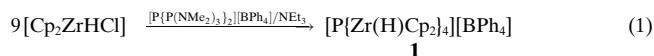


„Regelverstoß!“: ein planares Phosphoniumion

Douglas W. Stephan*

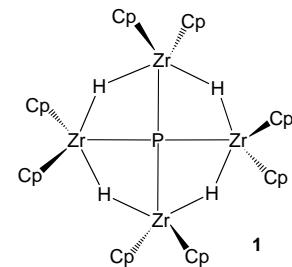
Vor 125 Jahren postulierten van't Hoff und Le Bel die tetraedrische Koordination von Kohlenstoffatomen.^[1–3] Dieses, aus Untersuchungen physikalischer Modelle hervorgegangene Postulat, zielte zunächst darauf ab, das Vorhandensein optischer und anderer Isomere zu erklären. Trotz der zur damaligen Zeit heftigen Kritik an diesem Konzept, führte die Vorstellung dreidimensional angeordneter Atome in Molekülen bald zu Untersuchungen, die die Grundlagen der sich entwickelnden Stereochemie und der Konformationsanalyse bildeten. Die nachfolgenden Entwicklungen der Lewis-Bindungsmodelle und der klassischen Molekülorbitaltheorie lieferten die theoretischen Grundlagen für das van't-Hoff-Le-Bel-Postulat. Im Lauf des folgenden Jahrhunderts wurde diese grundlegende, 1874 formulierte Sichtweise als eines der Leitprinzipien der Chemie anerkannt und in der Organischen und Hauptgruppenchemie verbreitet angewendet. Allerdings sollte quantenchemischen Berechnungen in den siebziger Jahren dieses Jahrhunderts zufolge die Synthese von planaren Methan- und Silanderivaten oder deren isoelektronischen quartären Ammonium- bzw. Phosphoniumanaloga unter Verwendung sperriger organischer und metallorganischer Substituenten möglich sein. Diese Vorhersagen widersprachen zwar den damaligen Überzeugungen, waren aber gleichsam ein Fehdehandschuh für die Synthetiker. Jetzt, fast 30 Jahre später, konnten Driess und Mitarbeiter das erste planar vierfach substituierte Phosphoniumsalz herstellen und charakterisieren.^[4]

Die Reaktion des Schwartz-Reagens $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ mit dem Triphosphoniumsalz $[\text{P}(\text{P}(\text{NMe}_2)_3)_2][\text{BPh}_4]$ im Verhältnis 9:1 in Gegenwart einer Base führt zur Bildung des grünen, kristallinen Produkts $[\text{P}(\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2)_4][\text{BPh}_4]$ **1** in 11% Ausbeute [Gl. (1)].



Eine Kristallstrukturanalyse von **1** ergab, dass die Formulierung als Phosphoniumsalz richtig ist. Weiterhin wurde die

nahezu ideale quadratisch-planare Koordination des zentralen Phosphoratoms belegt, wobei die Zr-P-Zr-Winkel Werte von nahezu 90° aufweisen. Hydridzentren verbrücken benachbarte Zirconiumatome, so dass ein nahezu planarer achtgliedriger Ring entsteht, der das zentrale Phosphoratom einschließt.

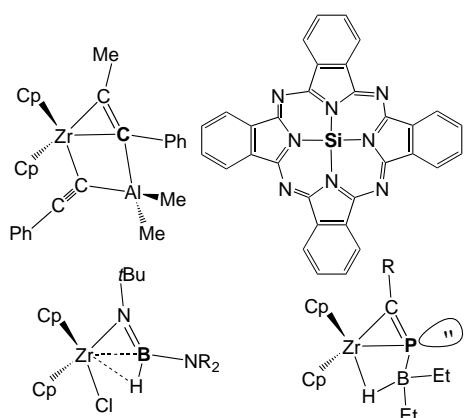


1 ist ein unerwartetes Beispiel für ein quadratisch-planares Phosphoniumsalz. Die als Substituenten in **1** verwendeten stark elektropositiven Metallzentren weisen vermutlich die zur Delokalisierung der π -Elektronen am Phosphoratom nötigen π -Acceptoreigenschaften auf. Zirconium-Phosphor- π -Bindungen sind bekannt dafür, dass sie ungewöhnliche Geometrien stabilisieren. So ist etwa das Phosphorzentrum im Phosphidkomplex $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-P})(\text{ClZrCp}_2)]$ trigonal umgeben.^[5] Allerdings ist die Verbindung **1** die erste, in der derartige Zr-P-Wechselwirkungen zur Stabilisierung einer „Anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration verwendet wurden. Die Ergebnisse von Ab-Initio-Rechnungen stützen die Ansicht, dass es eher elektronische denn sterische Einflüsse der Hilfsliganden sind, die die planare Umgebung des Phosphoratoms in **1** favorisieren.

Schmidbaur et al. haben zuvor bereits die verwandten perimetallierten Verbindungen $[\text{N}(\text{Au}(\text{PPh}_3)_4)]^+$ und $[\text{As}(\text{Au}(\text{PPh}_3)_4)]^+$ beschrieben.^[6] Allerdings weisen diese Verbindungen keine „Anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration auf, sondern klassische tetraedrische bzw. quadratisch-pyramidal Anordnungen. Dies kann den schlechteren π -Acceptoreigenschaften der Gold-haltigen Fragmente und der Bevorzugung von $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkungen zugeschrieben werden. Die sonst analoge Phosphorverbindung ist nicht bekannt, Rechnungen zufolge sollte allerdings auch diese eine quadratisch-pyramidale Struktur aufweisen.^[7]

Weitere Verbindungen mit „Anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration haben in neuerer Zeit Aufmerksamkeit erregt (Schema 1). Erker und Röttger haben kürzlich eine Übersicht über derartige Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung von Verbindungen mit planar vierfach koordinierten Kohlenstoffzentren gegeben.^[8] Bei einigen dieser Verbindungen werden die Geometrien an den Kohlenstoffzentren ebenfalls durch elektropositive Metallzentren (z. B. Ti, Zr,

[*] Prof. D. W. Stephan
School of Physical Sciences
College of Engineering and Science, Chemistry and Biochemistry
University of Windsor
Windsor, ON, N9B 3P4 (Kanada)
Fax: (+1) 519-973-7098
E-mail: stephan@uwindsor.ca



Schema 1. Ausgewählte Beispiele von Verbindungen mit Atomen in „Anti-van’t Hoff-Le Bel“-Konfiguration.

Al) stabilisiert. Beispiele für Heteroatom-, „Anti-van’t Hoff-Le Bel“-Verbindungen sind seltener. Es gibt mehrere Verbindungen mit planar vierfach koordinierten Borzentren, und in Kristallen einer Phthalocyaninverbindung konnten planar koordinierte Siliciumzentren mit einer Besetzung von 17% nachgewiesen werden.^[8] Mehrere Verbindungen wurden beschrieben, in denen vier Metallatome eine planare Koordinationssphäre um ein Sauerstoffzentrum bilden, allerdings sind keine derartigen Stickstoff- und Phosphoranaloga bekannt.^[8] Sieht man allerdings ein freies Elektronenpaar als vierten Substituenten an, kann der von Binger et al. beschriebene Phosphaalkinkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{RCP})(\text{HBEt}_2)]^{[9]}$ als Verbindung betrachtet werden, in der ein Phosphoratom in einer „Anti-van’t Hoff-Le Bel“-Konfiguration vorliegt.

Die von Driess et al. bei der Isolierung von **1** verwendete Strategie könnte durchaus weitreichende Konsequenzen haben. Rechnungen zufolge sollten analoge „Anti-van’t Hoff-Le Bel“-Strukturen auch für SiR_4 und $[\text{AlR}_4]^-$ ($\text{R} =$

$\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}_2$) zugänglich sein. Bei ER_4 ($\text{E} = \text{B}^-$, C und N^+) sollten, wie entsprechende Rechnungen ergaben, verzerrte tetraedrische Geometrien vorliegen. Allerdings könnte mit anderen elektropositiven metallorganischen Fragmenten, die die nötige π -Delokalisierung ermöglichen, eine Vielzahl von Verbindungen in „Anti-van’t Hoff-Le Bel“-Konfiguration zugänglich werden. Während die Synthese anderer Verbindungen mit derartig ungewöhnlichen Strukturen eine Herausforderung bleibt, ergeben sich aus diesem Durchbruch neue und wichtige grundlegende Fragen hinsichtlich des Einflusses der verzerrten Geometrien auf die Reaktivitäten und Reaktionsmechanismen. Die Entdeckung dieser Verbindungen mit planar vierfach koordinierten Zentren widerlegt nicht die 125 Jahre alten Postulate von van’t Hoff und Le Bel, sondern zeigt lediglich, dass es „Ausnahmen von der Regel“ gibt, was unser Verständnis von Molekülstrukturen erweitert. Diese Anstrengungen verdeutlichen – und das ist vielleicht noch wichtiger –, dass sogar altbewährte Dogmen einer wissenschaftlichen Disziplin in Frage gestellt werden müssen, um die Grundlagen derselben besser verstehen zu können.

- [1] J. H. van’t Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445.
- [2] J. A. Le-Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [3] M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **1999**, 77, 28.
- [4] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3677.
- [5] J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, 12, 1918.
- [6] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Reide, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141.
- [7] J. Li, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630.
- [8] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 812.
- [9] P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, J. Kuhnigk, R. Goddard, G. Erker, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 197.