

Phosphonioboratoacetylene, durch Donor- und Acceptor-moleküle stabilisiertes C₂

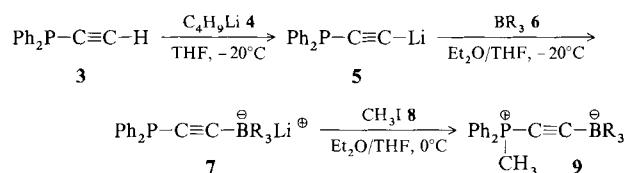
Von Hans Jürgen Bestmann*, Harald Behl und
Matthias Bremer

Professor Ernst Ruch zum 70. Geburtstag gewidmet

Rein formal kann man Hexaphenylcarbodiphosphoran 1^[1] als einen „Komplex“ aus zwei Donormolekülen und einem elektronisch angeregten Kohlenstoffatom auffassen^[2]. Solch eine formalistische Betrachtungsweise wirft die Frage auf, ob auch das C₂-Molekül^[3] durch Komplexierung



stabilisiert werden könnte. Dies sollte prinzipiell durch Koordination eines Donormoleküls an ein C-Atom und eines Acceptor-moleküls an das andere C-Atom möglich sein. Wir wählten für unsere Untersuchungen als Donor ein Phosphoran und als Acceptor ein Boran, wobei für ab-initio-Berechnungen 2 als einfachstes Beispiel dieser bisher unbekannten Moleküle mit Betainstruktur zugrunde gelegt wurde. Folgender Syntheseweg führte zu den Zielmolekülen 9 (Schema 1):



Schema 1. Synthese von 9. 6–9: a, R = Ph; b, R = CH₂Ph.

Ethyndiphenylphosphan 3^[4] wird mit Butyllithium 4 in das Lithiumacylylid 5 überführt, das mit Triphenylbor 6a oder Tribenzylbor 6b die ölichen at-Komplexe 7 ergibt. Setzt man die Verbindungen 7 mit Methyliodid 8 um, so erhält man 9a und 9b, die ersten Derivate von 2^[5], in Ausbeuten über alle Stufen von 64 bzw. 53%. Die recht beständigen Verbindungen lassen sich aus Acetonitril umkristallisieren. 9a: Fp = 201 °C (Zers.); 9b: Fp = 157 °C (Zers.).

Die IR-Spektren von 9a und 9b zeigen bei 2085 cm⁻¹ eine typische C≡C-Valenzschwingungsbande. Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen^[6] von C2 (9a: δ = 71.33; 9b: δ = 72.13) und die P-C2-Kopplungskonstanten (9a: ¹J_{PC} = 183.1 Hz; 9b: ¹J_{PC} = 184.6 Hz) ähneln den Werten für das P-gebundene C-Atom in 1-Alkinylphosphoniumsalzen^[7]. Durch die Kopplung mit dem β-ständigen P-Atom und mit dem α-ständigen B-Atom sowie wegen dessen kurzer Relaxationszeit ist das Signal für C1 nicht zu erkennen (Tieftemperaturmessungen sind wegen der geringen Löslichkeit von 9 nicht möglich). Das ³¹P-NMR-Signal^[6] liegt in C₅D₅N mit δ = -3.63 für 9a und -5.76 für 9b nahe dem Bereich, der für 1-Alkinylphosphoniumverbindungen zu erwarten ist^[7]. Die Lage des ¹¹B-NMR-Signals^[6] im gleichen Lösungsmittel zeigt bei 9a mit δ = -11.13 und bei 9b mit δ = -14.94 das Vorliegen eines vierbindigen Boratoms an.

In Abbildung 1 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse für 9a angegeben^[8]. Der C1-C2-Abstand von 121.6(5) pm entspricht einer C-C-Dreifachbindung. Der Abstand B1-C1 beträgt 159.3(5) pm und der zwischen P1 und C2 169.9(4) pm. Das Moleköl ist nicht linear, der Winkel

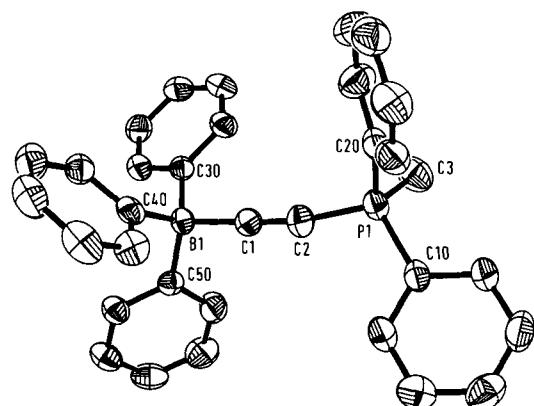


Abb. 1. Struktur von 9a im Kristall (ORTEP).

P1-C2-C1 beträgt 168.9(4)°, der Winkel B1-C1-C2 178.7(4)° und der Diederwinkel B1-C1-C2-P1 11.2°.

Eine ab-initio-Berechnung für 2 mit dem 3-21G-Basisatz^[9] ergibt als Bindungslängen C1-C2 121.2, B1-C1 159.4 und P1-C2 169.4 pm, d.h. eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell für 9a gefundenen Werten. Allerdings ergibt die Berechnung ein lineares 2. Dies könnte darauf hinweisen, daß die Winkelung von 9a ein Kristallpackungseffekt ist^[10].

Das Kalottenmodell (Abb. 2), das die Raumerfüllung von 9a wiedergibt, zeigt, daß die C-C-Dreifachbindung durch die voluminösen Reste an Phosphor (rot) und Bor (gelb) äußerst stark abgeschirmt ist. Tatsächlich reagierten 9a und 9b mit 1,3-Dipolen wie Diazomethan, Diazoessigester oder Phenylazid auch bei längerer Reaktionszeit nicht.

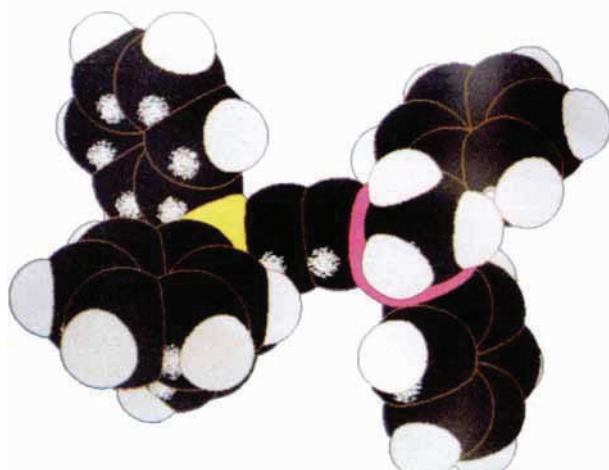
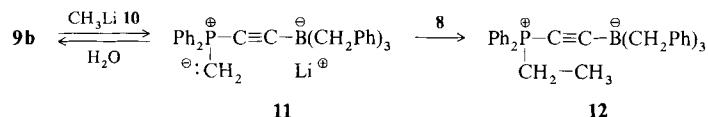


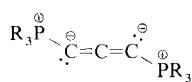
Abb. 2. Kalottenmodell von 9a nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse [8].

Dagegen, wie Abbildung 2 ebenfalls erkennen läßt, sollte es leicht möglich sein, mit Methylolithium 10 ein Proton der P-CH₃-Gruppe von 9 zu abstrahieren. Das so aus 9b gebildete Phosphonium-Ylid 11, das gleichzeitig ein at-Komplex ist (³¹P-NMR^[6] (C₆D₆): δ = 6.76), geht beim Behandeln mit Wasser wieder in 9b über und reagiert mit Methyliodid 8 zu 12, das wie 9 Betainstruktur hat (Fp = 120 °C; NMR-Daten^[6] (C₅D₅N): ³¹P: δ = 3.67; ¹¹B: δ = -15.00; ¹³C: δ(C2) = 70.1 (¹J_{PC} = 182 Hz); ¹H: δ = 1.12 (dt, CH₃-CH₂, ³J_{PH} = 21.61, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 2.86 (dq, CH₃-CH₂, ²J_{PH} = 12.21, ³J_{HH} = 7.3 Hz).

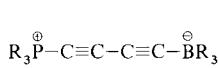


[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. H. Behl, Dr. M. Bremer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Die erfolgreiche Synthese von **9** legt die Frage nahe, ob man auch das C₃-Molekül „stabilisieren“ könnte. Dies sollte analog zur Stabilisierung eines C-Atoms in **1** wieder durch zwei Donormoleküle möglich sein (**13**). Entsprechend müßte



13



14

C₄ dann wieder wie C₂ durch ein Donor- und ein Acceptor-molekül stabilisiert werden (**14**). Mit Versuchen zur Synthese derartiger Systeme sind wir beschäftigt.

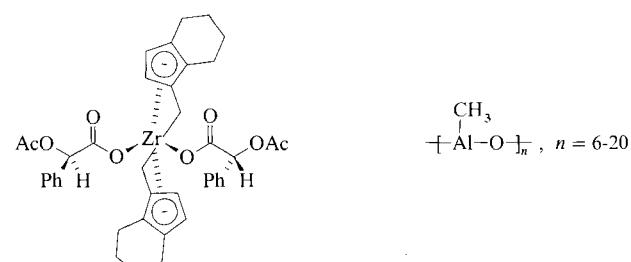
Eingegangen am 27. Februar,
ergänzte Fassung am 20. Juni 1989 [Z 3195]

CAS-Registry-Nummern:

2, 122068-87-5; 3, 6104-47-8; 5, 122068-86-4; 6a, 960-71-4; 6b, 1694-84-4;
7, R = Ph, 122068-88-6; 7, R = CH₂Ph, 122068-89-7; 9a, 122068-90-0; 9b,
122092-57-3; 11, 122068-91-1; 12, 122068-92-2; Phenylazid, 622-37-7; Diazomethan, 334-88-3; Diazoessigester, 623-73-4.

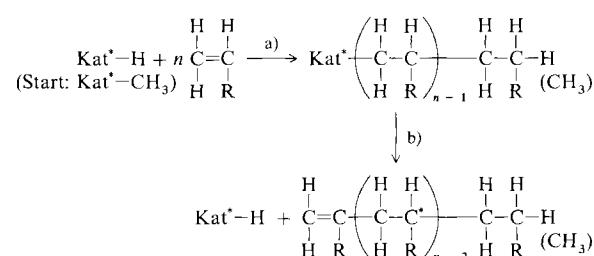
- [1] Übersicht: H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.
- [2] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* 47 (1973) 391; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 95* (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] Zur Elektronenstruktur von C₂ im Grundzustand vgl. G. Herzberg: *Atomic Spectra and Atomic Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, NJ, USA 1961, S. 344.
- [4] C. Charrier, W. Chodchiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1002.
- [5] Zu C₂-Einheiten vgl. R. Hoffmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1593.
- [6] NMR-Meßfrequenzen: ¹³C: 100.6; ¹H: 399.7; ³¹P: 161.8; ¹¹B: 128.2 MHz.
- [7] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1320.
- [8] 9a: bräunliche Quadrate; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 988.8(2)$, $b = 1378.6(4)$, $c = 1922.9(5)$ pm, $\beta = 100.3(2)$, $V = 2579 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.20$ g cm⁻³, $Z = 4$; gemessene Reflexe 9372, unabhängige Reflexe 7494, „beobachtete“ Reflexe 3865 ($F > 6\sigma(F)$); $R = 0.066$, $R_w = 0.081$; 318 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53823, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] 3-21G-Basisatz: J. S. Binkley, J. A. Pople, W. S. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939; M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *ibid.* 104 (1982) 2792.
- [10] Zu gewinkelten Mehrfachbindungssystemen vgl. T. A. Albright, P. Hoffmann, E. Rossi, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 343; G. Trinquier, J. P. Malrien, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5303.

Polymere herzustellen^[1-3]. Setzt man statt des Racemates eines der beiden Enantiomere der Übergangsmetallverbindung ein, sollten die gebildeten Polyolefine in Lösung praktisch keine optische Aktivität zeigen^[4]. Im Gegensatz dazu sind bei Oligomeren meßbare Drehwerte zu erwarten. So gelang es Pino et al., durch Hydrooligomerisation von Propen mit diesem Katalysatorsystem^[5, 6] optisch aktive Alkane zu synthetisieren. Präparativ interessanter sind die reaktiveren, optisch aktiven Alkene. Für deren Synthese durch asymmetrische Oligomerisation muß zur Molmassensteuerung statt der Hydrierung eine Methode angewendet werden, die unter Erhalt der terminalen Doppelbindung zu ähnlich geringen Oligomerisationsgraden führt. Dies gelingt durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration bei gleichzeitiger Verringerung der Monomerkonzentration, da dadurch die Kettenabbruchreaktion der Polymerisation relativ zur Kettenwachstumsreaktion schneller wird.



Schema 1. Strukturformeln von (S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(O-acetyl-(R)-mandelat) und Methylaluminoxan.

Mit (S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(O-acetyl-(R)-mandelat)^[7] und Methylaluminoxan^[8] (Schema 1) konnten so optisch aktive Propen- und 1-Buten-Oligomere hergestellt werden. Das Mandelat wurde verwendet, da es ähnlich aktiv wie das entsprechende Dichlorid und reiner als dieses zu erhalten ist. Im ersten Schritt wird ein Olefinmolekül in eine Übergangsmetall-Methyl-Bindung, die durch Methylierung mit Methylaluminoxan gebildet worden ist, inseriert (Schema 2). Daran schließt sich durch weitere Insertion das Kettenwachstum an. Durch β-Wasserstoff-Übertragung auf das Übergangsmetallatom oder ein komplexgebundenes Olefin kommt es zum Kettenabbruch, bei dem neben dem Oligomer die Hydrido- oder Alkylübergangsmetallverbindung entsteht, die neue Insertionsschritte ermöglicht. Pro Molekül Katalysator und Stunde werden bis zu 100 Propen- oder 1-Buten-Moleküle inseriert.



Schema 2. Reaktionsschema für die Oligomerisation von Olefinen mit chiralen Zirconocen/Aluminoxan-Katalysatoren. a) Start- und Wachstumsreaktion. b) Kettenabbruch.

Gaschromatographisch (Abb. 1) ließen sich 1-Buten-Dimere bis -Heptamere nachweisen. Es handelt sich jeweils um Isomerengemische, die für die Trimere und die höheren Oligomere hauptsächlich aus Konfigurationsisomeren beste-

Asymmetrische Oligomerisation von Propen und 1-Buten mit einem Zirconocen/Aluminoxan-Katalysator**

Von Walter Kaminsky*, Aurelia Ahlers und Nico Möller-Lindenholz

Professor Hansjörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit chiralen Übergangsmetallverbindungen, z. B. (R,S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumchlorid, und Methylaluminoxan als Cokatalysator gelingt es, aus Propen und längerketigen α-Olefinen hochisotaktische

[*] Prof. Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. A. Ahlers, Dipl.-Chem. N. Möller-Lindenholz

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Bundesstraße 45, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Herrn Prof. Dr. H. H. Brinzingen (Konstanz) wird für die Hilfe bei der Synthese der optisch aktiven Zirconocene gedankt.