

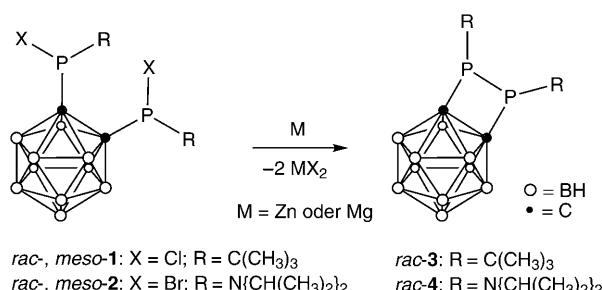
Carbaboran-substituierte 1,2-Diphosphetane**

Anika Kreienbrink, Menyhárt B. Sárosi, Evgeny G. Rys, Peter Lönnecke und
Evamarie Hey-Hawkins*

Gespannte Phosphorheterocyclen sind nicht nur wegen ihrer ungewöhnlichen Struktur und Reaktivität, sondern auch wegen ihrer Ligandeneigenschaften von großem Interesse.^[1] Doch die Synthese von viergliedrigen Phosphorheterocyclen mit einer endocyclischen P-P-Bindung bleibt eine Herausforderung. So sind 1,2-Diphosphetane nur über [2+2]-Cycloadditionen zugänglich. Eine Variante ist die Kopf-Kopf-Dimerisierung von geeigneten Phosphaalkenen.^[2] Seltener lassen sich 1,2-Diphosphetane durch Reaktion von übergangsmetallsubstituierten Diphosphenen mit elektronenarmen Alkenen herstellen.^[3] Oft können diese Verbindungen nur in niedriger Ausbeute oder geringer Reinheit isoliert werden. Häufig treten 1,2-Diphosphetane nur als Nebenprodukte auf, und die gezielte Synthese dieser Verbindungen war selten möglich.^[4] Aus diesem Grund konnte die Folgechemie dieser gespannten phosphorhaltigen Vierringe bisher kaum untersucht werden.

Inspiriert durch die einzigartigen elektronischen und strukturellen Eigenschaften von 1,2-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12)^[5] verwendeten wir Bis(halogenphosphanyl)-dicarba-*clos*-dodecaborane(12)^[6] als Ausgangsmaterialien für die Synthese der 1,2-Diphosphetane. Insbesondere nutzten wir 1,2-Bis(chlor-*tert*-butylphosphanyl)-1,2-dicarba-*clos*-dodecaboran(12) (**1**) und 1,2-Bis(brom-*N,N*-diisopropylaminophosphanyl)-1,2-dicarba-*clos*-dodecaboran(12) (**2**), die

durch die Reaktion von dilithiertem Carbaboran mit Dichlor-*tert*-butylphosphan bzw. Dibrom-*N,N*-diisopropylaminophosphan zugänglich sind.^[6a,b] Durch weitere Umsetzung des Diastereomerengemisches von **1** oder **2** mit Magnesium oder Zink entstand ausschließlich die *rac*-Form der 1,2-Diphosphetane **3** bzw. **4** (Schema 1). Die lange C-C-Bindung,



Schema 1. Synthese der 1,2-Diphosphetane **rac-3** und **rac-4**.

die Möglichkeit zur Elektronendelokalisierung und der elektronenziehende Effekt des Clusters tragen zur Stabilisierung der viergliedrigen Diphosphaheterocyclen bei.^[7] Die Verbindungen **rac-3** und **rac-4** sind weder oxidations- noch hydrolyseempfindlich und können in hohen Ausbeuten isoliert werden (98 bzw. 80 %).

In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wird ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 41.3 (**3**) oder 58.8 ppm (**4**) beobachtet. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen ein komplexes Kopplungsmuster für das ABX-Spinsystem der PCCP-Einheit bei 70.7 (**3**) oder 77.4 ppm (**4**).^[6b]

Röntgenkristallstrukturanalysen^[8] von **3** und **4** zeigen annähernd planare P₂C₂-Ringe im Vergleich zu [Fe(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂]-stabilisierten 1,2-Diphosphetanen, die von Weber et al. 1990 beschrieben wurden.^[4] Die *tert*-Butyl- oder Amidosubstituenten sind *trans*-ständig zueinander (Abbil-

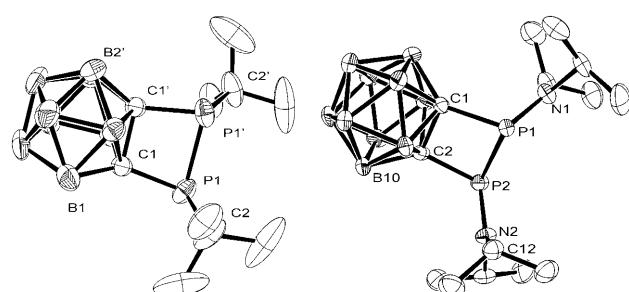


Abbildung 1. Molekülstrukturen der Carbaboran-substituierten 1,2-Diphosphetane **rac-3** (links) und **rac-4** (rechts).

[*] A. Kreienbrink, Dr. P. Lönnecke, Prof. Dr. E. Hey-Hawkins

Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)

Fax: (+49) 341-973-9319

E-Mail: hey@uni-leipzig.de

Homepage: <http://www.uni-leipzig.de/chemie/hh/>

M. B. Sárosi

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering
Babeş-Bolyai University

Arany János Str. 11, 400028 Cluj-Napoca (Rumänien)

Dr. E. G. Rys

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds

Russian Academy of Science

Vavilov Str. 28, 117813 Moskau (Russische Föderation)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Konrad-Adenauer-Stiftung (Stipendium für A.K.), durch das Programm POSDRU 6/1.5/S/3 ID 5216: „Doktoratsstudien: durch Wissenschaft für die Gesellschaft“ und CNCSIS-UEFISCSU Projektnummer PNII_ID_PCCE_129/2008 (M.B.S.), finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (436RUS17/35/06, E.G.R.), und durch die im Rahmen der Exzellenzinitiative geförderte Graduiertenschule *BuildMoNa* sowie die EU-COST Action CM0802 *PhoSciNet*. Wir danken Chemetall GmbH und BASF SE für die Bereitstellung von diversen Chemikalien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Beschreibung der Experimente) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100906> zu finden.

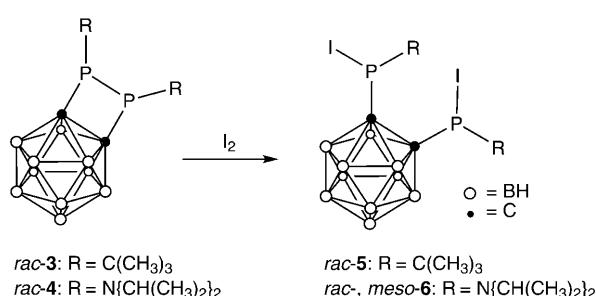
Tabelle 1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 1,2-Diphosphetane **rac-3** und **rac-4**.

	3 ^[a]	4
P-P	2.246(3)	2.263(1)
C _{Carb} -C _{Carb}	1.645(4)	1.631(5)
P-C _{Carb}	1.883(2), 1.887(6)	1.913(4), 1.911(5)
C _{Carb} -P-P	79.8(8), 80.4(2)	79.9(1), 79.7(1)
C _{Carb} -C _{Carb} -P	97.9(7), 97.6(2)	98.4(3), 98.8(3)
P-C _{Carb} -C _{Carb} -P	18.7	15.8

[a] Verbindung **3** liegt auf einer *C*₂-Achse, ist aber komplett fehlgeordnet.

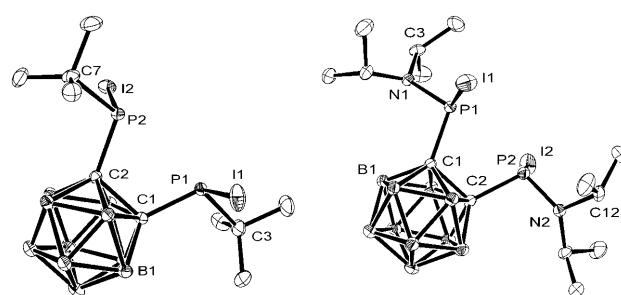
dung **1**). Die P-P-Bindungslängen (2.246(3) Å (**3**), 2.263(1) Å (**4**), Tabelle 1) unterscheiden sich nur unwesentlich von Standardwerten (2.22 Å),^[9] und auch die P-C-Bindungslängen (1.883(6) Å (**3**), 1.913(4) Å (**4**)) stimmen sehr gut mit denen anderer cyclischer Phosphane überein.^[10] Während die C_{Carb}-C_{Carb}-Bindungen (1.645(4) Å (**3**), 1.631(5) Å (**4**)) deutlich kürzer sind als in den Ausgangsstoffen **1** und **2** (Tabelle 2), stimmen die P-N-Bindungslängen (1.657(7) Å und 1.653(7) Å) mit den Werten für entsprechende *ortho*-Carba-boranderivate überein.^[6b] Jedes Stickstoffatom ist annähernd trigonal planar von den Isopropylsubstituenten und dem Phosphoratom umgeben.

Die Verbindungen **3** und **4** reagieren mit elementarem Iod zu den ersten 1,2-Bis(iodphosphanyl)-1,2-dicarba-*clos*-dodecaboranen(12) **5** bzw. **6** (Schema 2). Die Ringöffnungsreaktion von **3** verläuft diastereoselektiv. Es wurde ausschließlich das *rac*-Diastereomer **5** isoliert (³¹P{¹H}-NMR: Singulett bei $\delta = 98.4$ ppm). Bei der Reaktion von **4** mit elementarem Iod wird jedoch die Bildung beider Diastereomere beobachtet (³¹P{¹H}-NMR: 2 Singulets bei $\delta = 102.2$ und 102.0 ppm).

**Schema 2:** Oxidative Ringöffnung von **rac-3** und **rac-4** mit elementarem Iod.

Röntgenkristallstrukturanalysen^[8] wurden von **rac-5** und **rac-6** aufgenommen (Abbildung 2). Die P-C- und C-C-Bindungslängen sind denen in **1** und **2** ähnlich (Tabelle 2). Die P-I-Bindungslängen sind deutlich größer als die P-Cl- in **1** und P-Br-Bindungslängen in **2**. Im Unterschied zu **3** und **4** suggeriert die Orientierung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome in den Verbindungen **5** und **6**, dass diese als Chelatliganden für Übergangsmetalle geeignet sein könnten (P...P 3.207(1) und 3.107(1) Å für **5** bzw. **6**).^[11]

Zur Aufklärung des unterschiedlichen Verhaltens der alkyl- und amidosubstituierten 1,2-Diphosphetane **3** und **4** in Ringöffnungsreaktionen mit Iod wurden Dichtefunktional-

**Abbildung 2:** Molekülstrukturen von **rac-1,2-Bis(iod-tert-butylphosphanyl)-1,2-dicarba-closodo-decaboran(12)** (**5**) und **rac-1,2-Bis(iod-N,N-disopropylaminophosphanyl)-1,2-dicarba-closodo-decaboran(12)** (**6**).**Tabelle 2:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 1,2-Bis(halogenphosphanyl)-1,2-dicarba-*clos*-dodecaboranen(12).

	rac-1 ^[6a]	rac-2 ^[6b]	rac-5	rac-6
C _{Carb} -P	1.892(2), 1.897(2)	1.901(2), 188.9(2)	1.892(2), 1.887(2)	1.898(2), 1.899(2)
C _{Carb} -C _{Carb}	1.770(2)	1.725(2)	1.765(3)	1.740(3)
P-Hal	2.074(9), 2.070(8)	2.260(1), 2.263(1)	2.455(1), 2.454(1)	2.506(1), 2.508(1)
C _{Carb} -C _{Carb} -P	112.1(1), 113.2(1)	111.6(1), 110.5(1)	112.1(1), 111.7(1)	110.8(1), 110.0(1)
C _{Carb} -P-Hal	99.58(6), 99.66(6)	97.86(5), 98.36(5)	102.1(1), 102.3(1)	99.7(6), 98.36(5)

Rechnungen (B3LYP^[12]/6-311G^{**}) mit dem Gaussian-09^[13]-Programmpaket durchgeführt. Der Basissatz für Iod stammte aus der EMSL-Basissatzbibliothek^[14] (siehe die Hintergrundinformationen).

Die relativen Energien für die optimierten Strukturen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die *rac*-Form von **3** und **4** ist gegenüber den *meso*-Isomeren mit 10 kcal mol⁻¹ eindeutig energetisch begünstigt. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Allerdings sind die Energieunterschiede zwischen der *rac*- und *meso*-Form von **5** und **6** zu unbedeutend (ca. 1 kcal mol⁻¹), um eine bevorzugte Bildung eines der beiden Stereoisomeren zu erkennen. Da diese Ergebnisse das unterschiedliche Verhalten nicht erklären können, wurden die entsprechenden Übergangszustände (TS in Tabelle 3) für die Inversion der Konfiguration an den Phosphoratomen lokalisiert.

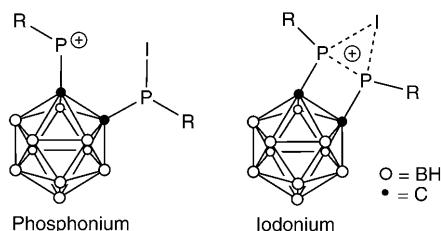
Jeder Übergangszustand hat eine imaginäre Frequenz, die sich auf die Konfigurationsänderung am Phosphoratom bezieht. Die relativen Energien der Übergangszustände für die Reagentien (**TS3**, **TS4**) und Produkte (**TS5**, **TS6**) deuten eine erhebliche Energiebarriere an. Geometrieoptimierungen zeigen, dass die Phosphoniumstrukturen (*trans*-**a**-P⁺ und *cis*-**a**-P⁺) der *tert*-Butyl-substituierten Intermediate günstiger als die Iodoniumanaloga (*trans*-**a**-I⁺ und *cis*-**a**-I⁺) sind. Bei den amidosubstituierten Intermediaten verhält es sich umgekehrt. Hier haben die Iodoniumzwischenprodukte (*trans*-**b**-I⁺ und *cis*-**b**-I⁺) die niedrigeren relativen Energien. Allerdings sind die Energieunterschiede zwischen den *trans/cis*-Formen der alkyl- und amidosubstituierten Zwischenprodukte wieder nur gering (Tabelle 3).

Des Weiteren wurden die Übergangszustände für die Inversion am Phosphoratom beider Intermediate lokalisiert

Tabelle 3: Relative Energien [kcal mol^{-1}] mit Nullpunktschwingungsenergie-Korrekturen, berechnet mit B3LYP/6-311G** (imaginäre Frequenzen [cm^{-1}] in Klammern).

	Relative Energie		Relative Energie
rac-3	0	rac-4	0
meso-3	10.0	meso-4	11.9
TS3	36.5 [299]	TS4	35.9 [294]
rac-5	0	rac-6	0
meso-5	1.5	meso-6	1.1
TS5	51.3 [198]	TS6	34.0 [311]
trans-a-P⁺	0	trans-b-I⁺	0
cis-a-P⁺	3.1	cis-b-I⁺	0.5
cis-a-I⁺	9.7	trans-b-P⁺	2.8
trans-a-I⁺	10.6	cis-b-P⁺	5.3
TSa-P⁺	27.9 [240]	TSb-P⁺	12.9 [16]
TSa-I⁺	50.2 [353]	TSb-I⁺	18.1 [29]

(Schema 3). Es zeigt sich, dass die Energiebarrieren der amidosubstituierten **TSb-P⁺** und **TSb-I⁺** eindeutig niedriger als die der alkylsubstituierten Zwischenprodukte (**TSa-P⁺** und **TSa-I⁺**) sind (Tabelle 3). Die Inversion an einem der



Schema 3. Für die theoretischen Studien berücksichtigte ionische Intermediate.

Phosphoratome kann in den amidosubstituierten Zwischenprodukten leichter stattfinden, während die alkylsubstituierten Zwischenprodukte hier über eine größere Energiebarriere verfügen. So erklären sich die experimentellen Ergebnisse der Ringöffnungsreaktionen mit Iod. 1998 war bereits gezeigt worden, dass die Inversionsbarriere von A_2PNB_2 -Monoaminophosphanen^[15] von anomereren Effekten beeinflusst wird.^[16] Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die $\text{n}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{(\text{P}-\text{A})}$ -Wechselwirkungen (identifiziert durch NBO 3.1^[17]) in den amidosubstituierten 1,2-Diphosphetanen für die niedrigere Inversionsbarriere sorgen.

Die Entwicklung einer einfachen Syntheseroute zu 1,2-Diphosphetanen, begünstigt durch die einzigartigen elektronischen und strukturellen Eigenschaften von 1,2-Dicarba-closo-dodecaboran(12), ermöglicht nun die Untersuchung der Reaktivität dieser ungewöhnlichen Verbindungen. Entsprechende Untersuchungen sind in Arbeit.

Ein eingegangen am 4. Februar 2011
Online veröffentlicht am 19. April 2011

Stichwörter: Carbaborane · Dichtefunktionalrechnungen · 1,2-Diphosphetane · Phosphorheterocyclen · Ringöffnung

- [1] a) P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 215–222; b) K. Diemert, W. Kuchen, J. Kutter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1947–1955; c) T. Mizuta, T. Nakazono, K. Miyoshi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4053–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3897–3898.
- [2] a) G. Becker, W. Becker, G. Uhl, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *18*, 7–10; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *14*, 267–283.
- [3] a) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3151–3159; b) N. Hoa Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 207–208.
- [4] L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 733–738.
- [5] a) R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**; b) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223; c) H. Beal in *Boron Hydride Chemistry* (Hrsg.: E. Muetterties), Academic Press, New York, **1975**.
- [6] a) A. Sterzik, E. Rys, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3007–3014; b) S. Stadlbauer, R. Frank, I. Maulana, P. Lönnecke, B. Kirchner, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6072–6082; c) E. G. Rys, P. Lönnecke, S. Stadlbauer, V. N. Kalinin, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3467–3472; d) I. Maulana, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8638–8645.
- [7] J. M. Oliva, N. L. Allan, P. von R. Schleyer, C. Viñas, F. Teixidor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13538–13547.
- [8] CCDC-807168 (3), -807169 (4), -807170 (5) und -807171 (6) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] T. Kato, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5633–5636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5497–5500.
- [10] L. Weber, S. Buchwald, D. Lentz, D. Preugschat, H. G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics* **1992**, *11*, 2351–2353.
- [11] a) S. Bauer, S. Tschirschitz, P. Lönnecke, R. Frank, B. Kirchner, M. L. Clarke, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2776–2788; b) M. R. Sundberg, R. Uggla, C. Viñas, F. Teixidor, S. Paavola, R. Kivekäs, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 713–716.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [13] M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [14] a) D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586; b) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [15] V. Belyakov, A. Haaland, D. J. Shorokhov, V. I. Sokolov, O. Swang, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 303–309.
- [16] P. P. Graczyk, M. Mikolajczyk in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1994**, S. 159–349.
- [17] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.