

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STABILITÄT UND REAKTIVITÄT VON AZAPHOSPHOLEN UND DIPHOSPHOLEN SOWIE DEREN ANIONEN

Hans-Dieter Schädler^a; Harry Schmidt^a; Mario Frenzel^a

^a Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle

To cite this Article Schädler, Hans-Dieter, Schmidt, Harry and Frenzel, Mario(1991) 'QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STABILITÄT UND REAKTIVITÄT VON AZAPHOSPHOLEN UND DIPHOSPHOLEN SOWIE DEREN ANIONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 56: 1, 189 – 195

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108038083

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038083>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STABILITÄT UND REAKTIVITÄT VON AZAPHOSHOLEN UND DIPHOSHOLEN SOWIE DEREN ANIONEN

HANS-DIETER SCHÄDLER,* HARRY SCHMIDT und MARIO FRENZEL
 Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
 Halle, DDR-4050

(Received April 2, 1990; in final form July 2, 1990)

The reactivity and stability of 1,3-benz-azaphospholes, 1,3-benzodiphospholes respectively their anions are investigated by means of quantum chemical calculations. The results are compared with experimental data. They represent all qualitative aspects of the chemical behaviour. Especially it is shown that the extraordinary stability of the 1,3-benzodiphosphole anion may be due to its electronic structure (corresponding to a benzo-bridged heteroallyl anion).

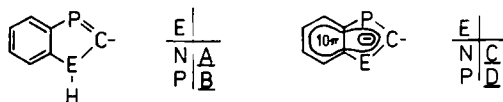
Reaktivität und Stabilität von 1,3-Benzazaphospholen und 1,3-Benzodiphospholen sowie deren Anionen wurden mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen untersucht. Die Ergebnisse wurden mit experimentellen Daten verglichen und repräsentieren alle qualitativen Aspekte des experimentellen Verhaltens. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß die relative Stabilität des 1,3-Benzodiphospholyl-Anions auf seine Elektronenstruktur, einem benzoüberbrückten Heteroallylanion, zurückzuführen ist.

Key words: Quantum chemical investigations; MNDO approximation; benzazaphospholes; benzo-diphospholes; electronic structure

EINFÜHRUNG

Heterocyclische 5- und 6-Ringsysteme mit Atomen höherer Perioden stellen interessante Herausforderungen an das Konzept cyclischer π -Delokalisation dar.

1,3-Benzazaphosphole und 1,3-Benzodiphosphole sowie die daraus formal durch Deprotonierung zugänglichen Anionen weisen erhebliche Unterschiede in ihrer Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf.^{1,2}



Während sich Benzazaphosphole des Typs A weitgehend inert gegen Alkylierungs- und Oxidationsmittel sowie Brönsted-Säuren verhalten—sie können beispielsweise ohne merkliche Reaktion aus Alkohol umkristallisiert werden—repräsentieren sich die homologen Benzodiphosphole B als hochreaktive Spezies (Abbildung 1).

Umgekehrt erweist sich die zu A konjugierte Base C als extrem hydrolyseempfindlich, während die Protonierung von D mittels Ethanol nicht gelingt. Zudem ist das Benzodiphospholyl-Ion D im Unterschied zum neutralen B in geringerem Maße oxidationsempfindlich. Ein erster Hinweis auf deutliche Unterschiede in der elektronischen Struktur von A und B läßt sich aus dem Vergleich der ³¹P-NMR-

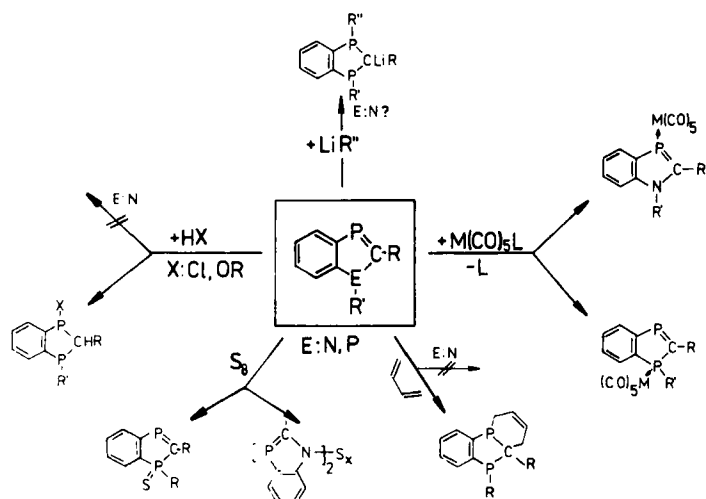
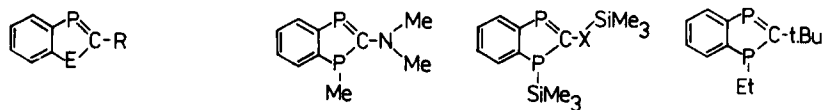


ABBILDUNG 1 Vergleich des Reaktionsverhaltens von Benzaza- und Benzodiphospholen.

Daten des sigmabivalenten Phosphors dieser Benzoelementphosphole und deren Anionen ableiten.³

Für Benzazaphosphole (wie auch für die isoelektronischen Benzoxaphosphole und die Benzthiaphosphole) werden ^{31}P -Resonanzen zwischen +70 und ca. +120 ppm registriert,⁴ wobei für 2-alkyl- und 2-arylsubstituierte Derivate aller drei Heterocyclen die chemische Verschiebung nahezu lagekonstant um 70 bis 80 ppm gefunden wird. Die Lage der ^{31}P -Verschiebung des zweifach koordinierten Phosphors in Benzodiphospholen erweist sich stark abhängig von den π -Donoreigenschaften der Substituenten in 2-Position, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:



R = Alkyl, Aryl

E:	0	S	NH		X:	0	NPh	
^{31}P :								
$\sigma^2\text{-P}$:	76–86	72–80	70–77	104	177	178	270	
$\sigma^3\text{-P}$:	—	—	—	21	–8	–7	30	

(Angaben in ppm)

Mit abnehmendem π -Donorvermögen dieser Substituenten erfolgt Verlagerung von δ nach tiefem Feld. Die Resonanz des 2-*t*-Butyl-Derivates schließlich ist verglichen mit der chemischen Verschiebung eines entsprechend substituierten Benzazaphospholes (vgl. oben) um ca. 200 ppm nach tiefem Feld verschoben, was qualitativ mit einer nur geringen Wechselwirkung zwischen den $\text{P}=\text{C}-\pi$ -Elektronen und dem Elektronenpaar am σ^3 -Phosphor interpretiert werden kann.

Die Deprotonierung des Benzazaphosphols A mit R = *t*-Butyl verschiebt die ^{31}P -Resonanz geringfügig, für Anionen wie D wird ein gemitteltetes Signal zwischen

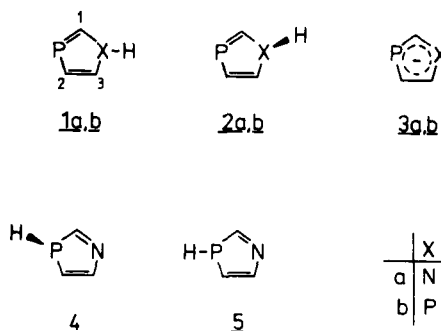


ABBILDUNG 2 Berechnete Strukturen und Indikation der Numerierung der C-Atome.

den Erwartungsbereichen für nicht-donorstabilisierte Phosphaalkene (ca. + 300 ppm) und Diarylalkaliphosphide, $\text{Ar}_2\text{P-Li}$ (– 20 ppm) gefunden, was darauf hindeutet, daß der "Phosphidphosphor" in **D** offenbar in das π -Elektronensystem integriert ist.

Quantenchemische Modellberechnungen der Elektronenstruktur der nicht-benzokondensierten Verbindungen **1a,b** bis **5a,b** gemäß Abbildung 2 sollten zur Erhellung der Ursachen für die beschriebenen NMR-spektroskopischen Unterschiede und der deutlichen Differenzen im Reaktionsverhalten beitragen.

METHODISCHES

In Verbindung mit der Interpretation von UV-Photoelektronenspektren und der Diskussion der Reaktivität liegen für ausgewählte 1,3-Benzoelement-phosphole bereits MNDO- und CNDO/S- bzw. CNDO/2-Berechnungen vor.^{7,8} Quantenchemisch abgesicherte Aussagen über ihre Elektronensysteme sind nicht bekannt.

Eine der wesentlichsten Verbesserungen der MNDO-Methode als modifiziertes NDDO-Verfahren gegenüber MINDO/3 oder gar CNDO liegt auf dem Gebiet der Beschreibung delocalisierter Strukturen, möglicherweise bedingt durch die im MNDO eingeführte Richtungsabhängigkeit der Zweizentren-Elektron-Elektron- und Kern-Elektron-Wechselwirkung.⁹ Unter Verwendung dieses Verfahrens berechneten wir bei Beachtung aller unabhängigen internen Koordinaten optimale Molekülgeometrien (DAVIDON-FLETCHER-POWELL-Verfahren). Im Falle **3b** wurde C_{2v} -Symmetrie vorausgesetzt. **2a** wurde in der Ausgangskonformation nichtplanar angesetzt, jedoch unabhängig von der gewählten Ausgangsgeometrie fanden wir im Ergebnis des Optimierungsprozesses stets die planare Struktur, so daß **1a** = **2a** ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle I enthält die Strukturdaten, die Dipolmomente und die Standardbildungsenthalpien als Ergebnisse der MNDO-Rechnungen. Das nichtplanare **2a** ist kein lokales Minimum auf der Hyperfläche (s.o.). Von den Tautomeren **4** und **5** ist das nichtplanare **4** mit ca. 17 kcal/mol das thermodynamisch stabilere gegenüber dem

TABELLE I

Berechnete optimale Geometrien, Dipolmomente und Bildungsenthalpien (MNDO-Verfahren, Bindungslängen in Å, Dipolmoment in Debye, Bildungsenthalpien in kcal/mol, Winkel in Grad)

	1a	1b	2b	3a	3b	4	5
C ¹ =P	1.655	1.606	1.588	1.669	1.641	1.750	1.700
C ¹ —X	1.381	1.673	1.725	1.344	1.641	1.305	1.310
C ² —P	1.677	1.696	1.716	1.667	1.673	1.731	1.689
C ³ —X	1.399	1.690	1.732	1.385	1.673	1.428	1.409
C ² =C ³	1.382	1.358	1.348	1.392	1.374	1.360	1.372
PC ¹ X	111.5	111.1	116.8	115.4	116.4	114.6	109.9
C ¹ PC ²	93.7	99.7	97.7	91.6	96.8	89.8	95.9
C ¹ XC ³	112.8	102.4	94.8	108.5	96.8	110.4	112.4
PC ² C ³	111.6	117.5	116.0	109.8	115.0	110.1	105.5
C ² C ³ X	110.4	109.4	114.6	114.6	115.0	115.0	116.3
HXC ¹ C ³	180.0	180.0	102.4	—	—	101.2	180.0
μ	4.0	3.1	1.5	—	—	1.5	2.4
Δ _B H ₂₉₈ [°]	11.76	22.53	7.89	−23.7	−52.19	28.12	45.20

planaren **5**. Das Tautomerengleichgewicht zwischen **1a** und **4** liegt um 16.4 kcal/mol auf Seiten des **1a**.

Bei X = P dagegen ist die nichtplanare Form **2b** um 14.6 kcal/mol stabiler. Vergleichen wir die Energiedifferenz von **4** und **5** sowie von **1b** und **2b**, so ergeben sich für σ³-Phosphor in 5-Ring-Heterocyclen theoretische Inversionsbarrieren von ca. 14 bis 17 kcal/mol. Dies steht im Einklang mit experimentell ermittelten Inversionsbarrieren (ca. 16 kcal/mol).¹⁰

Die hierzu diskutierenden Grundstrukturen **1a** und **2b** sind somit globale Minima auf der Energiehyperfläche. Aussagen über die Deprotonierungsgleichgewichte sind über die Berechnung der Standardbildungsenthalpien der Anionen **3a** und **3b** möglich.



Damit ist die Bildung des Diphospholanions **3b** gegenüber **3a** um etwa 25 kcal/mol bevorzugt.

Die Bindungslängen von **2b** zeichnen das Bild eines PH-überbrückten Phosphabutadiens. Die C¹=P— und C²=C³—Bindungen zeigen typische Doppelbindungslängen. **1a** ist dagegen durch größeren Bindungslängenausgleich gekennzeichnet. Die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen werden methodenbedingt unabhängig vom jeweiligen Bindungsgrad etwas zu kurz berechnet. Beim formalen Übergang von **1a** zu **2b** wird durch die Verkleinerung des C¹XC³-Winkels von 112.8° auf 94.8° die Winkelspannung erhöht. Die der C²=C³—Doppelbindung anliegenden Bindungswinkel werden auf 114° bis 116° vergrößert. Diese berechneten Tendenzen stimmen mit an den entsprechenden Benzoderivaten durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Ergebnissen überein.¹¹

Im Falle der Anionen ist der größte Bindungsausgleich für **3b** festzustellen. Er ist jedoch auf den PCP-Molekülteil beschränkt. Die C²=C³—Doppelbindung ist gegenüber **3a** sogar noch etwas verkürzt.

Die beobachtete erhöhte Stabilität von **3b** ist somit weniger auf die Herausbildung

einer cyclischen π -Konjugation im Sinne einer Aromatizität zurückzuführen, sondern eher der Stabilität eines PCP-Heteroallylanions zuzuschreiben. Die in Tabelle II angegebenen π -Bindungsordnungen unterstützen diese Interpretation. In Verbindung mit den MNDO-Energieniveaus (Abbildung 3) ist die differenzierte Reaktivität interpretierbar.

Die $P=C$ -Bindung im Diphosphol trägt ausgeprägten Doppelbindungscharakter ($P_{P=C} = 0.940$). Sie vermag infolge des relativ niedrig liegenden LUMO ($-1, 2$ eV) als Dienophil symmetriegerecht mit Butadien zu reagieren. Die regio-selektive Addition von Lithium-alkyl- und HX-Verbindungen gemäß Abbildung 1 wird durch die Totalladung und die Grenzorbitalladung bestimmt. Bemerkenswert ist, daß die $C=P$ -Bindungen im Grenzorbital bei **1a** und **2b** entgegengesetzt polarisiert sind (**1a**: C^+-P^- ; **2b**: C^--P^+). Die Bindungspolarität insgesamt ist in **2b** ($\Delta q_{C^+P} = 0.684$) höher als in **1a** ($\Delta q_{C^+P} = 0.213$).

In **1a**, **2b** und **3a** besitzt das freie Elektronenpaar des sigmatrivalenten Heteroatoms im HOMO nur sehr kleine Koeffizienten, dagegen erhält **3b** aus Symmetriegründen an beiden Phosphoratomen hohe Grenzorbitaldichten als Zeichen für ein ausgeprägtes Heteroallylanionen-System.

Die signifikante Veränderung der ^{31}P -Verschiebung beim Übergang von $X = NR, O, S$ zu $X = PR$ ergibt sich aus den grundsätzlichen Veränderungen der Elektronenstruktur (vgl. Abbildung 4). Während sie für $X = NR, O, S$ (Prototyp **1a**) dem gestörten Cyclopentadienyl-anion-Typ entspricht, ist $X = PR$ (Prototyp **2**) ein gestörter Butadien-Typ bzw. sogar eine lokalisierte $P=C$ -Doppelbindung. Im Falle **1a** führt dies zu relativ kleinen Koeffizienten an der X-Position und damit zu einer geringen Abhängigkeit der energetischen Lage von π^3 , so daß die Grenzorbitaldichte und deren Wirkung auf die Verschiebung nahezu ohne Einfluß ist. Die davon grundsätzlich differierende Elektronenstruktur für $X = PR$ wird in Abbildung 4 am Beispiel **2b** deutlich. Die hier eingetragenen Atomorbitale am sigmatrivalenten Phosphor sind nahezu von reinem s-Typ und damit symmetriebedingt vom Heterobutadienstrukturteil unabhängig. Letztendlich führt diese Konstellation gemeinsam mit der niedrigen Elektronegativität des Phosphors zu einem

TABELLE II

Berechnete Elektronenverteilungen (q = Nettoladungen,
t = sigma + pi, C^2 = Grenzorbitaldichten,
P = Bindungsordnungen im pi-System)

	1a	2b	3a	3b
$q'(P)$	0.099	0.237	-0.312	-0.240
$q'(C^1)$	-0.114	-0.347	-0.113	-0.205
$q'(X)$	-0.210	0.261	-0.315	-0.240
$c_{HOMO}^2(P)$	0.368	0.271	0.450	0.432
$c_{HOMO}^2(C^1)$	0.320	0.349	0.184	0.0
$c_{HOMO}^2(X)$	0.030	0.007	0.027	0.432
P_{C^1P}	0.757	0.940	0.573	0.671
P_{C^1X}	0.540	0.200	0.741	0.671
P_{PC^2}	0.523	0.277	0.543	0.492
P_{XC^3}	0.468	0.182	0.544	0.492
$P_{C^2C^3}$	0.806	0.946	0.761	0.814
$c_{LUMO}^2(P)$	0.308	0.315	—	—
$c_{LUMO}^2(C^1)$	0.492	0.401	—	—

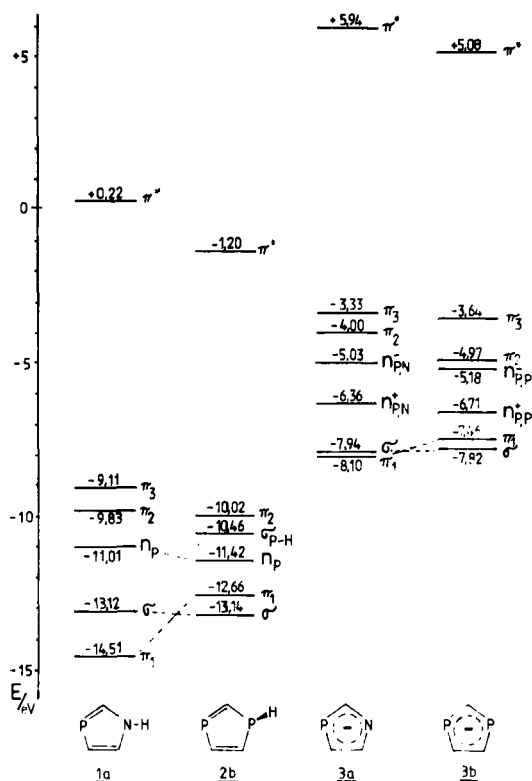


ABBILDUNG 3 MNDO-Energieniveaus der Verbindungen 1a, 2b, 3a und 3b.

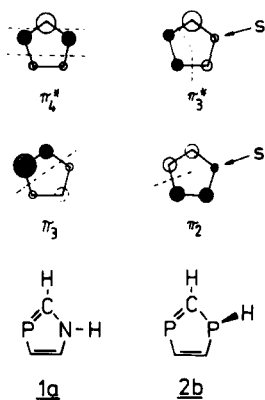


ABBILDUNG 4 Repräsentation der grundsätzlichen Unterschiede der Elektronenstrukturen von 1a und 2b am Beispiel des HOMO und des LUMO.

beträchtlichen Unterschied in den ($\sigma + \pi$)-Nettoladungen (1a: 0.099; 2b: 0.237), der damit die beobachtbare Verschiebung zu tieferem Feld reflektiert. Die Valenzwinkelaufweitung am sigmabivalenten Phosphor in 2b gegenüber 1a (97.7° versus 93.7°) sollte ebenfalls mit einer Tieffeldverschiebung einhergehen. π -Donatoren sollten sich nach den vorliegenden MO-Berechnungen, wie auch praktisch

erwiesen, in **1a** und **2b** gleichartig auf Grund der Symmetrie des LUMO als Hochfeldverschiebungen bemerkbar machen. Der relativ geringe Einfluß der Substituenten in 2-Position auf die Verschiebung des σ^3 -Phosphors wird deutlich, wenn man beachtet, daß im LUMO von **2b** dieses Phosphoratom mit einem s-Orbital beteiligt ist und damit symmetriebedingt keine direkte Wechselwirkung mit der 2-Position besteht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die von uns durchgeführten Modellrechnungen gestatten die konsistente Interpretation von Struktur, Reaktivität und Stabilität von 1,3-Benzazaphosphol und 1,3-Benzdiphosphol sowie deren Anionen. Insbesondere werden Molekülgeometrie, Lage des Deprotonierungsgleichgewichtes, Einfluß des Phosphors auf Winkelspannung und Elektronendichteverteilung in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden (Strukturanalyse, ^{31}P -Resonanz, Reaktivitätsstudien) erhalten. Die wesentlichen Besonderheiten des Benzodiphosphols sind mit dessen PR-überbrückter Heterobutadienstruktur zu begründen. Dies macht insbesondere die gegenüber den Benzazaphospholen erhöhte und im Grenzorbital umgepolte Reaktivität des $\text{P}=\text{C}$ -Fragmentes aus.

Die Stabilität des Benzodiphospholyl-Anions ist nach der Elektronenstruktur auf ein ausgeprägtes Heteroallylanionenprofil, schwach gekoppelt mit dem Benzensystem, zurückzuführen.

LITERATUR UND BEMERKUNGEN

1. K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 22 (1981).
2. K. Issleib, H. Schmidt und E. Leissring, *J. Organomet. Chem.*, **382**, 53 (1990).
3. Bekanntlich wird die ^{31}P -Verschiebung des zweifach koordinierten Phosphors in Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{P}=\text{C}-\text{X}$ weitgehend durch π -Donor-Eigenschaften von X bestimmt.⁵
4. Die deutliche Hochfeldverschiebung des 2-Anilino-1,3-benzazaphosphols ($\delta = +7$ ppm) kann auf den π -Donoreinfluß des Anilinsubstituenten zurückgeführt werden.⁶
5. E. Fluck und J. Keckmann in J. G. Verkade und L. D. Quin (Ed.): "Phosphorus-31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis," VCH Publishers, Inc. 1987.
6. H. Schmidt, E. Leissring und C. Wirkner, *Z. Chem.*, **29**, 410 (1989).
7. L. Nyulaszi, G. Csonka, J. Reffy, T. Veszpremi und J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.*, **373**, 49, 57 (1989).
8. H. D. Schädler und J. Heinicke, zur Publikation eingereicht.
9. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 48 (1977).
10. W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6205 (1971).
11. G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. E. Schmidt und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **540/541**, 336 (1986).