskatoon, Saskatchewan) für hilfreiche Diskussionen.