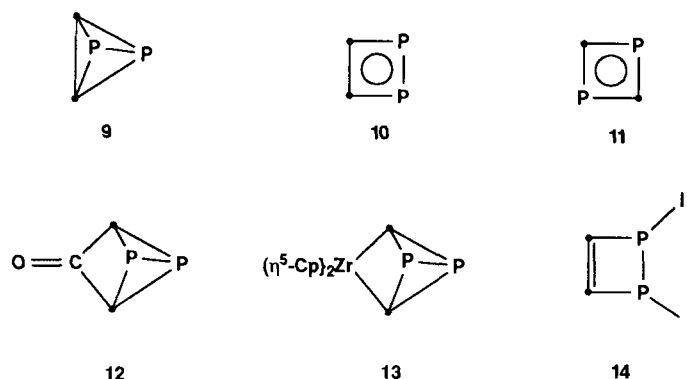
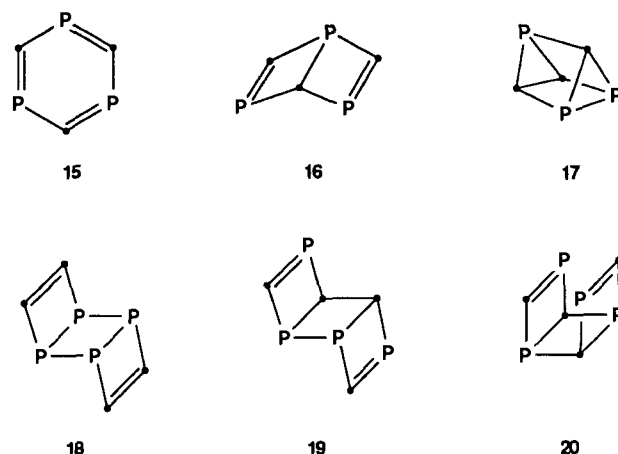


wurden jüngst an $\text{HC}\equiv\text{P}$ -Oligomeren ($\text{HCP} \rightarrow 1/n (\text{HCP})_n$; $n = 2-6$) als Modelle für $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Oligomere durchgeführt. Trotz der unterschiedlichen theoretischen Niveaus zeigen sich folgende Tendenzen: 1) Die Dimerisierung von HCP verläuft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

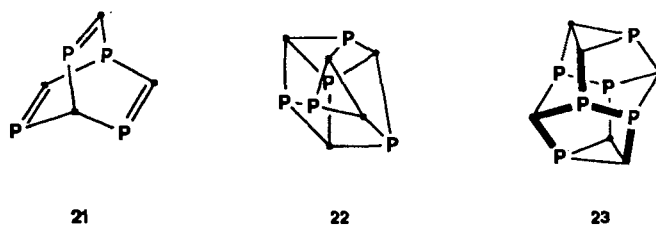


Nach diesen theoretischen Vorhersagen zur Dimerisierung des Phosphaalkins HCP lesen sich nun die jüngsten Versuche zur Synthese der 1,2- und 1,3-Diphosphete **10** bzw. **11** um so spannender. Ausgehend von der tricyclischen Zirkoniumverbindung **13** erfolgt über die Reaktionssequenz Metallkomplexfragment-Austausch/Valenzisomerisierung/reduktive Eliminierung die Synthese von **10**, das jedoch unter diesen Bedingungen sofort zum *anti*-Tricyclooctadien **18** dimerisiert^[31]. Verbindung **18** weist als Strukturbesonderheit einen zentralen, planaren P_4 -Ring auf. Die P-P-Bindungslängen betragen 221.9 und 223.6 pm und die Ringinnenwinkel 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 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**^[31], die ein neues Dimer des 1,3-Diphosphets **11** ist. Wie auch bei anderen Tetrameren^[33] liegen in **19** noch intakte $\text{P}=\text{C}$ -Bindungen vor. Diese weisen jedoch, wie auch der zentrale 1,2-Diphosphetanring, 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 $10 \rightarrow 18$ und $11 \rightarrow 19$ eine Besonderheit. Wenngleich die Reaktion $10 \rightarrow 18$ als eine Diels-Alder-Reaktion klassifiziert wurde und die Reaktion $11 \rightarrow 19$ als Dimerisierung^[32], 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^[20b]. 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



Energieseparation zwischen den energieärmsten Singulett- und Triplettzuständen kleiner ist als im Cyclobutadien^[30].

Die hohe Effizienz metallkontrollierter Syntheseschritte demonstriert einmal mehr die Synthese des 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen-Derivats **21** durch Binger et al.^[34]. Ausgehend von Bis(cyclooctatetraen)zirkonium und *tert*-Butylphosphaacetylen **1** wurde der Zirkonium-Vorläuferkomplex von **21** in 81 % Ausbeute erhalten; durch milde oxidative Dekomplexierung mit Hexachlorethan wurde daraus in 88 % **21** gewonnen. Die Autoren diskutieren einen η^6 -1,3,5-Triphosphabenzolzirconiumkomplex als mögliches Intermediat^[35]. 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**^[36], bereits berichtet wurde und zumindest die HCP-Cyclotrimere thermodynamisch stabiler sind als die Tetramere^[31]. Möglicherweise mehr als ein Hoffnungsschimmer auf diesem Gebiet ist die komplexchemisch gesteuerte 2:1-Cyclootrimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **1** und Acetylen-derivaten zu $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphabenzolkomplexen, aus denen sich der Ligand oxidativ freisetzen läßt^[37].



Sehr ermutigend und weiterer Ansporn für die Synthese von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen dürfte die Synthese des ersten $t\text{BuCP}$ -Hexamers **23** mit dem C_{2n} -symmetrischen p -[3², 5⁶]Octahedran-Käfig sein. Analog der Synthese des schon länger bekannten Pentamers **22**^[38] konnte durch oxidative Kupplung mit $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) aus einem $[\text{P}_2\text{C}_3t\text{Bu}]^-/[\text{P}_3\text{C}_2t\text{Bu}]^-$ -Gemisch, neben anderen Verbindungen, **23** erzeugt werden^[31]. 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⁺) eine Valenzisomerisierung zu Tetraphosphacyclooctatetraenen anzustreben (vgl.^[39]). Daß auch die komplexchemisch gesteuerte Synthese von *t*BuCP-Cyclooligomeren aufregend bleiben wird, belegt die Synthese von **21**, dem ersten 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen. Die Türen zur Entwicklung neuer Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen dürfte besonders die Synthese des *t*BuCP-Hexamers **23** aufgestoßen haben. Zum Verständnis dieser Reaktion – spielen Templateffekte eine Rolle? – sowie zur Entwicklung konsequenter Synthesestrategien werden jedoch noch eine ganze Reihe von Experimenten nötig sein.

Stichworte: Phosphaalkine · 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. Wettling, 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. Westershausen, *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. Bönemann, *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. Abramov, *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-Radikalkation (Lit.[68] in Lit. [20b]) oder die Cyclotetramerisierung von Perfluor-2-buten 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*-Energierrechnungen 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*-Energierrechnungen 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*-Energierrechnungen 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.