

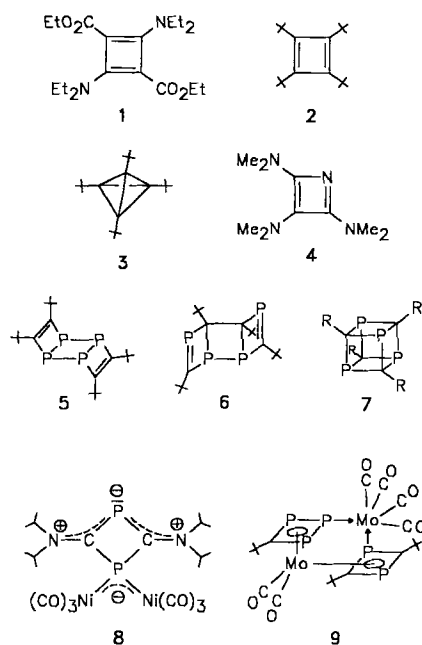
Phosphorchemie weiter im Aufwind: ylidische Vierringsysteme mit vier π -Elektronen

Lothar Weber*

Die Synthese stabiler Vierringverbindungen mit vier π -Elektronen (A–E) bleibt auch nach der Lösung des Cyclobutadien-Problems eine Herausforderung für Chemiker^[1]. So wurde im Jahre 1968 über das erste freie Cyclobutadien (**1**) berichtet, dessen Existenzfähigkeit dem Push-pull-Effekt jeweils zweier Ethoxycarbonyl- und Diethylaminosubstituenten zugeschrieben wurde^[2]. Als besonderes Highlight in der Cyclobutadien-Chemie muß Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **2** angesehen werden, das quantitativ aus der Thermolyse von Tetra-*tert*-butyl-tetrahedran **3** bei 130 °C hervorgeht und im Unterschied zu

stabilisierten Analogon $(t\text{BuC})_3\text{N}^{[3b]}$ geweckt; durch Rechnungen konnte der stabilisierende Effekt des Stickstoffatoms auf das Cycloadiensystem (Erniedrigung der negativen Resonanzenergie) vorausgesagt werden^[3c]. λ^3 -Phosphete **A** ($\text{X}=\text{P}$) sind bislang nur als η^4 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen wie $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^4\text{-}t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{P}\}]^{[4]}$ und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^4\text{-RPh}_2\text{C}_3\text{P}\}]$ [$\text{R} = t\text{Bu}, \text{NiPr}(\text{SiMe}_3)\}]^{[5]}$ bekannt. Freie Diphosphate **B** und **C** (jeweils $\text{X}=\text{P}$) sind extrem reaktive Verbindungen und stabilisieren sich durch Oligomerisierung zu Tricyclen wie **5**^[6, 7] und **6**^[6] oder zu den Tetraphosphacubanen **7** ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{CMe}_2\text{Et}, 1\text{-Adamantyl}\})^{[8]}$.

η^4 -Diphosphetliganden werden gewöhnlich durch Metall-unterstützte Dimerisierungen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen aufgebaut^[9]. In Verbindung **8** ist der 1,3-Diphosphabutadienligand $(i\text{Pr}_2\text{NCP})_2$ durch σ -Koordination an zwei $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Komplexfragmente stabilisiert^[10]. Bislang ist mit **9** nur ein $\eta^4:\eta^1$ -Triphosphetkomplex bekannt^[11]. Über stabile freie Ringe vom Typ **D** ist meines Wissens noch nicht berichtet worden. Von *cyclo*- P_4 , einem Isomeren des weißen Phosphors, sind lediglich Koordinationsverbindungen bekannt, wie $[\text{Ta}(1,3\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\{\eta^4\text{-P}_4\}]^{[12]}$ oder $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{CO})_5\text{WP}\}_4]^{[13, 14]}$.



Mono-, Di- und Tri-*tert*-butylcyclobutadien nicht dimerisiert. Die thermische Ringöffnung von **3** zu **2** ist photochemisch umkehrbar. Die Stabilität des Tetrahedrans wird mit dem Korsetteffekt der vier sperrigen Substituenten gedeutet, die in ihm maximalen Abstand voneinander haben^[1].

Das Interesse an Heterocyclobutadienen wurde durch die Synthese von Tris(dimethylamino)azet **4**^[3a] und dem kinetisch



A ($\text{X}=\text{CR}, \text{N}, \text{P}$)



B ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$)



C ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$)



D ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$)



E ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$)



F ($\text{X}=\text{CR}, \text{N}, \text{P}$)



G ($\text{X}=\text{N}$)



H ($\text{X}=\text{CR}, \text{N}, \text{P}$)



I ($\text{X}=\text{CR}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$)



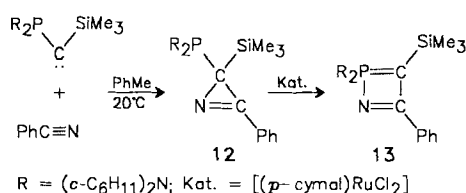
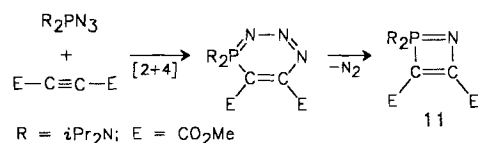
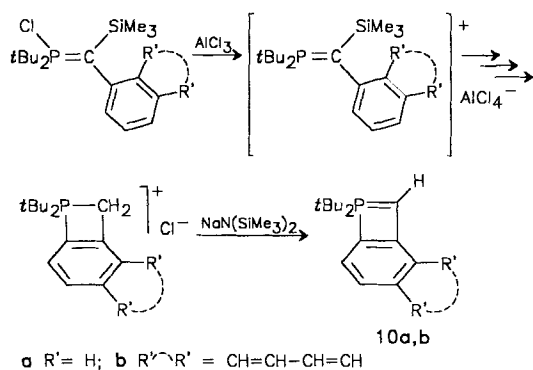
J ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$)

[*] Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/1066146

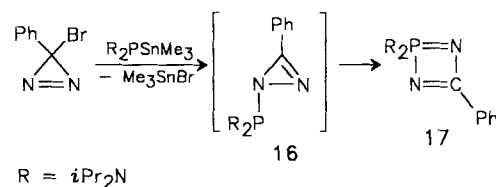
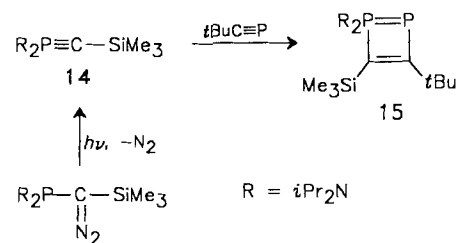
Ein wesentlicher Grund für die Instabilität von Cyclobutadien, Azeten und Phospheten ist neben der Ringspannung ihre negative Resonanzenergie (Antiaromatizität). Wie wir heute wissen, unterdrückt schon der Austausch einer CH- gegen eine R_2P -Gruppe die Konjugation der vier π -Elektronen so wirkungsvoll, daß wesentlich stabilere Verbindungen vom Typ **F** erhältlich sind. Auch zwei Stickstoffatome in den α -Positionen des λ^5 -Phosphors können im Vierring vorliegen (Typ **G**).

Während monocyclische λ^5 -Phosphete bislang nur als Intermediate, z. B. bei der Umsetzung des Phosphaalkens $(iPr_2N)_2P(Cl)=C(H)SiMe_3$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, postuliert wurden, ließen sich die Benzo- und Naphtho- λ^5 -phosphete **10a, b** aus *P*-Chlorphosphor-Yliden und $AlCl_3$ herstellen^[15].

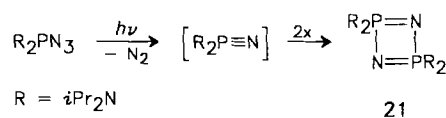
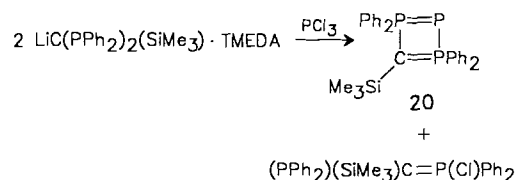
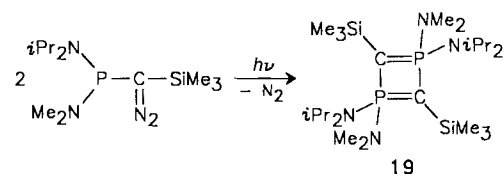
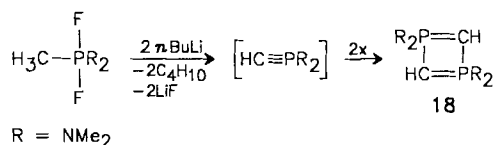
1,2 λ^5 -Azaphosphete **F** ($X=N$) sind auf zwei Wegen zugänglich. Die [2+4]-Cycloaddition von Azidobis(diisopropylamino)-phosphan mit Acetylendicarbonsäuredimethylester liefert ein 1,2,3,4 λ^5 -Triazaphosphinin, das in siedendem Toluol unter Ringverengung zu **11** reagiert^[16].



In Gegenwart katalytischer Mengen an $PdCl_2$ vollzieht sich dieser Prozeß schon bei Raumtemperatur^[16c]. Die Ringerweiterung des 2*H*-Azirins **12** zu **13** wird dagegen von $[(p\text{-cymol})RuCl_2]$ katalysiert^[17]. Das Spektrum an viergliedrigen Heterocyclen mit vier π -Elektronen wird durch das 1 λ^5 ,2 λ^3 -Diphosphet **15** weiter bereichert. Die Verbindung entsteht als gelbes Öl bei der Codimerisierung von $tBuC\equiv P$ mit dem photochemisch erzeugten λ^5 -Phosphaalkin (Phosphinocarben) **14**^[18]. Das kristalline, farblose 1,3,2 λ^5 -Diazaphosphet **17** bildet sich bei der Reaktion von Bromphenyldiazirin mit $(iPr_2N)_2PSnMe_3$ via Ringerweiterung des intermediären *N*-Phosphinodiazirins **16**^[19].



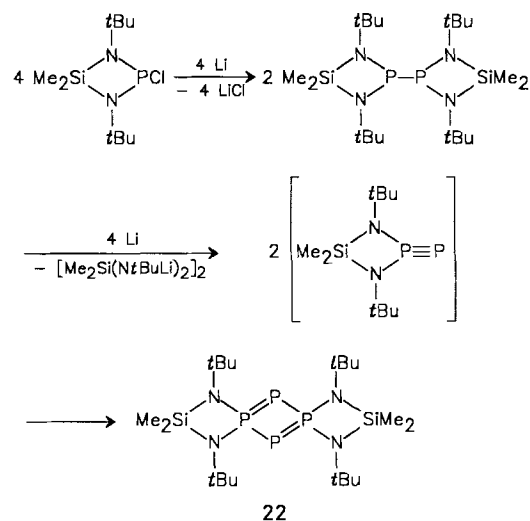
Diphosphete mit zwei λ^5 -Phosphorzentren sind prinzipiell als 1 λ^5 ,2 λ^5 - und 1 λ^5 ,3 λ^5 -Isomere (**H** bzw. **I**) denkbar, allerdings sind nur Derivate des Typs **I** beschrieben. 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphosphete (Typ **I**, $X=CR$) gehören zu den am längsten bekannten Vier-ringverbindungen mit vier π -Elektronen. So wird bei der Umsetzung von $CH_3PF_2(NMe_2)_2$ mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium Verbindung **18** erhalten^[20a]. Auch C-substituierte Diphosphete sind auf diesem Wege zugänglich^[20b]. Hier vermutete man reaktive λ^5 -Phosphaalkine als Intermediate. Später wurden λ^5 -Phosphaalkine durch die Thermolyse oder Photolyse von Phosphinodiazalkanen hergestellt und bei genügender kinetischer Stabilisierung durch raumerfüllende Substituenten am $P\equiv C$ -Gerüst auch in Substanz isoliert. Ungenügend abgeschirmte λ^5 -Phosphaalkine dimerisieren dagegen zu 1 λ^5 ,3 λ^5 -



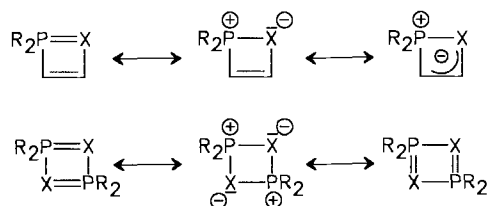
Diphospheten wie **19**^[21]. Bei der photochemischen Synthese von 1,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-Azatriphosphininen aus Phosphinodiazomethanen R₂PC(N₂)SiMe₃ wurden reaktive 1,2λ⁵,4λ⁵-Azadiphosphate (Typ **I**, X=N) als Intermediate postuliert und ihre Bildung auf die [2+2]-Cycloaddition von labilen λ⁵-Phosphaalkinen R₂P≡CSiMe₃ mit Nitrilo-λ⁵-phosphanen R₂P≡N zurückgeführt^[21b].

Durch Reaktion von PCl₃ mit Li[C(PPh₂)₂(SiMe₃)] wurde das erste Triphosphet **20** (Typ **I**, X=P) neben dem Ylid Ph₂P(Cl)=C(PPh₂)(SiMe₃) in Form farbloser Kristalle erhalten^[22]. Mit AsCl₃ anstelle von PCl₃ bildet sich das zu **20** analoge 1,2λ⁵,4λ⁵-Diphosphaarset^[22]. Eine alternative Synthese von **20** basiert auf der Behandlung von Lithiumdiphosphinomethanid mit weißem Phosphor^[22]. Der Ablauf der Reaktion mit PCl₃ als Reagens wird empfindlich von der Art der Substituenten und der Lösungsmittel gesteuert. So konnten bei der Umsetzung von Li[C(PMe₂)₂(SiMe₃)] mit PCl₃^[23] oder AsCl₃^[24] bislang keine Triphosphete erhalten werden.

Einige wenige 1,3,2λ⁵,4λ⁵-Diazadiphosphate **21** (Cyclodiphosphazene) vom Typ **J** (X=N) entstehen als Dimere von Nitrilo-λ⁵-phosphanen bei der Photolyse oder Thermolyse geeignet substituierter Azidophosphane^[25]. Zur Reihe der 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphete und 1,3,2λ⁵,4λ⁵-Diazadiphosphate gehört auch das erste 1λ⁵,3λ⁵,2λ³,4λ³-Tetraphosphet (Typ **J**, X=P), das als zentrale Baueinheit in der Dispiroverbindung **22** auftritt. Verbindung **22** entsteht bei der Reduktion des entsprechenden Bis(amino)chlorphosphans mit Lithium^[26].



Basierend auf Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen und theoretischen Berechnungen sind die Bindungsverhältnisse in den planaren Vierringen **F–J** als zwitterionisch (ylidisch) zu beschreiben, wobei die P-X-Bindungslängen zwischen denen



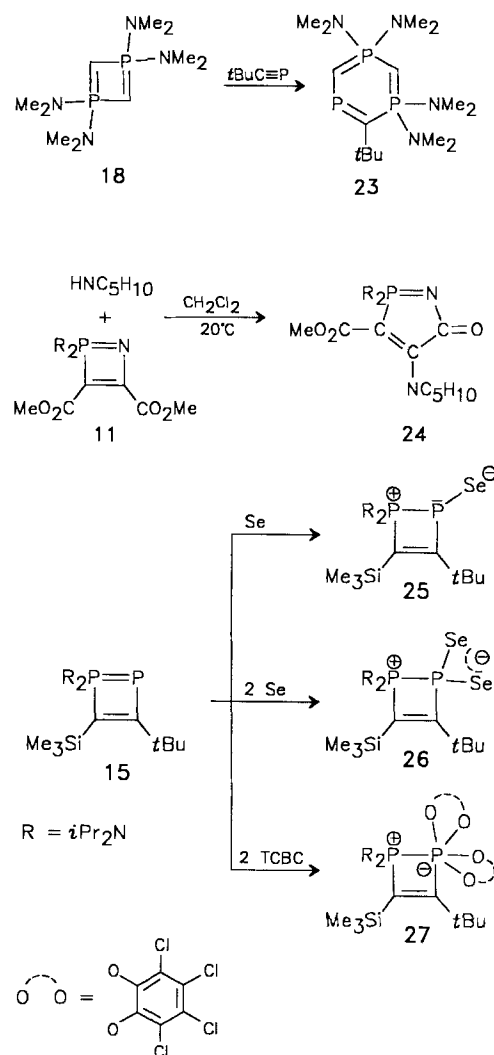
X = CR', N, P

Schema 1. Bindungsverhältnisse in den planaren Vierringen des Typs **F–J**.

von Einfach- und Doppelbindungen liegen (Schema 1). Der Vergleich mit Phosphor-Yliden, Phosphorazenen^[27] Phosphindenphosphoranen^[28] oder Triphosphenium-Verbindungen^[29] ist naheliegend.

Besonders interessant und wegweisend ist die Chemie der hier diskutierten Vierringverbindungen. Dabei sind unter anderem Ringerweiterungsreaktionen, oxidative Additionen unter Erhaltung des Ringerüsts, Substitutionsprozesse wie auch die Komplexbildung erwähnenswert. Dieses Synthesepotential soll an einigen wenigen Beispielen illustriert werden. Das 1λ⁵,3λ⁵,5λ³-Triphosphabenzol-Derivat **23** entsteht als einziges Produkt bei der Umsetzung des Diphosphets **18** mit *t*BuC≡P^[30].

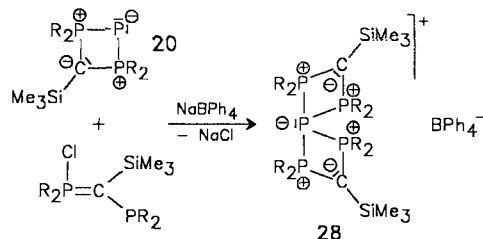
Das 1,2λ²-Azaphosphet **11** wird bei der Umsetzung mit Piperidin bei Raumtemperatur rasch in den fünfgliedrigen Heterocyclen **24** überführt^[16c]. Selen (ein oder zwei Äquivalente) oder auch Tetrachlor-*o*-benzochinon (TCBC; zwei Äquivalente) reagieren mit dem zweifachkoordinierten Phosphoratom des 1λ⁵,2λ³-Diphosphets **15** unter Erhaltung der P-P-Bindung zu den Heterocyclen **25–27**^[31].



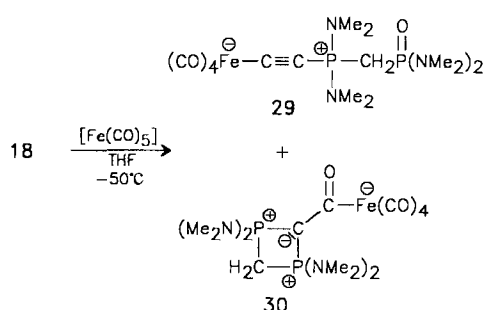
Besonders interessant ist die Umsetzung des Triphosphets **20** mit Ph₂P(Cl)=C(PPh₂)(SiMe₃), wobei unter Chlorid-Abspaltung das 10e-Kation **28** mit der bislang unbekannten pseudo-trigonal-bipyramidalen PP₄-Struktur entsteht^[22]. Das Kation von

28 gehört zur Reihe isoelektronischer Element(II)-Verbindungen $E[C(PR_2)_2(SiMe_3)]_2$ ($E=Si, Ge, Sn, Pb$)^[32].

Ungewöhnlich ist auch die Koordinationschemie der hier diskutierten Verbindungen. Stellvertretend soll die Reaktion des Diphosphets **18** mit $[Fe(CO)_5]$ zum Phosphoniumacetylid-Komplex **29** und Acyl-Ylid-Komplex **30** erwähnt werden^[33].



R = Ph



Parallel zur Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen hat sich die Chemie kleiner, ungesättigter Phosphorheterocyclen entwickelt. Während Vierringe mit λ^3, σ^2 -Phosphorzentren als antiaromatische Verbindungen spontan oligomerisieren und günstigstenfalls als Liganden in Übergangsmetallkomplexen stabil sind, sind doppelt ungesättigte Vierringe mit λ^5, σ^4 -Phosphor als nicht antiaromatische, zwitterionische Verbindungen isolierbar. Wegen ihrer chemischen Reaktivität sind sie Schlüsselverbindungen auf dem Weg zu einer Vielzahl neuartiger Hetero- wie auch Polycyclen mit ungewöhnlichen Bindungssituationen. Neben der Chemie der hier diskutierten Vierringverbindungen ist auch die fünfgliedriger Phosphorheterocyclen für Überraschungen gut (vgl. die Synthese eines neuartigen, aromatischen 1,2,3,4-Diazadiphosphols aus $Li[CH(SiMe_3)N_2]$ und weißem Phosphor^[34]).

Stichworte: Heterocyclen · Phosphorverbindungen

- [1] Übersichtsartikel: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 309–332.
- [2] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 804–806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 824–829.
- [3] a) G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 918–920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 847–849; b) U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *ibid.* **1986**, 98, 835–836 bzw. **1986**, 25, 842–843; c) M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *Theor. Chim. Acta* **1970**, 17, 235–238.

- [4] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C35–C38.
- [5] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langshäuser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 316–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 310–312.
- [6] B. Geissler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 485–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 484–487.
- [7] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1261–1265.
- [8] T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 761–762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 758–759.
- [9] Neuere Übersichtsartikel: J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 201–258; P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111.
- [10] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 94–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 95–96.
- [11] J. Haas, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1988**; zitiert in J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**, S. 13.
- [12] O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 827–835.
- [13] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1023–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 969–971.
- [14] M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, 10, 3983–3991.
- [15] U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, M. Sanchez, R. Réau, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 68–74.
- [16] a) J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7880–7881; b) K. Bieger, J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *ibid.* **1994**, 116, 8087–8094; c) K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *ibid.* **1996**, 118, 1038–1044.
- [17] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1358–1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1246–1248.
- [18] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträßer, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785–10786.
- [19] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2159–2160.
- [20] a) J. Stava, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1258–1263; b) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 29, 23–29.
- [21] a) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1486–1488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1429–1431; b) G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 323–355, siehe dort auch persönliche Mitteilung von M. Regitz.
- [22] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2242–2244.
- [23] H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 628–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 557–560.
- [24] H. H. Karsch, A. Schier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2703–2704.
- [25] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088–6089; b) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *ibid.* **1985**, 107, 3945.
- [26] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1512–1514.
- [27] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, Chichester, **1993**.
- [28] F. Zurmühlen, M. Regitz, *New J. Chem.* **1989**, 13, 335–340.
- [29] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 226–227.
- [30] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1018–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 226–227.
- [31] M. Sanchez, R. Réau, F. Dahan, M. Regitz, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2386–2388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2228–2230.
- [32] a) E = Si: H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 297–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 295–296; b) E = Ge: H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 153–161; c) E = Sn: H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 404–406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 402–404; d) E = Pb: A. L. Balch, D. E. Oram, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1906–1912.
- [33] F. Rosche, G. Heckmann, E. Fluck, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 974–980.
- [34] C. Charrier, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2282–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2133–2134.