

- [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.

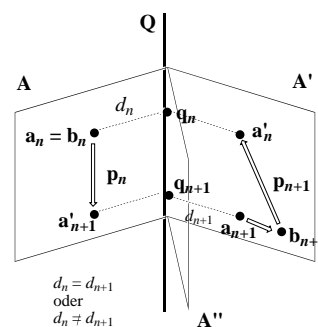


Abbildung 1. Illustration des „Labeling Paradox“ (aus Lit. [8], weitere Einzelheiten siehe dort). Nur für $a_n = a_{n+1}$ ist eine vollständig asymmetrische Umwandlung des n -chiralen Simplex $S = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_{n-1}, a_n, a_{n+1}\}$ in sein Spiegelbild S' möglich. Die Kombination der Pfade 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.

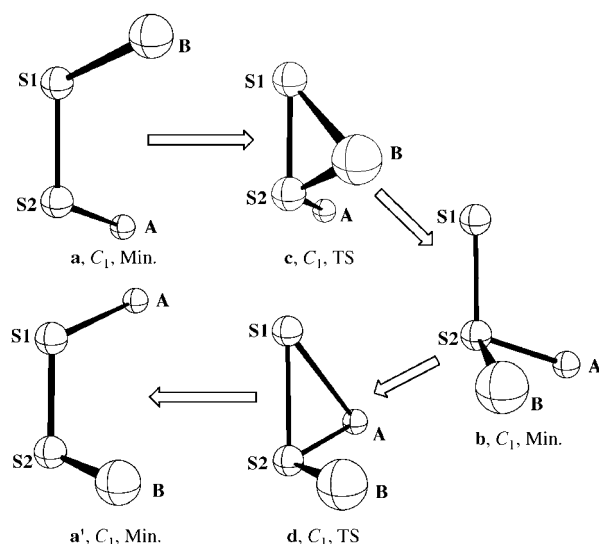
Weinbergs und Mislaws Dimensionsanalyse^[11] aus dem Jahr 1996 zeigte dann, dass alle nicht maximal markierten chiralen Simplexe über chirale Pfade miteinander in Beziehung stehen (z.B. können asymmetrische Tetraeder mit mindestens zwei identischen Atomen in ihre Spiegelbildkonformere umgewandelt werden, 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.



Schema 1. Die S₂AB-Strukturen **a**–**d**, die bei der Enantiomerisierung von **1a**, **b**–**3a**, **b** (1: A = Cl, B = F; 2: A = Br, B = F; 3: A = Br, B = Cl) über den asymmetrischen Enantiomerisierungspfad eine Rolle spielen. Die S–S-Bindungen liegen immer in der Papierebene. Zu den relativen Energien siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Nullpunktsenergie(ZPE)-korrigierte relative Energien E_{rel} von S₂AB-Spezies auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau. Die stationären Punkte von S₂F₂ auf demselben Theorieniveau sind zu Vergleichszwecken aufgeführt.

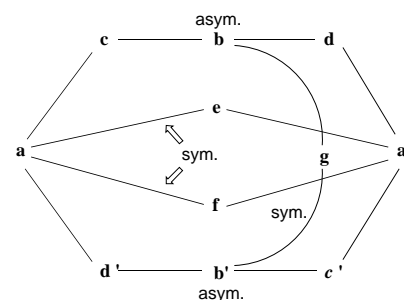
Struktur, Punktgruppe	Natur des stationären Punktes ^[a]	S ₂ ClF 1	S ₂ BrF 2	S ₂ BrCl 3	S ₂ F ₂ 4
a , C ₁	Min.	0.0	0.0	0.0	0.0 (C ₂) ^[c]
b , C ₁	Min.	9.8	8.8	14.6	0.1 (C _s)
c , C ₁	ÜZ	45.3 (Cl) ^[d]	54.4 (F)	39.4 (Cl)	49.6 (C ₁)
d , C ₁	ÜZ	36.6 (F)	36.4 (Br)	40.1 (Br)	–
e , C _s	ÜZ	24.9	21.7	18.8	25.7 (C _{2h})
f , C _s	ÜZ	21.6	19.3	15.7	–
g , C _s	ÜZ	36.5	37.5	36.5	33.7 (C _{2v})

[a] Basierend auf Normalschwingungsanalyse auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau. [b] Relativ zu den (stabilsten) 1,2-Isomeren **1a**–**3a**. [c] Die Punktgruppensymbole in runden Klammern beziehen sich nur auf S₂F₂. [d] Wanderndes Atom.

gekennzeichnet; Schema 2).^[13] Mezeys „Rollentausch“ identischer Atome findet statt, weil die ein- und dreifach koordinierten Schwefelatome S1 und S2 in **a** (Schema 1) ihre Rollen im Enantiomer **a'** getauscht haben. Diese einfachen S₂AB-Systeme machen deutlich, dass chirale Enantiomerisierungen in vieratomigen Molekülen möglich sind.

Allerdings stößt die praktische Umsetzung dieser Beispiele an Grenzen. Unsere Rechnungen (Tabelle 1) bestätigen die auf früheren Ergebnissen an verwandten Systemen^[14] basierende Erwartung, dass achirale Reaktionspfade günstiger sind. Tatsächlich sind planare Übergangszustände mit *cis*- (**1e**–**3e**) und *trans*-Konfiguration (**1f**–**3f**) und solche, die bei der Inversion an einem Schwefel-Stereozentrum durchlaufen werden (ÜZ **g**), gegenüber denen der asymmetrischen Pfade (**c** und **d**) energetisch begünstigt (Schema 2). Die Energien von **c** und **d** sind bei den schwereren Halogenen nicht unter die von **e**–**g** abgesenkt (Tabelle 1).

ClSSCl^[15] und BrSSBr^[16, 17] sind experimentell wohlbekannt.^[18] Die Thio-Thionyl-Isomere S=SCl₂ und S=SBr₂ sind



Schema 2. Mögliche Reaktionspfade in der intramolekularen Enantiomerisierung von **1a**, **b**–**3a**, **b**: zwei asymmetrische (asym.) und drei symmetrische (sym.). Zu den relativen Energien siehe Tabelle 1.

zwar viel weniger stabil (Tabelle 1), doch gibt es experimentelle Hinweise auf S=SCl₂.^[19] Dagegen ist S=SF₂ –2.7 ± 0.4 kcal mol^{–1}^[20a] stabiler als das Isomer FSSF.^[20] Im Experiment isomerisiert FSSF oberhalb –100 °C langsam zu S=SF₂,^[21] was auf eine viel niedrigere Aktivierungsbarriere hinweist, als die Werte von 40–60 kcal mol^{–1}, die für den Übergangszustand der intramolekularen Isomerisierung auf unterschiedlichen Theorieniveaus berechnet worden sind (z. B. 46.1 kcal mol^{–1} auf dem B3LYP/6-311++G(3df)-Niveau^[22a]),^[22, 23] erwarten lassen. Seel, Budenz und Werner^[21] zufolge bildet sich unterhalb von –80 °C hingegen der bimolekulare Komplex [FSSF · S=SF₂]_(g), was darauf hindeutet, dass der tatsächliche Isomerisierungsmechanismus möglicherweise nicht unimolekular ist. Mögliche assoziative oder dissoziative Mechanismen^[14, 21] würden experimentelle Untersuchungen dieser Systeme zusätzlich erschweren.

Dichtefunktionaltheorierechnungen zufolge ist das C₂-Konformer (FSSF) etwas stabiler als das C_s-Konformer (S=SF₂) (Tabelle 1).^[23] Auf dem MP4(SDTQ)/6-311G(2d)//MP2/6-311G(2d)-Niveau ist hingegen das C_s-Konformer um 3 kcal mol^{–1} begünstigt (unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungskorrektur auf dem MP2/6-31G*-Niveau),^[23] was gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.^[20a] Auf demselben Theorieniveau (MP4SDTQ) beträgt die FSSF → S=SF₂-Isomerisierungsbarriere 46.6 kcal mol^{–1}, ein Wert der nahe an dem nach der B3LYP/6-311++G(3df)-Methode berechneten liegt.^[22a] Daher halten wir die Verwendung der Dichtefunktionaltheorie in der vorliegenden Arbeit für gerechtfertigt.

Messungen des He-I-Photoelektronenspektrums einer Probe von S=SF₂ bei zwei Temperaturen ergaben ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Aktivierungsbarriere von 24.1 kcal mol^{–1} für eine S=SF₂ → FSSF-Isomerisierung (in umgekehrter Reihenfolge der tatsächlichen Stabilitäten!).^[24] Unsere Berechnungen der vertikalen Ionisierungspotentiale für S=SF₂, FSSF und SF₄ deuten auch eher auf eine Disproportionierung nach 2S=SF₂ → 3/8 S₈ + SF₄ hin statt auf die vermutete Isomerisierung.^[25]

Wir haben gezeigt, dass Mislows Markierungsparadoxon in molekularen Systemen realisiert werden kann. Allerdings liegen achirale Reaktionspfade in den hier vorgestellten Beispielen energetisch niedriger. Daher bleiben einige Herausforderungen bestehen: die Identifizierung von vieratomigen Systemen, die aus anderen Elementen zusammengesetzt sind und vorzugsweise über unimolekulare asymmetrische

anstatt über achirale Reaktionswege enantiomerisieren, sowie eines Beispiels für einen einstufigen Reaktionsweg. Anzumerken bleibt, dass auch andere Enantiomerisierungen mit einem entsprechenden Rollentausch einhergehen könnten.

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z12767]
veränderte Fassung am 6. März 2000

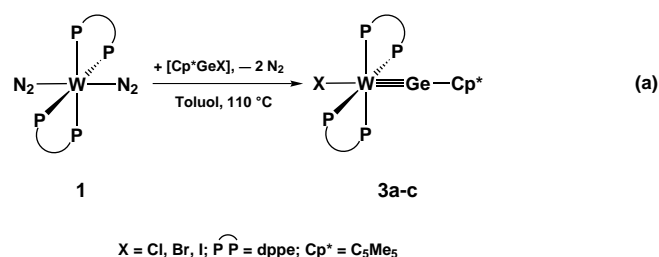
- [1] M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *108*, 1976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *108*, 1856.
- [2] K. Mislow, P. Poggi-Corradini, *J. Math. Chem.* **1993**, *13*, 209.
- [3] A. B. Buda, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6006.
- [4] K. Mislow, *Proceedings of the 6th International Conference on Mathematical Chemistry* (Pitlochry, Schottland), **1995**.
- [5] P. G. Mezey, *J. Math. Chem.* **1995**, *17*, 185.
- [6] K. Mislow in *Fuzzy Logic in Chemistry* (Hrsg.: D. H. Rouvray), Academic Press, New York, **1996**.
- [7] Durch den zweidimensionalen Grenzfall wird der dreidimensionale Raum in zwei, die Enantiomorphie enthaltende Untermengen unterteilt. Mengen maximal markierter Simplexe (für Dimensionen größer als zwei) können deshalb in Untermengen heterochiraler Simplexe aufgeteilt werden, die mit *R* und *L* bezeichnet werden können.^[6]
- [8] a) P. G. Mezey, *J. Math. Chem.* **1995**, *18*, 133; b) P. G. Mezey, *Chirality* **1998**, *10*, 173.
- [9] P. G. Mezey, *Proceedings of the 6th International Conference on Mathematical Chemistry* (Pitlochry, Schottland), **1995**.
- [10] Mezey stellte hierzu fest: „By allowing an exchange of roles between points of equivalent labels, an abandoning of the unique labeling [...] provides additional chances for a deformed point set to become the mirror image of its original *n*-chiral arrangement.“^[8a]
- [11] N. Weinberg, K. Mislow, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *95*, 63.
- [12] Simultane 1,2-Wanderungen beider Halogenatome sind viel energieaufwändiger (93.1 (1), 92.6 (2) und 78.7 kcal mol⁻¹ (3)); die zugehörigen stationären Punkte weisen zwei imaginäre Frequenzen auf.
- [13] „These two enantiomeric paths constitute a closed chiral loop on the potential surface. Such circular processes allows one to make predictions on the presence of critical points of both ground and excited state potential energy surfaces.“ P. G. Mezey, persönliche Mitteilung. Siehe auch: P. G. Mezey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3791.
- [14] a) R. S. Steudel, Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *110*, 1980; b) Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. S. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 889.
- [15] a) R. D. Brown, F. R. Burden, G. P. Pez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 277; b) E. Hiruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 130.
- [16] a) R. D. Brown, G. P. Pez, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2305; b) R. D. Brown, G. P. Pez, M. F. O'Dwyer, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 627.
- [17] F. Seel, *Chimia* **1968**, *22*, 79.
- [18] R. Kniep, L. Koorte, D. Z. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1.
- [19] a) M. Feuerhahn, G. Vahl, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 322; b) G. Holzmann, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, G. Vahl, *J. Chem. Res. Synop.* **1980**, 71; c) B. M. Chadwick, J. M. Crzybowski, D. A. Long, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1978**, *48*, 139.
- [20] a) O. Lösking, H. Willner, H. Baumgaertel, H. W. Jochim, Z. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 169; b) C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Lösking, H. Willner, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1989**, *193*, 233; c) A. Haas, H. Willner, *Spectrochim. Acta A* **1979**, *35*, 953.
- [21] F. Seel, R. Budenz, D. Werner, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1369.
- [22] a) B. S. Jursic, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 835; b) M. Torrant, M. Duran, M. Sola, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *362*, 163.
- [23] F. M. Bickelhaupt, M. Sola, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 445, zit. Lit.
- [24] Ionisierungssignale, die charakteristisch für FSSF wären, traten in dem beschriebenen Photoelektronenspektrum nicht auf, sondern lediglich Signale für SF₄. Daher halten wir diese Arbeiten für sehr fragwürdig: X. Y. Cao, X. M. Qian, C. H. Qiao, D. X. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 322.
- [25] SF₂ disproportioniert in Gegenwart von sauren Katalysatoren (z. B. HF oder BF₃) rasch: M. V. Carlowitz, H. Oberhammer, H. Willner, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1983**, *100*, 161.

Synthese und Struktur der Gernylinkomplexe *trans*-[X(dppe)₂W≡Ge(η¹-Cp*)] (X = Cl, Br, I) und Vergleich der W≡E-Bindungen (E = C, Ge) mit Dichtefunktionalrechnungen**

Alexander C. Filippou,* Athanassios I. Philippopoulos, Peter Portius und Dirk U. Neumann

Eine Vielzahl von Übergangsmetall-Carbinkomplexen sind beschrieben und ihre Reaktionen eingehend untersucht worden.^[1] Hingegen sind Komplexe, die eine Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und einem schwereren Element der vierten Hauptgruppe (E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten, äußerst selten. So sind Silylin-,^[2] Stannylin- und Plumbylin-komplexe nach unserem Wissen nicht bekannt, und von den Gernylinkomplexen gibt es lediglich die Verbindungen [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂M≡GeR] (M = Cr, Mo, W) mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten R (R = 2,6-Trip₂C₆H₃, 2,6-Mes₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^[3] Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu Gernylinkomplexen, die eine Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe am Germaniumatom tragen. Hierbei nutzten wir die thermische N₂-Eliminierung von *trans*-[W(dppe)₂(N₂)₂] (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) **1**.^[4]

So führt die Umsetzung von **1** mit den Gernylenen [Cp*GeX] **2a–c** (X = Cl, Br, I)^[5] in siedendem Toluol glatt zu den Gernylinkomplexen **3a–c** [Gl. (a)]. Die Komplexe **3a–c** wurden als orange- bis rotbraune, ein Mol Toluol



enthaltende, thermisch erstaunlich stabile Feststoffe in 65–80% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert. Die Molekülstruktur von **3a**·Toluol wurde mittels Röntgenbeugung an dunkelroten Einkristallen bestimmt, die durch langsames Abkühlen einer Toluollösung auf –30 °C erhalten wurden (Abbildung 1).^[6] Die Analyse zeigt einen verzerrt oktaedrischen, C₁-symmetrischen Komplex mit *trans*-Anordnung des Chlor- und des Gernylinliganden (Abbildung 1). Die W-Ge-Bindung ist mit 2.302(1) Å deutlich kürzer als W-Ge-Einfachbindungen (2.493(2)–2.681(3) Å)^[3b, 7] und geringfügig länger als die W-Ge-Dreifachbindung in [(η⁵-

[*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dr. A. I. Philippopoulos, Dipl.-Chem. P. Portius, Dipl.-Chem. D. U. Neumann
Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6939
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. B. Ziemer und Frau P. Neubauer für die Kristallstrukturanalyse. dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂.