

Scheme 1. Synthese der tropp-Derivate **2** und **3** sowie des Dibenzophosphasemibullvalens **4**.

silyl)phosphanyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (tropp^{SiMe₃}, **2**)^[9] her und überführten es in das sehr luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliche unsymmetrische tropp^{(Cl)SiMe₃}-Derivat **3**. Die Ausbeuten an **2** und **3** sind nahezu quantitativ. Kontrollierte Thermolyse von **3** bei 90°C führt quantitativ zu einem Produkt, das eine ³¹P-NMR-spektroskopische Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -21.6$ ppm hat. Der Mechanismus dieser Reaktion bleibt ungeklärt: Das Phosphiniden trop-P, das als plausibles Intermediat angenommen wurde, konnte nicht nachgewiesen werden.

4 kann als farbloser, luftempfindlicher Feststoff isoliert werden, bei Lagerung zersetzt es sich jedoch zu einem unlöslichen wachsartigen Material. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigen die symmetrische Struktur von **4**. Wegen der sehr ungewöhnlichen ³¹P-NMR-Resonanz zweifelten wir jedoch, ob es sich bei **4** tatsächlich um ein Dibenzophosphasemibullvalen handelt. Phosphirane mit Alkyl- oder Arylsubstituenten am Phosphoratom zeigen gewöhnlich ³¹P-NMR-Signale bei wesentlich niedrigeren Frequenzen ($\delta = -150$ bis -250 ppm^[1]), während die Phosphoratom in Käfigverbindungen wie Phosphaprismanen **IV** ($\delta = -100$ bis -140 ppm) und Phosphabenzvalenen **V** ($\delta = -80$ bis -90 ppm) stärker entschirmt sind.^[10] In Abbildung 1 sind neben den entspre-

Heteroanalogon von Semibullvalen

Dibenzophosphasemibullvalen**

Jens Geier, Gilles Frison und Hansjörg Grützmacher*

Professor Horst Prinzbach

zum Geburtstag („70+“) gewidmet

Kleine Heterocyklen sind wegen ihrer oftmals ungewöhnlichen Eigenschaften Gegenstand anhaltenden Interesses.^[1] Für Syntheschemiker stellen sie immer noch eine Herausforderung dar. Dreigliedrige Ringe mit Phosphoratom sind weniger gespannt als ihre Kohlenwasserstoffanaloga,^[2] das prominenteste Beispiel hierfür ist sicherlich das P₄-Tetraeder.^[2c] Das bemerkenswert stabile polycyclische Phosphiran Babar-Phos^[3] (**I**, Schema 1) ist ein vielversprechender Ligand für homogenkatalytische Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen.^[3–5] Dies veranlasste uns, die Synthese eines Phosphoranalogons von Dibenzosemibullvalen (**II**, X = CH)^[6] zu versuchen. Stabile Derivate eines Dibenzoozasemibullvalens (**III**, X = N) sind bereits bekannt.^[7]

Für die Synthese des zu **III** analogen Dibenzophosphasemibullvalens **4** adaptierten wir eine Methode von Niecke et al. (Schema 1).^[8] Als Vorstufe stellten wir 5-Bis(trimethyl-

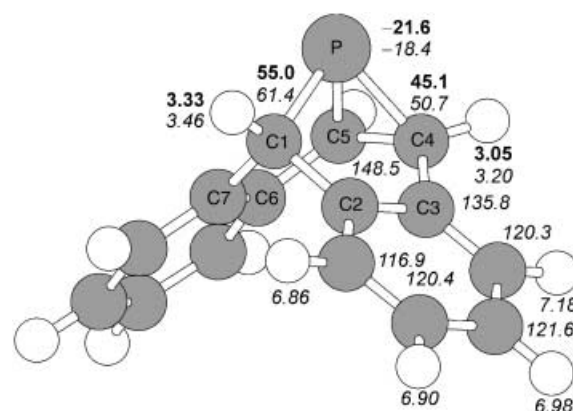


Abbildung 1. Berechnete Struktur von **4** und NMR-spektroskopische Verschiebungen (fett: experimentelle Daten, kursiv: berechnete Werte).

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Geier, Dr. G. Frison
Departement Chemie, HCI
ETH Zürich Hönggerberg
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1032
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

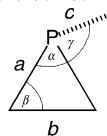
[†] Derzeitige Adresse:
Laboratoire des Mécanismes Réactionnels – DCMR
Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich unterstützt. Wir sind dem Swiss Center for Scientific Computing (CSCS/SCSC) und dem Competence Centre for Computational Chemistry (C4) der ETH Zürich dankbar für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

chenden Atomen der energieminierten Struktur^[11] von **4** auch die gemessenen und die auf GIAO-B3LYP/6-31 + G(d)//B3LYP6-31G(d)-Niveau^[12] berechneten ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Verschiebungen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 auf-

Tabelle 1: Bindungslängen und -winkel des PC₂-Dreirings in nicht komplexiertem **4** und im Ligand von **5**.



	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	$\Sigma^\circ(\text{P})$ [°]
4 ^[a]	1.890	1.527	1.934	47.7	66.2	86.2	220.1
5 ^[b]	1.83(1)	1.54(2)	1.88(1)	50.0(6)	65.0(7)	88.8(5)	227.6

[a] Berechnete Werte. [b] Experimentelle Durchschnittswerte der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

geführt. Die experimentellen NMR-Daten stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Der endgültige Strukturbeweis für **4** gelang durch Komplexierung mit [W(CO)₅(thf)]. [W(CO)₅-**4**] (**5**) konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (Abbildung 2),^[13] ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4** als Ligand in **5** sind in Tabelle 1 gegeben.

Wie in verwandten Babar-Phos-Komplexen verkürzen sich als Folge der Koordination des Phosphans die P-C-Bindungen *a* und *c*, während die basale C-C-Bindung *b* des PC₂-Rings länger wird.^[14] Die Summen der Bindungswinkel am Phosphoratom, $\Sigma^\circ(\text{P})$, sind in **4** und **5** um ca. 20° kleiner als in monocyclischen Phosphiranen^[1] oder Babar-Phos-Derivaten.^[14] Diese Werte sind die kleinsten, die bisher in PC₂-Heterocyclen gefunden wurden.

Bemerkenswerterweise ändert sich die ³¹P-NMR-spektroskopische Verschiebung als Folge der Komplexierung von

4 in **5** ($\delta(^{31}\text{P}) = -20.7$ ppm) nur marginal. In Babar-Phos dagegen beträgt die Änderung $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ bei Koordination mehr als 50 ppm. Die ¹⁸³W-³¹P-Kopplungskonstante ist ein empfindliches Maß für die elektronischen Eigenschaften von Phosphanliganden; in der Regel nimmt ¹J(P,W) mit der Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom zu.^[15] Die Kopplungskonstante in **5** liegt mit ¹J(P,W) = 238 Hz im Bereich gewöhnlicher Trialkyl- und Triarylphosphane und ist deutlich kleiner als diejenige von [W(CO)₅(Babar-Phos)]-Komplexen (¹J(P,W) > 285 Hz), die mit Werten für Triamino- bzw. Trialkoxyphosphan-W(CO)₅-Komplexe vergleichbar ist.^[16] Auch die nach der NBO-Methode auf B3LYP-6-31G(d)-Niveau berechnete Ladung am Phosphorzentrum (*q_P* = 0.75) deutet nicht darauf hin, dass in größerem Maße Elektronendichte vom Phosphoratom in **4** abgezogen wird. Die unerwartet entschirmte ³¹P-NMR-Resonanz im Phosphasemibullvalen **4** kann somit noch nicht befriedigend erklärt werden.^[17]

Die Ringspannung in **4** wurde durch Berechnung von Bindungsseparations-Reaktionen auf ca. 28 kJ mol⁻¹ abgeschätzt und liegt somit etwa 30 kJ mol⁻¹ unter derjenigen der Stammverbindung HPC₂H₄ (58 kJ mol⁻¹ in unseren Rechnungen, 51–55 kJ mol⁻¹ laut Lit. [2a]; Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Das polycyclische Gerüst in **4** verursacht keine besondere Spannung – im Gegenteil: Der PC₂-Cyclo in **4** ist mit dem Kohlenwasserstoff- π -System konjugiert, sodass die Spannungsenergie sogar wesentlich gesenkt wird. Die Zersetzlichkeit von **4** muss daher eine andere Ursache haben.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Inertbedingungen ausgeführt. Die Hintergrundinformationen enthalten zusätzliche spektroskopische Daten für **2–5**.

2: **1**^[18] (5.00 g, 22.1 mmol) in Toluol (100 mL) wurde mit Tris(trimethylsilyl)phosphan^[19] (13.82 g, 55.1 mmol, 2.5 Äquiv.) versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Es wurden 7.38 g (91 %) farblose, luftempfindliche Nadeln von **2** erhalten. ³¹P-NMR (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -146.6$ ppm (s).

3: **2** (500 mg, 1.4 mmol) wurde mit Hexachlorethan (355 mg, 1.5 mmol) in Toluol (15 mL) bei Raumtemperatur gerührt, bis das ³¹P-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung anzeigte (1–2 h). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Hochvakuum konnte spektroskopisch reines **3** als luft- und temperaturempfindliche farblose Verbindung erhalten werden, die sofort weiter zu **4** umgesetzt wurde. ³¹P-NMR (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 69.6$ ppm (s).

4: **3** wurde in 10 mL Toluol gelöst und solange auf 90 °C erhitzt, bis das ³¹P-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung anzeigte (1–2 h); längeres Erhitzen verursacht Zersetzung. **4** wurde als farblose, luftempfindliche Verbindung durch schnelles Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Hochvakuum isoliert. Das Produkt ist jedoch thermisch nicht beständig und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden zu einer unlöslichen, wachsartigen Substanz. ³¹P{¹H}-NMR (101.25 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -21.6$ ppm (quint, ²J(P,H-1) = 27.8 Hz, ²J(P,H-4) = ²J(P,H-5) = 13.9 Hz); ¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 3.05$ (d, 2H, H-4/5), 3.33 (d, 1H, H-1), 6.74–7.27 ppm (m, 8H, Ar-H).

5: Frisch hergestelltes **4** wurde mit einem Überschuss von [W(CO)₅(thf)]^[20] (1.5 Äquiv.) in THF (200 mL) 2 h bei Raumtempe-

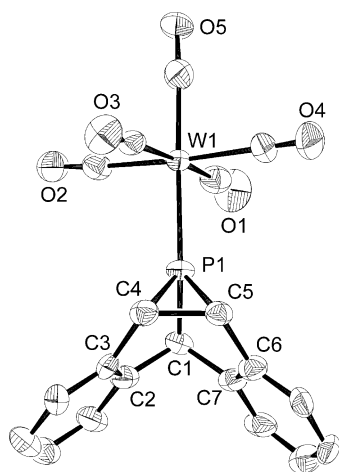


Abbildung 2: Struktur von **5** im Festkörper (Thermal ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit; nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist gezeigt; Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der W(CO)₅-Fragmente: W-P 2.462(3), W-C_{ax} 2.06(2), W-C_{ax} 1.98(2), C_{ax}-O 1.12(2), C_{ax}-O 1.15(2); P-W-C_{ax} 177.7(4).

ratur gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte quantitative Bildung von **5** an. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der braune Rückstand an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Nach einem Vorlauf mit *n*-Hexan wurde das Produkt mit Toluol eluiert. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Cyclopentan konnte **5** (184 mg, 24%) in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle isoliert werden. Schmp. 139°C (Zers.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -20.7$ ppm (d, $^1J(\text{P},\text{W}) = 238.3$, $^2J(\text{P},\text{H}-1) = 11.2$ Hz); ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.02$ (s, 2H, H-4/5), 4.02 (d, 1H, H-1), 6.71–7.02 ppm (m, 8H, Ar-H); ^{13}C -NMR (75.48 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.8$ (d, $^1J(\text{C}-4/5,\text{P}) = 12.1$ Hz, C-4/5), 59.3 (d, $^1J(\text{C}-1,\text{P}) = 14.7$ Hz, C-1), 122.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 7.1$ Hz), 127.0 und 127.1 (2 s, nahezu überlagert), 135.4 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 1.1$ Hz), 149.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 2.5$ Hz), 194.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.1$ Hz, $^1J(\text{C},\text{W}) = 125.3$ Hz, *cis*-CO), 198.7 ppm (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 32.4$ Hz, *trans*-CO); IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} = 2074$ s, 1996 m, 1954 w, 1889 vs, 1600 w, 1583 w, 1474 m, 1458 m, 1340 w, 1303 w, 1260 w, 934 w, 880 w, 789 m, 755 s, 588 s, 569 s, 562 s cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 546 (33) [M^+], 191 (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{11}^+$].

Eingegangen am 13. März 2003 [Z51388]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Cycloadditionen · Heterocyclen · Phosphor

- [1] a) Eine Diskussion gespannter Heterocyclen mit Hauptgruppenelementen: M. Driess, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828, zit. Lit.; b) Übersichten zu dreigliedrigen Phosphorheterocyclen: F. Mathey, M. Regitz in *Phosphorus Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Amsterdam, **2001**, S. 17–55; F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997; c) eine neuere Arbeit zur Spannungsenergie in dreigliedrigen Ringen: M. Alcamí, O. Mó, M. Yañez, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1072.
- [2] a) M. T. Nguyen, A. Dransfeld, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 103; b) M. T. Nguyen, E. Van Praet, L. G. Vanquickenborne, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1153; c) die niedrige Spannungsenergie von P_4 kann durch Non-Orbital-Hybridisierung (NOH) erklärt werden: W. W. Schoeller, V. Staemmler, P. Rademacher, E. Niecke, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4382.
- [3] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1623.
- [4] J. Liedtke, S. Loss, H. Grützmaier, *Tetrahedron* **2000**, 56, 143.
- [5] J. Liedtke, H. Rüegger, S. Loss, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2479.
- [6] a) G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 131; b) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2882; c) Derivate des Dibenzoisemibullvalens: M. Böshar, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1815.
- [7] M. J. Haire, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1310.
- [8] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1245.
- [9] Nomenklatur der (Tropylidenyl)phosphane (tropp): J. Thomaier, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Rüegger, A. Currao, H. Grützmaier, H. Hillebrecht, H. Pritzkow, *New J. Chem.* **1998**, 22, 947.
- [10] a) K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 85; b) M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 78–80.
- [11] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 98 (Revision A.9), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen.
- [12] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{PW}$, $M_r = 546.1$, farblos, irreguläre Kristalle, $0.40 \times 0.39 \times 0.37 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.644(3)$, $b = 11.448(2)$, $c = 24.129(5) \text{ Å}$, $V = 3731(1) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.945 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2080$, $\mu = 6.31 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden mit einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer in 300 Bildern – getrennt durch jeweils 1° in φ -Richtung – gesammelt: $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 293 \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 47.94^\circ$, $2\theta_{\text{min}} = 3.94^\circ$, Anzahl gesammelter (unabhängiger) Reflexe = 13 994 (5579), $R_{\text{int}} = 0.1042$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der vollen Matrix verfeinert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) (SHELXS-97, SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die in berechneten Lagen mit einem Reitermodell berücksichtigt wurden. 487 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0589$ für 3718 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR_2 = 0.1778$ für alle Daten, $\text{GooF} (F^2) = 1.072$, max./min. Restelektronendichte = $3.16 / -1.73 \text{ e Å}^{-3}$. CCDC-209240 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] K. Laporte, G. Frison, H. Grützmaier, A. C. Hillier, W. Sommer, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 2202.
- [15] Der Bereich ist bisher durch die Extremwerte für $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$ ($^1J(\text{W},\text{P}) = 142$) und PF_3 ($^1J(\text{W},\text{P}) = 485 \text{ Hz}$) definiert: a) E. O. Fischer, L. Knauss, R. I. Keiter, J. G. Verkade, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, C7; b) H. Schumann, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B* **1972**, 32, 768.
- [16] J. Liedtke, Dissertation, ETH Zürich, No. 13688, **2000**. Die CO-Streckschwingung der Symmetrierasse A_1 liegt für **5** bei $\tilde{\nu} = 2074 \text{ cm}^{-1}$, sehr ähnlich wie für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Babar-Phos})]$ -Komplexe ($\tilde{\nu} = 2074\text{--}2078 \text{ cm}^{-1}$) und andere $\text{W}(\text{CO})_5$ -Phosphiran-Komplexe. Die Frequenz dieser Schwingung ist generell nicht zur Abschätzung der elektronischen Eigenschaften von Phosphanen geeignet.
- [17] Es ist unwahrscheinlich, dass die Benzogruppen zur Entschir-mung beitragen: a) Eine Berechnung der ^{31}P -Verschiebung der Mutterverbindung Phosphasemibullvalen (PC_7H_7) ergibt eine noch stärker hochfrequenzverschobene Resonanz ($\delta = -14.6 \text{ ppm}$) und b) ein vergleichbarer Effekt wird für Babar-Phos-Derivate nicht beobachtet, die nur die übliche, nieder-frequente ^{31}P -NMR-Resonanz zeigen ($\delta = -140$ bis -230 ppm).
- [18] G. Berti, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 230.
- [19] H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: W. A. Herrmann, G. Brauer), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 58.
- [20] Synthese von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$: G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1855.