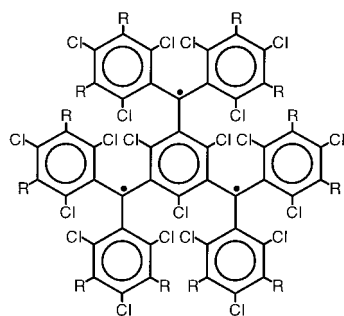


Kristallstrukturen chiraler Diastereomere eines organischen High-spin-Moleküls**

Josep Sedó, Nora Ventosa, Daniel Ruiz-Molina, Montserrat Mas, Elies Molins, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

Organische magnetische Materialien stoßen wegen der möglichen Verstärkung magnetischer Wechselwirkungen durch kovalente Bindungen zunehmend auf Interesse.^[1] Mit dem Methodenarsenal der organischen Synthese ist es möglich, Materialien herzustellen, die zwei oder mehr ungewöhnliche Eigenschaften in sich vereinigen und beispielsweise Magnetismus und Elektronentransfer oder Elektronentransport zeigen.^[2a-c] Es sind bisher jedoch noch keine rein organischen Substanzen bekannt, die magnetische Eigenschaften haben und chiral sind.^[3] Für diese Stoffe werden neuartige Eigenschaften erwartet.^[4] Hier berichten wir zum ersten Mal über die Kristallstrukturen von Stereoisomeren und die Trennung der Enantiomere eines rein organischen High-spin-Moleküls, die Kohlenstoff-Radikalzentren haben.

Die offenschalige Verbindung **1** wurde nach einem etablierten zweistufigen Verfahren aus einem chlorierten Kohlenwasserstoff synthetisiert.^[5a-c] Sowohl die elektrochemi-



1 R = H
2 R = Cl

schon als auch die spektroskopischen Eigenschaften (Tabelle 1) ähnelten denen des perchlorierten Analogons **2**,^[5c] aber die Abwesenheit von Chloratomen in allen *meta*-Positionen führte zu einer verbesserten Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln und anscheinend auch zu einer Tendenz zur Bildung von Einkristallen hoher Qualität. Theoretische Studien^[5, 6] an Triphenylmethyl-Derivaten wie **1** mit drei Radikalzentren führten zur Annahme, daß nur zwei Paare von Enantiomeren existieren,^[5c] von denen das eine C_2 -

Tabelle 1. Elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften von **1** und **2**.

	1	2 ^[a]
$E^{1/2}$ [b]	– 0.07	– 0.41
	– 0.35	– 0.71
	– 0.62	– 1.00
$\lambda(\epsilon)$ [c]	377 (7.2×10^4)	388 (9.1×10^4)
	495 (3.1×10^3)	508 (4.6×10^3)
	539 (3.0×10^3)	558 (4.4×10^3)

[a] Daten von **2** sind aus Lit.^[5c] zum Vergleich angegeben. [b] Standardreduktionspotentiale ($E^{1/2}$) gemessen in V gegen $\text{Ag}^+ | \text{AgCl}$ in einer 0.1 M ($t\text{Bu}_4\text{N}$) PF_6 -Lösung von CH_2Cl_2 mit Pt-Drähten als Arbeits- und Gegenelektrode. [c] Wellenlänge (λ) in nm und molare Extinktionskoeffizienten (ϵ) in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Symmetrie und das andere D_3 -Symmetrie aufweist. Kristallisationsversuche in *n*-Alkanen führten stets zur gleichen Art von kristallinem Material. Eine dieser Proben lieferte ein **1/n**-Heptan-1:1-Clathrat, das zur Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Es stellte sich heraus, daß es sich um das C_2 -Diastereomer (Abb. 1 oben) handelt.^[7a] Nur einmal erhielten wir einen weiteren Einkristall mit dem **1/n**-Pentan-2:1-Clathrat,^[7b] der das D_3 -Diastereomer enthielt (Abb. 1 unten). Beide Kristallstrukturen sind zentrosymmetrisch und enthalten racemische Mischungen der Enantiomere. Moleküle wie **1** und **2** kann man sich als aus drei Triphenylmethyl-Gruppen aufgebaut vorstellen, die sich den innersten Ring teilen. Aus der Sicht der Konformationsanalyse ist die gesamte Molekülsymmetrie durch die gesamte Helicität – Plus (*P*) oder Minus (*M*) – aller propellerartigen Gruppen gegeben. In einer D_3 -Konformation haben alle drei Substrukturen die gleiche Helicität (d.h. die gesamte Helicität ist je nach Enantiomer entweder *PPP* oder *MMM*), dagegen ist in einer C_2 -Konformation die Helicität einer Substruktur entgegengesetzt zu den beiden anderen (d.h. die gesamte Helicität der Enantiomere ist entweder *MMP* oder *PPM*). Aus geometrischer Sicht kann die Helicität jeder Substruktur durch das Vorzeichen der Torsionswinkel der folgenden vier Atome ausgedrückt werden: Das C(ar)-Brückenatom im innersten Ring, das Radikal-C-Atom, das C(ar)-Brückenatom eines externen aromatischen Rings und das *ortho*-C(ar)-Atom in diesem Ring, das *syn* in Bezug auf das erste C(ar)-Brückenatom orientiert ist. Dagegen ist die Abweichung von der Coplanarität durch den Betrag dieses Torsionswinkels gegeben (Abb. 1, Einschübe). In der Tat zeigen die Moleküle des **1/n**-Heptan-Clathrats mittlere Torsionswinkel von $48 \pm 5^\circ$, $48 \pm 2^\circ$ und $-45 \pm 3^\circ$, während die des **1/n**-Pentan-Clathrats mittlere Winkel von $50 \pm 2^\circ$, $49 \pm 2^\circ$ von $49 \pm 1^\circ$ aufweisen. Wenn man von kleineren Verzerrungen durch die aus der Kristallpackung resultierenden Kräfte absieht, zeigen diese Werte, daß die Strukturen formal den C_2 - und D_3 -Konformationen von **1** zuzuordnen sind. Die Abweichung von der Coplanarität ähnelt derjenigen von einfachen Triphenylmethyl-Monoradikalen sehr.^[5a] Das zeigt, daß die stärksten sterischen Wechselwirkungen mit großem Abstand diejenigen in der unmittelbaren Umgebung des Radikalzentrums innerhalb einer jeden Substruktur sind. Außerdem betragen in beiden Konformeren alle Abstände zwischen den geometrischen Zentren der aromatischen Ringe verschiedener Substrukturen mindestens

[*] Prof. J. Veciana, Dipl.-Ing. J. Sedó, Dr. N. Ventosa, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. M. Mas, Dr. E. Molins, Dr. C. Rovira Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) Campus de la UAB, E-08193-Bellaterra (Spanien) Telefax: Int. +3/5805729 E-mail: vecianaj@icmab.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Direcció General de Investigación Científica y Técnica (Grant No. PB96-0862-C02-01) und Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica (Grant No. GRQ95-00507) gefördert. J. S. und D. R. danken der Generalitat de Catalunya für Doktorandenstipendien.

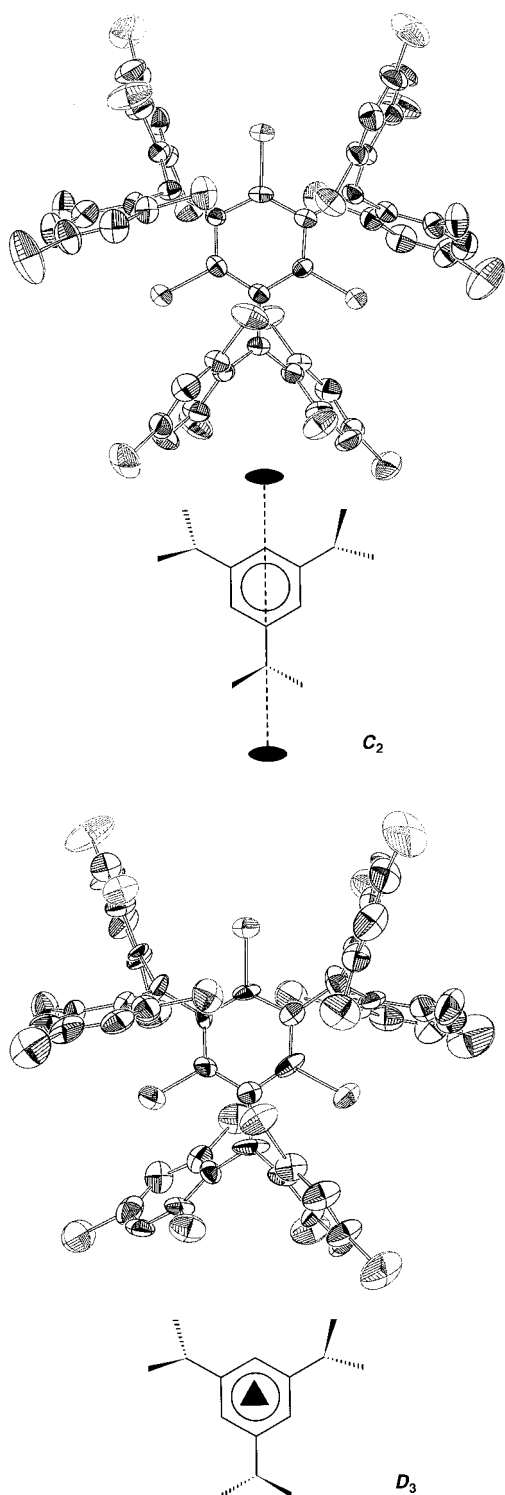


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen der kristallisierten Diastereomere von **1** mit C_2 -Symmetrie (oben) und D_3 -Symmetrie (unten). Die Einschübe zeigen für jedes Diastereomer schematisch die Orientierung der Hauptsymmetrieachse.

5 Å, und es liegen keine kurzen van-der-Waals-Kontakte zwischen Atomen aus unterschiedlichen Substrukturen vor. Insgesamt gesehen kann jede Triphenylmethyl-Substruktur in **1** als relativ unabhängig von den anderen betrachtet werden, unabhängig von der spezifischen Konformation. Die drei offenschalenigen Zentren beider Diastereomere zeigen nur

eine kleine oder gar keine Abweichung von der Planarität. In Übereinstimmung mit den Werten, die für analoge Monoradikale gemessen wurden,^[5a] beträgt diese maximal 0.10 Å. Jedoch implizieren mittlere Bindungslängen C(Radikal)-C(ar) von 1.46 ± 0.01 Å für das C_2 - und 1.49 ± 0.04 Å für das D_3 -Isomer, daß eine partielle Delokalisierung der ungepaarten Elektronen zu den aromatischen Ringen hin vorliegt. Andere wichtige Bindungslängen, beispielsweise C(ar)-C(ar) (1.39 ± 0.03 Å für das C_2 - und 1.38 ± 0.03 Å D_3 -Isomer) oder C(ar)-Cl (1.73 ± 0.01 Å und 1.74 ± 0.03 Å für das C_2 - bzw. D_3 -Isomer) stimmen weitgehend mit denjenigen von hochchlorierten Triphenylmethyl-Radikalen überein.^[5a] Die intermolekularen Abstände in beiden Kristallen verhalten sich sehr ähnlich wie die analoger Monoradikale,^[5a] so daß die Regionen mit der höchsten Spindichte benachbarter Moleküle weit von einander entfernt sind.

Standard-Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestätigte, daß **1** fast ausschließlich in einer einzigen diastereomeren Form (C_2) kristallisiert, genauso wie das perchlorierte Analogon **2**.^[5c] Dieses Diastereomer stellt den größten Anteil in Lösung. Es wandelt sich jedoch bei Raumtemperatur sehr langsam in das andere Diastereomer um, was auf eine hohe Barriere für die Umwandlung hinweist. Dies kann dazu genutzt werden, um den dynamischen Prozeß durch eine Temperaturabsenkung zu verlangsamen und zu charakterisieren. So bestimmten wir eine Gleichgewichtskonstante von $K_{eq} = C_2/D_3 = 0.34 \pm 0.01$ für die Umwandlung in Acetonitril/THF (2:1) bei 298 K. Dieser Wert bleibt in anderen Lösungsmittelmischungen wie Toluol/CH₂Cl₂ (3:1) weitgehend unverändert. Kinetische Untersuchungen für das C_2/D_3 -Gleichgewicht führten zu einer freien Aktivierungsenergie von $G_{298}^\ddagger = 93 \pm 1$ kJ mol⁻¹. Wir führten eine analytische Chiralitätschromatographie des reinen C_2 -Diastereomers von **1** in Hexan/2-Propanol (90:10) mit einer Doppeldetektion (UV und Polarometrie) durch, um das C_2 -Diastereomer in seine optisch aktiven Enantiomere zu spalten. Wie erwartet zeigt das gemessene UV-Signal durchweg zwei Peaks (Abb. 2), die trotz einer geringen Überlappung rückgefaltet werden können. Die Peakfläche beider Signale ist identisch, wie es für die Trennung eines racemischen Gemisches erforderlich ist. Mit diesen Daten wurde das polarometrische Signal simuliert (Abb. 2, Einschub). Obwohl das Signal-Rausch-Verhältnis durch die Konzentration der chiralen Moleküle schlecht war, ist die Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment exzellent und bestätigt die Trennung der beiden tatsächlich vorhandenen Enantiomere.

Das ESR-Spektrum des C_2 -Diastereomers von **1** in einem gefrorenen Lösungsmittel zeigt das charakteristische Signalmuster eines einzelnen Moleküls im Quartett-Spinzustand. Die abgeleiteten Nullfeldaufspaltungsparameter (Tabelle 2) sind in Einklang mit einer nichtaxialen C_2 -Symmetrie dieses Moleküls. Diese Daten wurden zur Simulation des ESR-Dipolspektrums einer Gleichgewichtsmischung der beiden Diastereomere von **1** verwendet (Abb. 3). Die gesamte Form des Spektrums erfordert die Anwesenheit eines zweiten axialsymmetrischen Diastereomers mit einem Anteil von etwa 25%. Dieses Ergebnis ist mit der D_3 -Symmetrie und dem durch HPLC ermittelten C_2/D_3 -Gleichgewicht in völliger

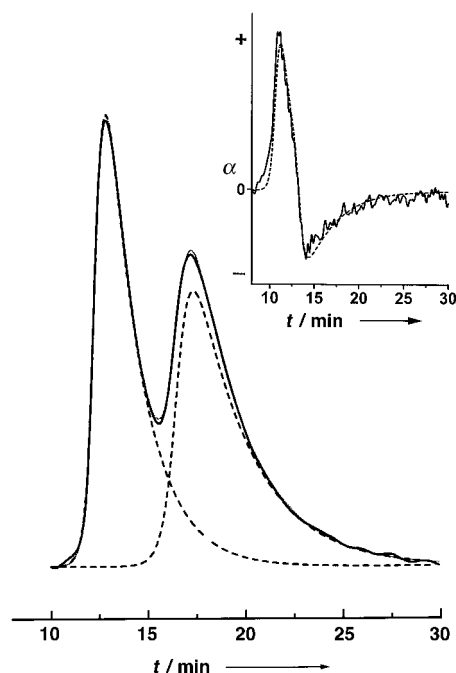


Abb. 2. HPLC-Trennung des C_2 -Racemats (**1**): UV-Signal (240 nm): (durchgezogene Linie) experimentell; (durchgezogen, dünn) simuliert; (gestrichelt) rückgefaltete Peaks. Das Verhältnis der Peakflächen beträgt 1.04 ± 0.02 . Einschub: Polarimetrisches Signal (589 nm): (durchgezogen) experimentell; (gestrichelt) simuliert. Die Trennung wurde mit einer Daicel-CHIRALPAK OT(+)-Säule (0.46×25 cm) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1.0 mL min^{-1} mit *n*-Hexan/2-Propanol (9:1) bei 261 K durchgeführt.

Tabelle 2. Nullfeldaufspaltungsparameter und Haupt-g-Werte von **1** und **2** aus ihren EPR-Spektren.^[a]

	1		2 ^[b]	
Symmetrie	C_2	D_3	C_2	D_3
D' ^[c]	36.5	46.0	38.5	53.5
E' ^[c]	3.3	0	1.1	0
g_x	2.0013	2.0028	2.0029	2.0024
g_y	2.0035	2.0028	2.0029	2.0024
g_z	2.0023	2.0033	2.0012	2.0024

[a] Spektren aufgenommen in glasartigem Toluol/ CH_2Cl_2 (3:1) bei 165 K. [b] Lit.^[5d]. [c] Werte der Nullfeldaufspaltungsparameter ($|D'|$, $|E'|$) sind in G angegeben.

Übereinstimmung. Bei höherer Radikalkonzentration wurden die $\Delta M_s = \pm 2$ -Signale ($g \sim 4$) und die $\Delta M_s = \pm 3$ -Signale ($g \sim 6$) bei der Hälfte bzw. einem Drittel des ursprünglichen Resonanzfeldes in Übereinstimmung mit dem erwarteten Spin $S = 3/2$ deutlich beobachtet (Abb. 3, Einschub). Da Moleküle mit niedrigeren Spinzuständen als Quartett kein Signal im $g \sim 6$ -Spektralbereich zeigen, ist das letztere Signal ein deutlicher Hinweis auf den Spinzustand von **1**. Die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität dieses Signals folgt im Bereich 4–70 K dem Curie-Gesetz und bestätigt im voraus den $S = 3/2$ -High-spin-Grundzustand von **1** in verdünnten, gefrorenen Lösungen. Weiterhin zeigen sowohl die magnetische Suszeptibilität als auch Messungen der Magnetisierung an einer polykristallinen Probe von **1** ein Curie-Weiss-Verhalten, das typisch für einen stabilen Quartett-Spinzustand ($S = 3/2$) mit thermisch unzugänglichen (bis

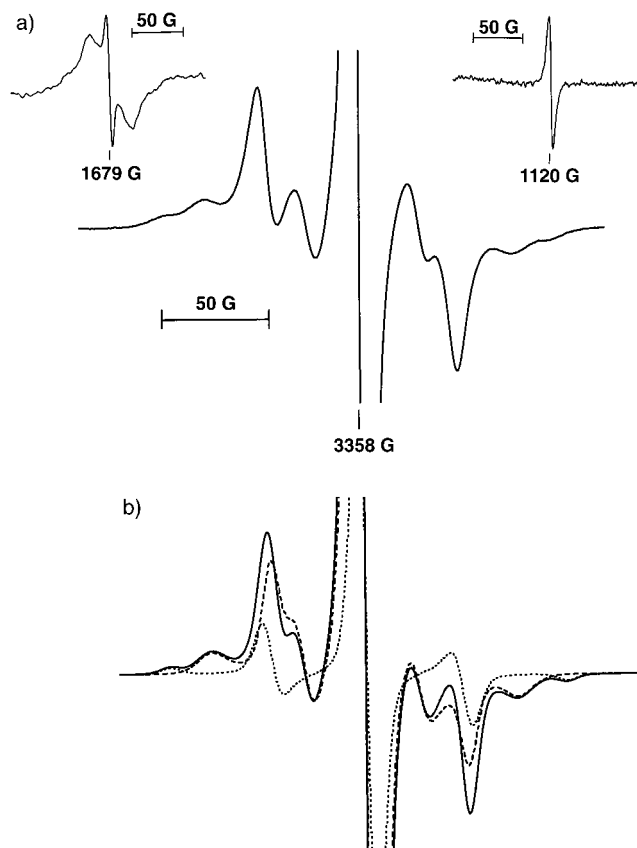


Abb. 3. ESR-Spektrum einer Mischung der C_2 - und D_3 -Diastereomere in einer glasartigen Toluol/ CH_2Cl_2 -Matrix (3:1) bei 165 K. a) experimentell; b) simuliert: (durchgezogen) Mischung; (gestrichelt, dunkel) C_2 -Isomer (gestrichelt, hell) D_3 -Isomer. Einschübe zeigen das Signal bei der Hälfte (115 K, links) und bei einem Drittel des ursprünglichen Resonanzfeldes (5 K, rechts).

300 K) angeregten Low-spin-Zuständen ($C = 1.83 \text{ emu K mol}^{-1}$ und $\theta = -0.3 \text{ K}$), obwohl die Struktur nicht planar ist.^[8] Der sehr niedrige Wert der Weiss-Konstanten zeigt, daß die intermolekularen Wechselwirkungen sehr schwach und, falls sie überhaupt existieren, antiferromagnetisch sind. Daher ist das gesamte magnetische Verhalten einem idealen Paramagneten ähnlich und in Übereinstimmung mit den langen intermolekularen Abständen in den Kristallstrukturen.

Wir haben die Synthese und die wichtigsten Eigenschaften des ersten rein organischen High-spin-Moleküls beschrieben, dessen Enantiomere durch chirale HPLC getrennt werden konnten. Die Isomerie konnte mit einer Kombination indirekter Methoden charakterisiert und durch die Röntgenbeugung an einem Einkristall abgeschlossen werden. Dadurch konnten erstmalig die jeweiligen Festkörperstrukturen zweier Diastereomere eines organischen High-spin-Radikals vorgestellt werden, dessen Radikalzentren formal auf Kohlenstoffatomen lokalisiert sind.

Eingegangen am 28. Juli
veränderte Fassung am 23. September 1997 [Z10747]

Stichwörter: Chiralität · Helicale Strukturen · Isomerisierungen · Magnetische Eigenschaften · Radikale

[1] Übersichtsartikel zu organischen magnetischen Materialien: a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int.*

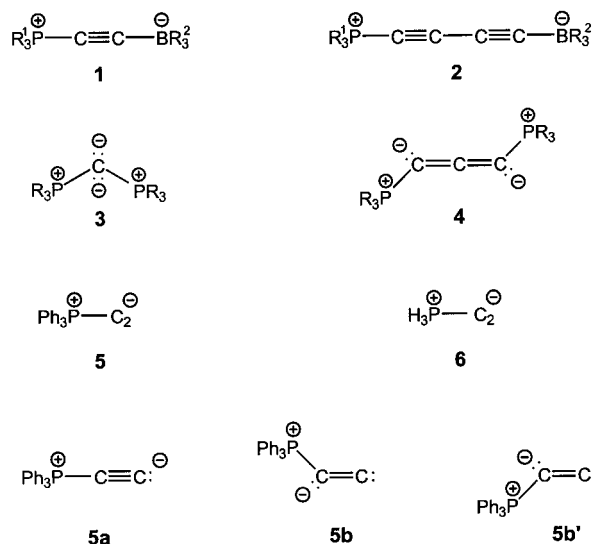
- Ed. Engl. **1994**, 33, 385; b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**; *Proceedings of the International Symposium on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials* (Hrsg.: J. S. Miller), Salt Lake City, **1994**; c) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 346.
- [2] a) M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12209; b) M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *ibid.* **1997**, 119, 4492. c) J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1996**, 8, No. 9, 748.
- [3] Die Kombination von magnetischen und bestimmten optischen Eigenschaften in einem gegebenen Material kann zwei verschiedene, aber verwandte Phänomene hervorrufen: Photomagnetismus und magneto-optische Effekte. Photomagnetismus kann als Änderung der magnetischen Antwort eines Materials beschrieben werden, die aus der Einwirkung einer elektromagnetischen Strahlung resultiert. Unter magneto-optischen Effekten versteht man den Einfluß eines magnetischen Materials auf die elektromagnetische Strahlung. Siehe C. J. O'Connor in *Molecular Magnetism: from Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 521.
- [4] Der magnetochirale Dichroismus und andere magneto-optische Effekte wurden für Moleküle vorhergesagt, die sowohl magnetische als auch optisch aktive Zentren haben. Zur Theorie: a) N. B. Baranova, Y. V. Bogdanov, B. Y. Zeldovich, *Opt. Commun.* **1977**, 22, 243; b) L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* **1982**, 93, 78. Neue experimentelle Ergebnisse: c) R. Graziotti, D. K. Maude, G. Rikken, *Annual Report of the Grenoble High Magnetic Field Laboratory* **1996**, 85.
- [5] a) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608; b) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2552; c) J. Veciana, C. Rovira, L. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *ibid.* **1993**, 115, 57.
- [6] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 26.
- [7] Kristallstrukturanalysen: Für beide Strukturen wurde die Intensität der Reflexe bei $T = 293(2)$ K gemessen, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.70926 \AA) und $\omega/2\theta$ -Scan; Lorentz-, Polarisations- und empirische Psi-Scan-Absorptionskorrektur (C. K. Fair, Programm MoLEN). Strukturlösung mit direkten Methoden (G. M. Sheldrick, SHELXS 86, **1990**) Verfeinerung gegen $|F^2|$ (G. M. Sheldrick, SHELXS 93, **1993**). H-Atome auf berechneten Positionen isotrop verfeinert mit zwei globalen Temperaturfaktoren, einer für die H-Atome des Moleküls, der andere für die H-Atome der berücksichtigten Lösungsmittelmoleküle. a) Kristallstruktur von **1-D**₃: $\text{C}_{43}\text{H}_{12}\text{Cl}_{21} \cdot 1/2 \text{C}_5\text{H}_{12}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 12.104(2)$, $b = 21.903(6)$, $c = 44.26(1) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 11733.9(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.509 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.007 \text{ mm}^{-1}$ (max./min. Transmission: 99.96%, 95.29%), Kristallabmessungen: $0.29 \times 0.17 \times 0.10 \text{ mm}^3$, 8666 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 46.88^\circ$), 622 Parameter. $R = 0.0890$ für 2442 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Max./min. Restelektronendichte 1.777 und $-0.498 \text{ e \AA}^{-3}$. b) Kristallstruktur von **1-C**₂: $\text{C}_{45}\text{H}_{12}\text{Cl}_{21} \cdot 1/2 \text{C}_7\text{H}_{16}$, triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 14.929(1)$, $b = 15.226(2)$, $c = 16.802(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 63.69(1)^\circ$, $\beta = 65.13(1)^\circ$, $\gamma = 64.20(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2957.2(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.511 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.002 \text{ mm}^{-1}$ (max./min. Transmission: 99.89%, 94.09%), Kristallabmessungen: $0.35 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$, 10776 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 49.94^\circ$), davon 10385 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0294$), 625 Parameter. $R = 0.0626$ für 5731 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Max./min. Restelektronendichte 1.079 und $-0.603 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100586“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu denen anderer Arbeiten, wo gezeigt wurde, daß große Abweichungen von der Planarität die bevorzugte Spineinstellung ändern, was wiederum im Widerspruch zu klassischen Topologieregeln ist. Siehe a) S. Fang, M. S. Lee, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6727; b) Z. Jingping, M. Baumgarten, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 269, 187.

Triphenylphosphonioacetylid: eine mit Isocyaniden isovalenzelektronische Spezies

Hans Jürgen Bestmann,* Wilhelm Frank, Claus Moll, Andreas Pohlschmidt, Timothy Clark und Andreas Göller

In memoriam Gerrit L'abbé

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit „nackten“ Kohlenstoffketten, die durch Donor- und Acceptorgruppen stabilisiert sind, wie **1–4**.^[1, 2] Donor-Acceptor-stabilisierte Koh-



lenstoffketten sind geradzahlig und haben Betain-Charakter (**1, 2**), während die bis-donorstabilisierten Verbindungen Ylide mit ungeradzahlig Kohlenstoffkette sind, die den Heterocumulenen-Yliden^[3] zuzurechnen sind (**3, 4**). Es stellte sich die Frage nach der Stabilität, der Struktur und der Reaktivität der Verbindung **5**, in der die C_2 -Einheit nur mit dem Donor Triphenylphosphan und nicht mit einem Acceptor verbunden ist. Diese Verbindung kann durch die Formeln **5a** und **5b/5b'** beschrieben werden, wobei man **5a** als Triphenylphosphonioacetylid ansehen kann, während **5b/5b'** als (Methylencarbenyliden)triphenylphosphoran aufzufassen wäre. **5** ist isovalenzelektronisch mit den Isocyaniden.

Wir haben eine Reihe von Berechnungen der Bindungslängen, -winkel und Ladungsverteilung von **5** durchgeführt: mit Hilfe der semiempirischen Programmpakete VAMP6.1^[4] und SPARTAN4.1.1^[5] unter Nutzung des PM3-Hamilton-Operators^[6] und mit ab-initio-Methoden^[7, 8] sowie der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[9] mit Gaussian94.^[10] Ab-initio- und DFT-Berechnungen nutzten als Methoden und Basissätze^[8] HF/6-31G(d),^[11] MP2/6-31G(d),^[12, 13] MP2/6-311+G(d,p) und Becke3LYP/6-311+G(d).^[9] Stationäre Punkte wurden auf dem jeweiligen Niveau durch Berechnung der Normalschwin-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. C. Moll, Dr. A. Pohlschmidt, Priv.-Doz. Dr. T. Clark, Dr. A. Göller Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-91054 Erlangen Telefax: Int. + 9131/856864 E-mail: bestmann@organik.uni-erlangen.de