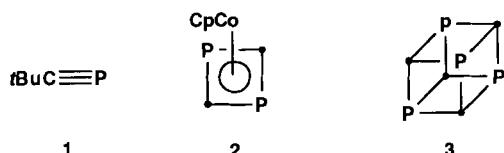


## Phosphaalkin-Cyclooligomere: von Dimeren zu Hexameren – erste Schritte auf dem Weg zu Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen

Rainer Streubel\*

Die Synthese von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan **1** (*tert*-Butylphosphaacetylen), dem ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaalkin, durch Becker et al.<sup>[1]</sup> markiert den Startpunkt einer bemerkenswerten Entwicklung dieser Verbindung als Synthesebaustein in der Phosphor-Heterocyclen-<sup>[2]</sup> und -Komplexchemie<sup>[3]</sup>. Die ersten Meilensteine der Oligomerisierung von **1** waren dessen Cyclodimerisierung in der Koordinationssphäre von Cobalt zum  $\eta^4$ -1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex **2** durch Nixon et al.<sup>[4]</sup> und Binger et al.<sup>[5]</sup> 1986 sowie die thermische Cyclotetramerisierung von **1** zum Tetraphospha-cuban **3** durch Regitz et al. 1989<sup>[6]</sup> (Schema 1). Außer diesen [2 + 2]-Cycloadditionen von **1** sind bislang nur Reaktionen von **1** mit Heteroalkenen und höheren Alkenhomologen bekannt<sup>[2, 7]</sup>.



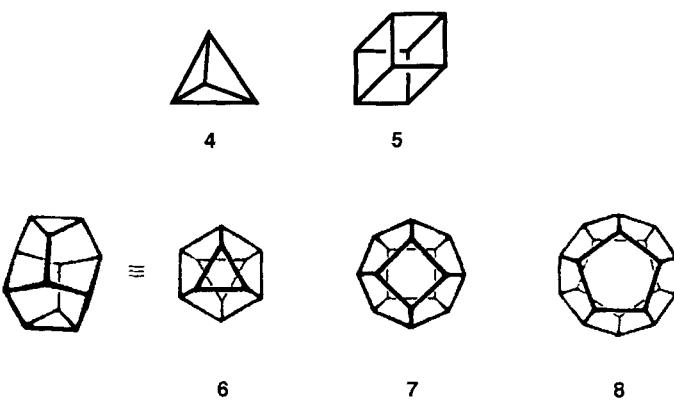
Schema 1. Die schwarzen Punkte in den Formelbildern symbolisieren hier und in den weiteren Strukturformeln *t*BuC-Gruppen. Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Jüngste Berichte über die Synthese neuer *tert*-Butylphosphaacetylen-Cyclooligomere sollen hier zum Anlaß genommen werden, über Fortschritte auf diesem noch jungen Forschungsgebiet zu berichten. Da die Entwicklung der Synthesechemie der Acetylen-Cyclooligomere (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> von ihren Irrtümern in den Anfängen bis zu ihren späteren Erfolgen durch die Metallkatalyse interessant und lehrreich zugleich ist, soll diese zuvor, auch in Hinblick auf hochsymmetrische Käfigmoleküle der Summenformel (CH)<sub>2n</sub><sup>[8]</sup>, kurz Revue passieren.

Den Beginn der Chemie der Acetylen-Cyclooligomere kann man mit der Benzolsynthese von Berthelot<sup>[9]</sup> und den Arbeiten von Kekulé<sup>[10]</sup> auf etwa 1870 datieren. Die nächste wichtige Etappe war die erfolgreiche, wenn auch sehr mühselige, vielstufige Synthese von Cyclooctatetraen (COT) durch Willstätter et al. 1913<sup>[11]</sup>. Die erste metallkatalysierte Cyclooligomerisierung von weitreichender präparativer, aber auch theoretischer Bedeutung gelang Reppe et al. 1948<sup>[12]</sup> mit der Cyclotetramerisierung von Acetylen zu COT in Gegenwart von Nickeldiacetylacetonat. In den folgenden vier Jahrzehnten entwickelten sich die Übergangsmetall-katalysierten Cyclisierungen<sup>[13]</sup> und Cycloadditionen<sup>[14]</sup> von Alkinen zu einem umfangreichen und faszinierenden Forschungsgebiet. Die homogenkatalysierte Pyridinsynthese<sup>[15]</sup> durch Cyclocotrimerisierung von Alkinen und

Nitrilen sei hier als Beispiel herausgegriffen. Der Pettitsche Cyclobutadienkomplex<sup>[16]</sup> belebte erneut die Diskussion des bis dahin ungelösten Problems des „Diacetylens“ (Cyclobutadien)<sup>[17]</sup>. Das matrixisierte Cyclobutadien (Chapman et al.<sup>[18]</sup> und Krantz et al.<sup>[19]</sup> 1973 sowie die Synthesen von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und Tetra-*tert*-butyltetrahedran 1978 durch Maier et al.<sup>[20]</sup> schlossen dieses Kapitel ab. Die kinetische Stabilisierung durch die Einführung von vier *tert*-Butylgruppen („Korsetteffekt“) ermöglichte die Isolierung und Studien zur Reaktivität dieser *tert*-butylsubstituierten Cyclobutadien- und Tetrahedran-Derivate unter Normalbedingungen<sup>[20]</sup>. So dimerisiert beispielsweise Tetra-*tert*-butylcyclobutadien im Unterschied zu den mono-, di- und tri-*tert*-butylsubstituierten Cyclobutadien-Derivaten nicht<sup>[19, 20]</sup>.

Festzuhalten ist, daß bereits das Tetra-*tert*-butyltetrahedran, ein Derivat des polycyclischen Kohlenwasserstoffs (CH)<sub>4</sub> **4**, nicht durch Cyclooligomerisierung erhalten werden konnte; der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts folgte einer mehrstufigen Synthesestrategie bis zum Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon<sup>[20]</sup>, das durch Bestrahlung das Tetrahedran-Derivat liefert. Betrachtet man dieses Beispiel, so verwundert es nicht, daß der Cyclooligomerisierung von Acetylen-Derivaten in der Syntheseplanung hochsymmetrischer (CH)<sub>2n</sub>-Polycyclen eine eher unbedeutende Rolle zukommt, die mit der Komplexität der Zielverbindung noch weiter abnimmt<sup>[21]</sup>. Dies wird sehr eindrucksvoll durch die vielstufigen Synthesen von Cuban (CH)<sub>8</sub> **5**<sup>[22]</sup>, *p*-[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]Octahedran (CH)<sub>12</sub> **6**<sup>[23]</sup>, *p*-[4<sup>2</sup>,5<sup>8</sup>]Decahedran (CH)<sub>16</sub> **7**<sup>[24]</sup> oder gar Dodecahedran (CH)<sub>20</sub> **8**<sup>[25, 26]</sup> illustriert.

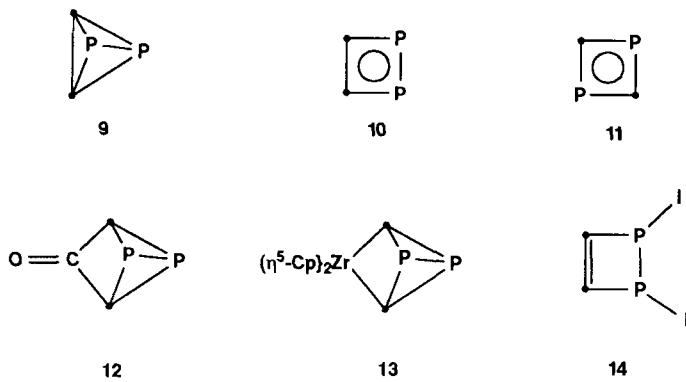


Das Interesse an Heteroacetylen-Cyclooligomeren und -Cyclooligomeren wurde durch die Synthese der ersten Azet-Derivate (Azacyclobutadiene)<sup>[27]</sup> belebt, zumal Rechnungen einen stabilisierenden Effekt des Stickstoffatoms auf das Azacyclobutadiensystem (Erniedrigung der negativen Resonanzenergie) vorausgesagt hatten<sup>[28]</sup>. Die Frage nach der Existenzfähigkeit von Phosphet- und Diphosphet-Derivaten stand spätestens seit der Synthese von **2** und **3** im Raum. Erste Ab-initio-Rechnungen zum Problem der Phosphaacetylen-Cyclooligomerisierung

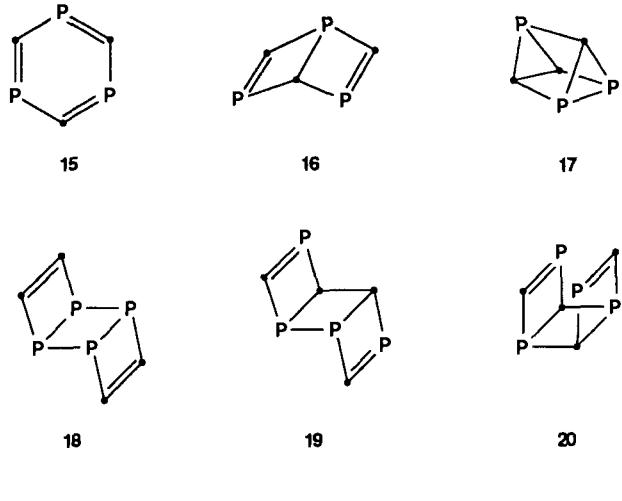
[\*] Dr. R. Streubel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Postfach 3329, D-38023 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5387

wurden jüngst an HC≡P-Oligomeren ( $\text{HCP} \rightarrow 1/n$  ( $\text{HCP}_n$ ;  $n = 2-6$ ) als Modelle für *t*BuC≡P-Oligomere durchgeführt. Trotz der unterschiedlichen theoretischen Niveaus zeigen sich folgende Tendenzen: 1) Die Dimerisierung von HCP verläuft bevorzugt im Sinne einer Kopf-Kopf- und nicht einer Kopf-Schwanz-Dimerisierung<sup>[29]</sup>; 2) die relative Stabilitätsabfolge ist **9 > 10 > 11**<sup>[29-32]</sup>; 3) die Dimerisierung ist energetisch deutlich weniger begünstigt als die Tetramerisierung<sup>[31, 32]</sup> oder gar die Trimerisierung<sup>[33]</sup>; 4) mit steigendem Oligomerisierungsgrad  $n$  wächst die thermodynamische Stabilität der HCP-Cyclooligomere.

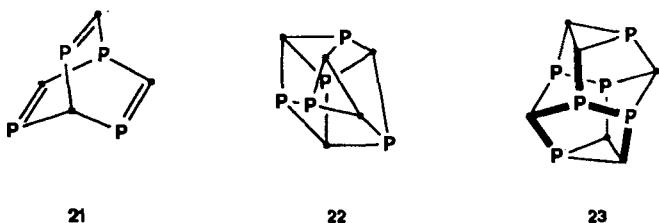


Nach diesen theoretischen Vorhersagen zur Dimerisierung des Phosphaalkins HCP lesen sich nun die jüngsten Versuche zur Synthese der 1,2- und 1,3-Diphosphete **10** bzw. **11** um so spannender. Ausgehend von der tricyclischen Zirconiumverbindung **13** erfolgt über die Reaktionssequenz Metallkomplexfragment-Austausch/Valenzisomerisierung/reduktive Eliminierung die Synthese von **10**, das jedoch unter diesen Bedingungen sofort zum *anti*-Tricyclooctadien **18** dimerisiert<sup>[31]</sup>. Verbindung **18** weist als Strukturbesonderheit einen zentralen, planaren  $\text{P}_4$ -Ring auf. Die P-P-Bindungslängen betragen 221.9 und 223.6 pm und die Ringinnenswinkel 89.9 und 90.1°. Einen weiteren Hinweis auf das intermediäre Auftreten von **10** erhielt die gleiche Arbeitsgruppe bei der Iodeliminierung aus **14** mit einem  $\text{Pt}^0$ -Komplex; Endresultat der Reaktion ist wiederum das Dimer **18**. Als eine Art Nachlese zur Synthese des Tetraphosphacubans **3** liest sich das Auffinden der Verbindung **19**<sup>[31]</sup>, die ein neues Dimer des 1,3-Diphosphets **11** ist. Wie auch bei anderen Tetrameren<sup>[33]</sup> liegen in **19** noch intakte P=C-Bindungen vor. Diese weisen jedoch, wie auch der zentrale 1,2-Diphosphethanring, keine Strukturbesonderheit auf. Während die Dimerisierung von **11 → 20** analog zu der des 1,3-Di-*tert*-butylcyclobutadiens verläuft – im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion –, zeigen die hier beobachteten Dimerisierungen **10 → 18** und **11 → 19** eine Besonderheit. Wenngleich die Reaktion **10 → 18** als eine Diels-Alder-Reaktion klassifiziert wurde und die Reaktion **11 → 19** als Dimerisierung<sup>[32]</sup>, so erinnern beide aufgrund der Stereochemie ihrer Endprodukte an das Problem der Dimerisierung des Tri-*tert*-butylcyclobutadiens; für die Erklärung dieses Zweistufenprozesses wurden unterschiedliche Radikal-Mechanismen vorgeschlagen<sup>[20b]</sup>. Dies sollte auch im Fall der Diphosphete **9** und **10** bei einer Diskussion des Reaktionsmechanismus bedacht werden, da nach den theoretischen Voraussagen in **9** und **10** die



Energieséparation zwischen den energieärmsten Singulett- und Triplettzuständen kleiner ist als im Cyclobutadien<sup>[30]</sup>.

Die hohe Effizienz metallkontrollierter Syntheseschritte demonstriert einmal mehr die Synthese des 1,3,5,7-Tetraphosphapharrenen-Derivats **21** durch Binger et al.<sup>[34]</sup>. Ausgehend von Bis(cyclooctatetraen)zirconium und *tert*-Butylphosphaacetylen **1** wurde der Zirconium-Vorläuferkomplex von **21** in 81 % Ausbeute erhalten; durch milde oxidative Dekomplexierung mit Hexachlorethan wurde daraus in 88 % **21** gewonnen. Die Autoren diskutieren einen  $\eta^6$ -1,3,5-Triphosphabenzolzirconiumpkomplex als mögliches Intermediat<sup>[35]</sup>. In diesem Zusammenhang ist erstaunlich, daß bislang keine „freien“ Trimere des Typs **15–17** bekannt sind, obgleich über potentielle Vorstufen, z.B. Komplexe von **16**<sup>[36]</sup>, bereits berichtet wurde und zumindest die HCP-Cyclotrimere thermodynamisch stabiler sind als die Tetramere<sup>[31]</sup>. Möglicherweise mehr als ein Hoffnungsschimmer auf diesem Gebiet ist die komplexchemisch gesteuerte 2:1-Cyclocotrimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **1** und Acetylen-derivaten zu  $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphabenzolkomplexen, aus denen sich der Ligand oxidativ freisetzen läßt<sup>[37]</sup>.



Sehr ermutigend und weiterer Ansporn für die Synthese von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen dürfte die Synthese des ersten *t*BuCP-Hexamers **23** mit dem  $C_{2h}$ -symmetrischen  $p\text{-}[3^2, 5^6]\text{Octahedran}$ -Käfig sein. Analog der Synthese des schon länger bekannten Pentamers **22**<sup>[38]</sup> konnte durch oxidative Kupplung mit  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) aus einem  $[\text{P}_2\text{C}_3/\text{Bu}_2]^-/[\text{P}_3\text{C}_2/\text{Bu}]^-$ -Gemisch, neben anderen Verbindungen, **23** erzeugt werden<sup>[31]</sup>. Unbefriedigend ist die geringe Ausbeute (ca. 2 %) und daß der Mechanismus bislang nicht geklärt werden konnte. Die strukturelle Verwandtschaft von **23** mit dem Käfig-Kohlenwasserstoff **6** ist augenfällig und zeigt ein-

mal mehr die Möglichkeit der isolobalen Fragmente CR und P, sich als Gerüstbausteine zu vertreten.

Wie diese Schlaglichter auf die drei aktuellen Forschungsschwerpunkte der Synthese von *t*BuCP-Cyclooligomeren demonstrieren, ist zwar die Oligomerisierung von reinem **1** bislang „nur“ bis zu den Tetrameren vorgedrungen, doch hat gerade sie eine Reihe hochinteressanter Fragen aufgeworfen, wie die nach potentiellen Synthesewegen zu **9** (möglicherweise aus **12**, oder vielleicht aus **18**?), aber auch nach den Möglichkeiten, ausgehend von den tricyclischen Verbindungen **18** und **19** mittels Schwermetall-Kationen (z.B. Ag<sup>+</sup>) eine Valenzisomerisierung zu Tetraphosphacyclooctatetraenen anzustreben (vgl.<sup>[39]</sup>). Daß auch die komplexchemisch gesteuerte Synthese von *t*BuCP-Cyclooligomeren aufregend bleiben wird, belegt die Synthese von **21**, dem ersten 1,3,5,7-Tetraphosphabarrenen. Die Türen zur Entwicklung neuer Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen dürfte besonders die Synthese des *t*BuCP-Hexamers **23** aufgestoßen haben. Zum Verständnis dieser Reaktion – spielen Templateeffekte eine Rolle? – sowie zur Entwicklung konsequenter Synthesestrategien werden jedoch noch eine ganze Reihe von Experimenten nötig sein.

**Stichworte:** Phosphaalkyne · Phosphorheterocyclen · Käfigverbindungen

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19.
- [2] Zusammenfassung: M. Regitz, *Phosphaalkynes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–89.
- [3] Zusammenfassung: a) P. Binger, *Phosphaalkynes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–106; b) J. F. Nixon, *Endeavour* **1991**, *15*, 49–57.
- [4] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738.
- [5] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645.
- [6] T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1015.
- [7] a) G. Becker, W. Becker, R. Knebel, H. Schmidt, M. Mildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 349–352; ) R. Streubel, M. Frost, M. Nieger, E. Niecke, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 642–646.
- [8] Zusammenfassung: a) *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**, zit. Lit.; *Carbocyclic Cage Compounds* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, New York, **1992**, zit. Lit.
- [9] M. Berthelot, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *141*, 173–184.
- [10] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *162*, 77–174.
- [11] a) R. Willstätter, E. Waser, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 3423–3445; b) R. Willstätter, M. Heidelberger, *ibid.* **1913**, *46*, 517–527.
- [12] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toeppel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–92.
- [13] Zusammenfassung: M. J. Winter, *Alkyne Oligomerization in The Chemistry of the Metal-Carbon Bond. Carbon-Carbon Bond Formation Using Organometallic Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1985**, Kap. 5.
- [14] Zusammenfassung: N. E. Shore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119.
- [15] Zusammenfassung: H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264–279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248–263.
- [16] G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 131–133.
- [17] Zusammenfassung: a) M. R. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, **1967**; b) G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–439, zit. Lit.
- [18] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 614–617; b) O. L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1337–1338.
- [19] A. Krantz, C. Y. Lin, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2744–2746.
- [20] Zusammenfassung: a) N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramovkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1978**, *47*, 163–171; b) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 295–319.
- [21] Dennoch gibt es eindrucksvolle Einzelbeispiele für die Einsatzmöglichkeiten von Acetylen-Derivaten. So z.B. die Oxidation/photochemische Dimerisierung von Di-*tert*-butylacetylen zum Tetra-*tert*-butyltetrahedran-Radikalation (Lit.[68] in Lit. [20b]) oder die Cyclotetramerisierung von Perfluor-2-butin zum entsprechenden Cuban (Lit. [4] in Lit. [22]).
- [22] Zusammenfassungen: a) P. E. Eaton, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2189–2223; b) *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421–1456.
- [23] C.-H. Lee, S. Liang, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 611–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 559–601.
- [24] Alle Versuche zur Synthese von **7** blieben bislang ohne Erfolg, siehe Lit. [8], zit. Lit.
- [25] Zusammenfassungen: L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1051–1065; H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2329–2348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2239–2257.
- [26] Zur Problematik der Nomenklatur von **4–8** vgl. Lit. [8, 20, 21–25], zit. Lit.
- [27] 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, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *24*, 842–843.
- [28] M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *Theor. Chim. Acta* **1970**, *17*, 235–238.
- [29] Relative Energien wurden aus MP4sdq/6-31G\*-EnergierECHNUNGEN abgeleitet; M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2817–2821.
- [30] Ab-initio-ReCHNUNGEN auf dem MCSCF-Niveau: W. W. Schoeller, T. Busch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 635–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 617–619.
- [31] Relative Energien wurden aus MP4sdq/6-31G\*-EnergierECHNUNGEN abgeleitet: V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2221–2223.
- [32] Relative Energien wurden aus MP4sdq/6-31G\*-EnergierECHNUNGEN abgeleitet: B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hoffmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 4.
- [33] Siehe Lit. [21] in Lit. [31].
- [34] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [35] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907–908.
- [36] a) R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909; b) B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *ibid.* **1992**, *104*, 1043–1046 bzw. **1992**, *31*, 1055–1058.
- [37] D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251–254; *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 198–201.
- [38] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C31–C34.
- [39] Zusammenfassung: K. Hasenrück, H.-D. Martin, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1125–1146.