

Phosphane und Arsane mit Heteroatomen niederer Koordinationszahl

G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber und M. Westershausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

EINLEITUNG

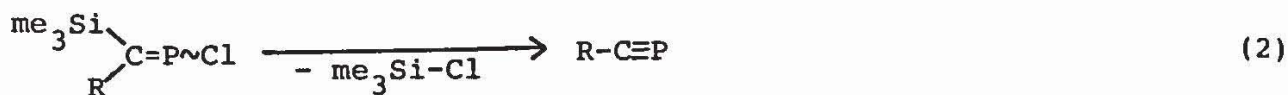
In der anorganischen und elementorganischen Chemie steht gegenwärtig die Frage nach der Existenz, der Synthese und der Reaktivität von Verbindungen, die unter Beteiligung eines Hauptgruppenelementes aus der dritten oder einer höheren Periode eine homo- oder heteronukleare (np-mp) π -Bindung ausbilden und die entgegen der allgemeinen Erwartung bei Zimmertemperatur thermisch stabil sind, im Blickpunkt des Interesses [1]. Während aber unsere Kenntnisse über entsprechende Systeme aus der dritten und vierten Hauptgruppe nur langsam zunehmen, war bei den Alkylidenphosphanen und teilweise auch -arsanen eine überaus rasche Entwicklung zu verzeichnen [2-4]. Nachdem jedoch diese beiden Substanzklassen in den letzten Jahren intensivst bearbeitet worden sind, werden jetzt auch die von verschiedenen Seiten Phosphaalkine genannten Alkylidinphosphane $R-C\equiv P$ eingehender untersucht. Dabei kommt einer Klärung der Frage, ob sie aufgrund ihrer Reaktivität eher als Homologe der Nitrile anzusehen sind oder ob sie im Sinne der Schrägbeziehungen im Periodensystem Ähnlichkeiten mit Alkinen aufweisen, entscheidende Bedeutung zu.

SYNTHESEN

Alkylidinphosphane sind seit 1961 bekannt, als Gier in einer elektrischen Entladung Phosphorwasserstoff mit dem Elektrodenmaterial Kohlenstoff zu Acetylen, Ethylen und dem thermisch instabilen Methylidinphosphan umsetzte [5]. Die Darstellung weiterer Alkylidinphosphane wie beispielsweise des Fluor- [6], des Methyl- [7] und des Trifluormethyl-Derivates [8] sowie der unsubstituierten Verbindung selbst [9] gehen auf Nixon, Kroto und Mitarb. zurück, die seit 1976 über die thermisch induzierte oder eine bei Zimmertemperatur über festem Alkalimetallhydroxid durchgeführte Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Alkyldihalogen- bzw. (1,1-Dihalogenalkyl)phosphanen (Gl. (1)) berichten.



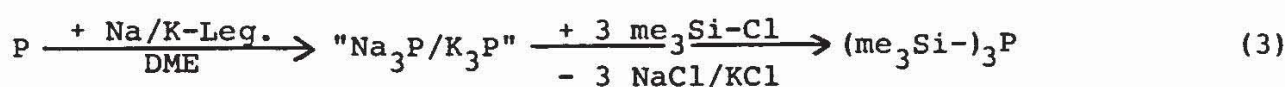
Geringe Mengen an Cyanmethylidinphosphan $N\equiv C-C\equiv P$ bilden sich bei der Copyrolyse von Cyanazid und Dichlormethylphosphan [10]. Die in den Arbeitskreisen von Appel und Maier untersuchte bzw. optimierte Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus [(1-Phenyl-1-trimethylsilyl)methyliden]- und [Bis(trimethylsilyl)methyliden]chlorphosphan führt zum Phenyl- [11] bzw. zu dem thermisch etwas beständigeren Trimethylsilylmethylidinphosphan [12] (Gl. (2)). Die soweit aufgeführten Verfahren liefern zum Teil sehr instabile und deshalb nur spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisierte Verbindungen; eine kurze Zusammenfassung hierzu findet sich in den Publikationen [3,13], eine umfassendere ist in Vorbereitung.



me = CH₃; R = H₅C₆; me₃Si

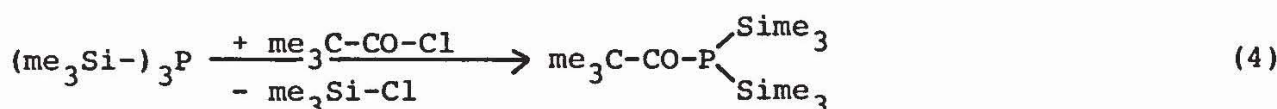
Synthese aus Tris(trimethylsilyl)phosphan

Eingehendere Untersuchungen zur Reaktivität von Alkylidinderphosphanen können aber erst durchgeführt werden, seitdem die von uns [13] bzw. in Zusammenarbeit mit Regitz u.a. [14] synthetisierten, bei Zimmertemperatur unter Inertgas beständigen Verbindungen 2,2-Dimethylpropylidinder- und Adamant-1-ylmethylidinderphosphan bekannt sind. Bei der Synthese des zuerst genannten Phosphaalkins geht man von dem aus Natrium-Kalium-Legierung, weißem Phosphor und Chlortrimethylsilan in 1,2-Dimethoxyethan mit sehr guten Ausbeuten in präparativen Mengen leicht zugänglichen Tris(trimethylsilyl)phosphan [15] aus (Gl. (3)), setzt es zum 2,2-Di-

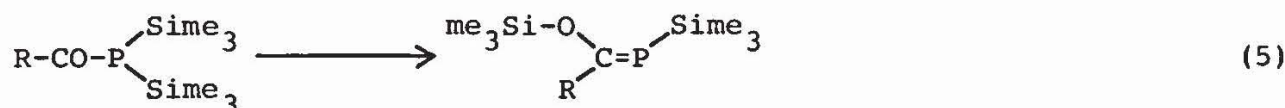


DME = 1,2-Dimethoxyethan

methylpropionylbis(trimethylsilyl)phosphan um (Gl. (4)) und isoliert

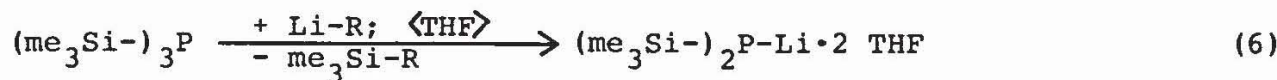


schließlich das über die 1,3-Verschiebung der zweiten Trimethylsilyl-Gruppe gebildete [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidinder]trimethylsilylphosphan [16] (Gl. (5)).



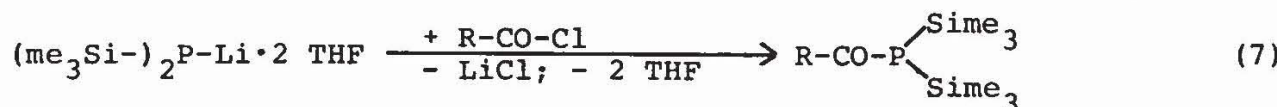
R = me₃C; Adamant-1-yl u.a.

Da vermutlich infolge eingeschleppter Säurespuren Reaktion (4) häufig nicht auf der Stufe der Monosubstitution stehen bleibt, sondern bis zum Triacylphosphan weiterläuft, kann das entsprechende Acylbis(trimethylsilyl)phosphan wesentlich einfacher aus dem nach Gl. (6) leicht

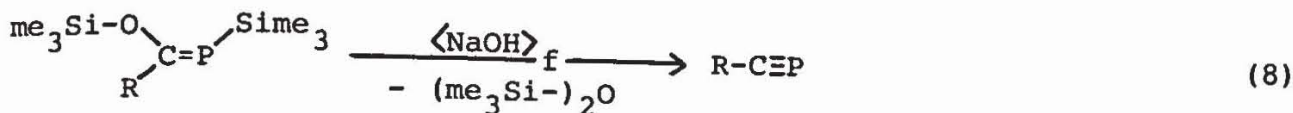


R = me; n-C₄H₉

zugänglichen Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid·2 THF [17] und Acylhalogenid dargestellt werden (Gl. (7)) [14]. Unter der Katalyse von



wenig festem Natriumhydroxid spalten dann die in 1,2-Dimethoxyethan oder ähnlichen Ethern gelösten [1-(Trimethylsiloxy)alkylidinder]trimethylsilylphosphane leicht Hexamethyldisiloxan ab und gehen in die entsprechenden Phosphaalkine (Gl. (8)) [13,14] über. Auch das thermisch insta-

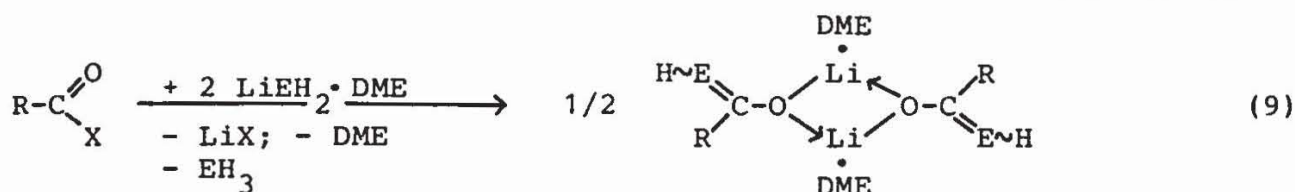


R = me₃C; Adamant-1-yl; me₂HC; cyclo-Hexyl

bile Isopropyl- und Cyclohexyl-Derivat konnten auf diesem Wege erzeugt und in der Gasphase IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [18]. Die von Regitz u.a. [14] am Beispiel der Adamant-1-yl-Verbindung untersuchte, durch Tetra(n-butyl)ammonium-fluorid auf Silicagel katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan läuft bei Temperaturen um +90°C ab.

Synthese aus Phosphan und Arsan

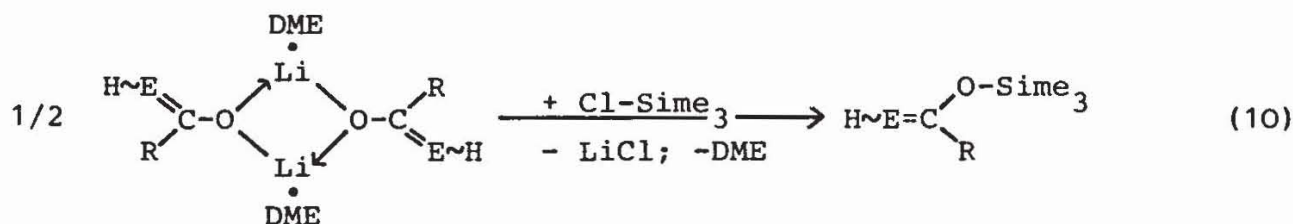
Ein weiterer, unter Umständen sehr schonender, von Phosphor- bzw. Arsenwasserstoff ausgehender Syntheseweg für thermisch instabile Alkyldinphosphate und -arsane wird gegenwärtig ausgearbeitet [19]. Das von Fritz, Schäfer und Hölderich [20] aus Phosphan und Lithiummethyl in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei tiefen Temperaturen dargestellte Monolithiumphosphid·DME sowie das von uns auf analogem Weg erhaltene Arsenid [19] reagieren mit einer Reihe von Acylhalogeniden im Molverhältnis 2 zu 1 unter Substitution des Lithiumatoms und anschließendem Metall-Wasserstoff-Austausch zu Lithium-monoacylphosphiden·DME bzw. -monoacylarseniden·DME (Gl. (9); X = Cl). Allerdings bleiben nur die Um-



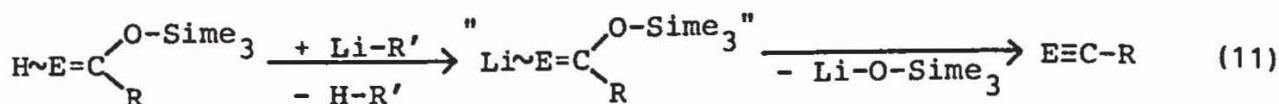
X = Cl: E = P; R = Mesityl, H₅C₆; X = O-R': E = P; R = H, Alkyl, Aryl
E = As; R = Mesityl

setzungen mit aromatischen Carbonsäurechloriden wie Mesityl- und Benzoylchlorid auf der Stufe des Monoacyl-Derivates stehen; mit aliphatischen Acylhalogeniden wie beispielsweise dem 2,2-Dimethylpropionylchlorid entstehen Gemische aus dem jeweiligen Lithium-monoacylphosphid·DME und -diacylphosphid·DME.

In Analogie zu kürzlich von Liotta und Mitarb. publizierten Untersuchungen am Monokaliumphosphid [21] können Lithium-monoacylphosphide·DME in wesentlich einfacherer Reaktion aus Carbonsäureestern synthetisiert werden (Gl. (9); X = O-R'), wobei eine Bildung der Diacyl-Verbindungen unterbleibt [19]. Die inzwischen mit recht unterschiedlichen Substituenten R am Carbonylkohlenstoffatom dargestellten und am Beispiel der Mesityl-Derivate strukturell aufgeklärten Verbindungen liegen als Alkyldinphosphate bzw. -arsane vor; das DME-komplexierte Lithiumatom ist an den Sauerstoff der Acylgruppe gebunden. Die entsprechenden Alkyldinphosphate und wahrscheinlich auch -arsane bilden sich, wenn diese Verbindungen zunächst bei tiefen Temperaturen mit Chlortrimethylsilan zu den [1-(Trimethylsiloxy)alkyldin]-Derivaten (Gl. (10)) umge-



setzt und diese dann mit Lithiumorganen in die sehr instabilen, unter Abgabe von Lithium-trimethylsilanolat leicht zerfallenden Phosphide bzw. Arsenide überführt werden (Gl. (11)).

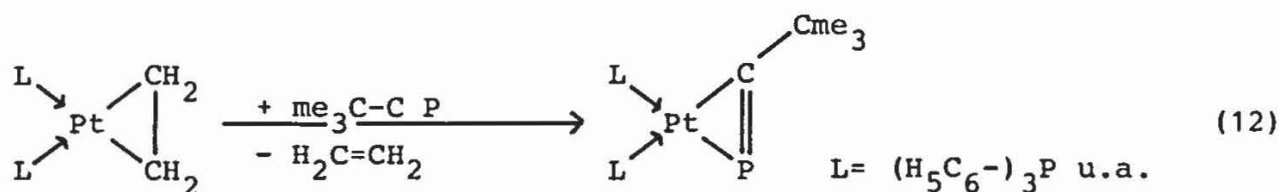


REAKTIONEN

Alkylidindiphosphane als Liganden bei Übergangsmetallkomplexen

Neben den mehr dem Bereich der organischen Chemie zuzurechnenden 1,3-dipolaren und den [4+2]-Cycloadditionen [14,22] zeigt das inzwischen eingehend untersuchte 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan eine überraschend hohe Reaktivität gegenüber Komplexverbindungen der Übergangsmetalle in niedrigen Oxydationsstufen, wobei das Phosphaalkin prinzipiell als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Donator auftreten kann. Allerdings ist die Synthese eines Komplexes mit allein endständig gebundenem Alkylidindiphosphan-Liganden wie beispielsweise $\text{Me}(\text{CO})_x\text{P}\equiv\text{C-R}$ unseres Wissens bisher nicht

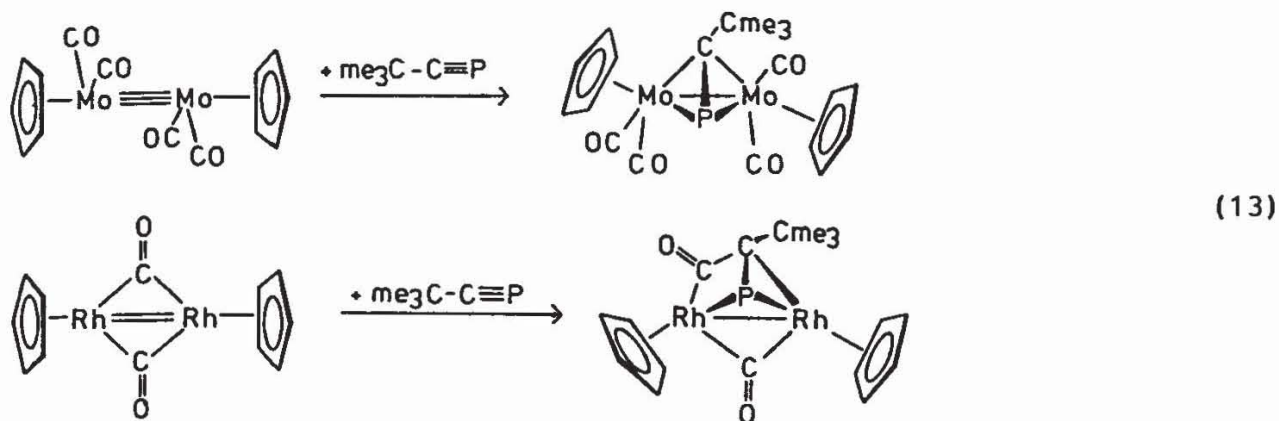
gelingen. In umfangreichen Untersuchungen von Nixon und Mitarb. konnten aber mit einer Reihe unterschiedlicher Platin-Komplexe unter Freisetzen von Ethylen (Gl. (12)) [23] oder Bis(diphenylphosphanyl)ethan [24] Verbindungen mit "side-on" gebundenem Alkylidindiphosphan syntheti-



siert werden. Die röntgenstrukturanalytisch am Bis(triphenylphosphan)-Derivat [23] ermittelten Bindungsparameter ($\text{P}=\text{C}$ 167 pm; $\text{Pt}-\text{C}-\text{P}$ 79° ; $\text{C}-\text{P}-\text{Pt}$ 57° ; $\text{P}-\text{Pt}-\text{C}$ 45°) lassen sich am besten mit der Ausbildung eines Metallaphosphacyclopropen-Systems erklären. Im Hinblick auf die seit Jahrzehnten bekannten Acetylen-Komplexe der Übergangsmetalle [25] überrascht die hinsichtlich ihrer Reaktivität große Ähnlichkeit zwischen Alkylidindiphosphanen und Alkinen.

Addition an Me-Me Mehrfachbindungen der Übergangsmetalle

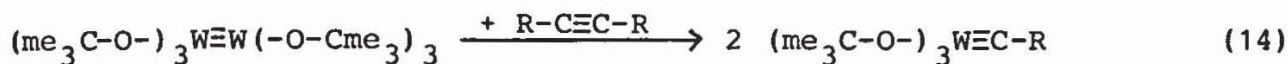
Obwohl erst seit einigen Jahren Synthese und Reaktivität von Komplexen mit einer Metall-Metall-Mehrfachbindung stärker im Vordergrund des Interesses stehen [26], ist doch inzwischen die Addition von Alkinen an solche Systeme eingehend bearbeitet worden. Da im Hinblick auf die bereits angesprochene Ähnlichkeit zwischen Verbindungen mit $\text{C}\equiv\text{C}$ und $\text{P}\equiv\text{C}$ Gruppe analoge Reaktionen mit Alkylidindiphosphanen zu erwarten waren, haben Herrmann, Ziegler und Mitarb. [27] die Anlagerung des von uns synthetisierten 2,2-Dimethylpropylidindiphosphans an Tetracarbonyldi(η^5 -cycloheptadienyl)dimolybdän mit Mo-Mo Dreifachbindung und Dicarbonyl-di(η^5 -pentamethylpentadienyl)dirhodium mit Rh-Rh Doppelbindung untersucht (Gl. (13)). Über die von analogen Umsetzungen mit Alkinen bereits bekannte Addition bilden sich die mit nahezu quantitativer Ausbeute zugänglichen polycyclischen Verbindungen. Der zuerst aufgeführte Dimolybdänphosphatetrahedran-Komplex wurde gleichzeitig auch im Arbeitskreis von Nixon dargestellt, allerdings dann als $\text{W}(\text{CO})_5^-$ Addukt isoliert [28]. Mit dem energetisch wieder verfügbaren freien



Mo: Cyclopentadienyl; Rh: Pentamethylcyclopentadienyl

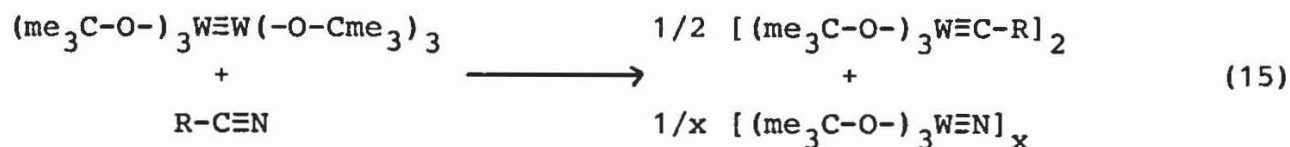
Elektronenpaar am Phosphoratom wird die Gesamtzahl von maximal sechs Elektronen für die Bindung des Alkylidinphosphans an drei Übergangsmetallatome genutzt.

Zweikernkomplexe mit Me-Me Mehrfachbindung wie Hexa(tert-butoxy)diwolfram beanspruchen als Edukte für erfolgreich bei Metathesereaktionen einzusetzende Katalysatoren besondere Beachtung. Nach Untersuchungen von Schrock und Mitarb. [29] sind beispielsweise die nach Gl. (14)



R= me, Cme₃ u.a.

zugänglichen, unter milden Bedingungen wirksamen und in Abwesenheit von Sauerstoff lange Zeit beständigen Alkylidinkomplexe des Wolframs für diese Zwecke besonders gut geeignet. Im Hinblick auf entsprechende Reaktionen mit Alkylidinphosphanen kommt aber auch den Umsetzungen mit Nitrilen Bedeutung zu. Wie Schrock, Chisholm u.a. [30,31] gezeigt haben, entstehen unter Spaltung der C≡N Bindung dimere Alkylidin-tri(tert-butoxy)-Verbindungen des Wolframs sowie das über lineare W≡N→W Brücken polymere Tri(tert-butoxy)nitridowolfram (Gl. (15)).

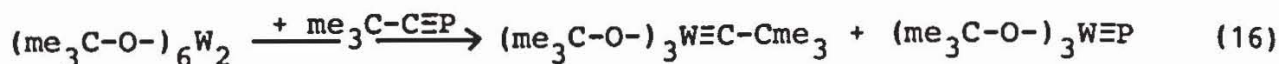


R= me, H₅C₆ u.a.

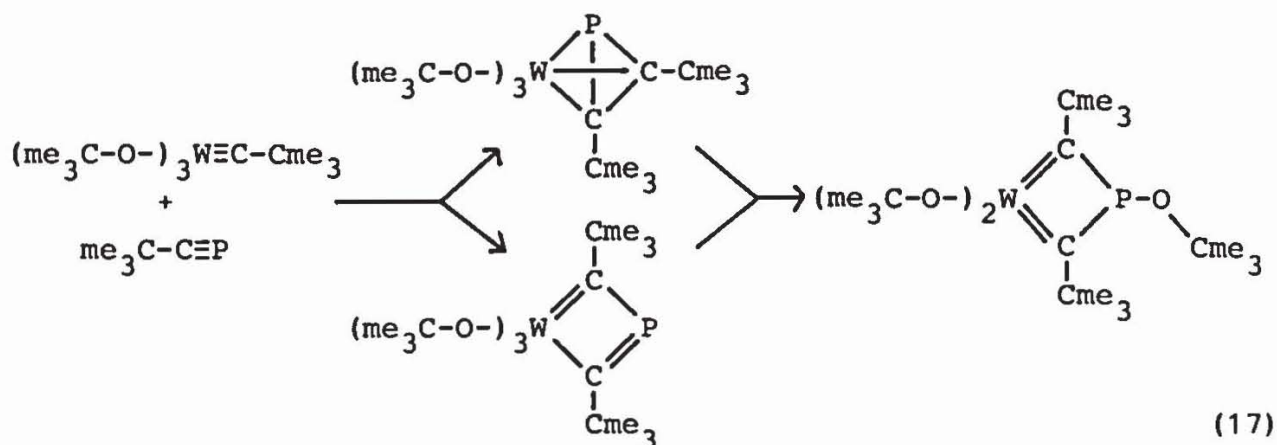
Die von uns in Benzol durchgeführte Reaktion zwischen Hexa(tert-butoxy)-diwolfram und 2,2-Dimethylpropylidinphosphan im Überschuß liefert verschiedene, bisher nur teilweise aufgeklärte Verbindungen; als Hauptprodukt ließ sich 1,3,3-Tri(tert-butoxy)-2,4-di(tert-butyl)-1-phosphat-3-wolframacyclobuta-2,3-dien isolieren [32]; seine Struktur wurde mit Röntgenbeugungsmethoden (Pbca; R= 0,055) ermittelt. Das Vorliegen von zwei kumulierten C-W Doppelbindungen steht mit der Winkelsumme von 360° an den sp²-hybridisierten Ringkohlenstoffatomen sowie mit einem mittleren C-W Abstand von 187 pm im Einklang, wobei durch Vergleich mit einer Reihe ähnlicher Organometallverbindungen des Wolframs einem Bindungsgrad von etwa eins, zwei oder drei C-W Bindungslängen im Bereich von 205 bis 215, von 186 bis 194 bzw. von 176 bis 181 pm zuzuordnen sind. Die Bindungsverhältnisse im gewinkelten C=W=C Fragment können am einfachsten mit einer sp³-Hybridisierung am Wolframatom und einer Überlappung der zur Ringebene senkrecht angeordneten p_z-Orbitale

an den Ringkohlenstoffatomen mit dem d_{xz} - und dem d_{yz} -Orbital am Übergangsmetall beschrieben werden.

Hinsichtlich der Bildung des 1-Phospha-3-wolframacyclobuta-2,3-diens nehmen wir an, daß sich über eine metatheseähnliche Reaktion (Gl. (16))

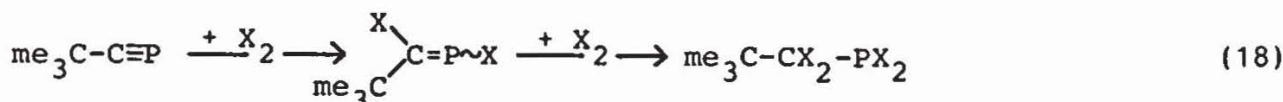


zunächst Tri(tert-butoxy)-(2,2-dimethylpropylidin)- und Tri(tert-butoxy)phosphidowolfram bilden; allerdings konnte die letztgenannte Verbindung bisher nicht isoliert werden. Der Alkyldin-Komplex setzt sich dann mit überschüssigem Phosphaalkin unter Addition zu einem Phospha-wolframatomtetraeder oder einem 1-Phospha-3-wolframacyclobuta-2,4-dien weiter um. Letztendlich erfolgt Stabilisierung der bislang nicht nachgewiesenen Zwischenprodukte unter 1,3-Verschiebung einer (tert-Butoxy)-Gruppe vom Wolfram- zum Phosphoratom (Gl. (17)).



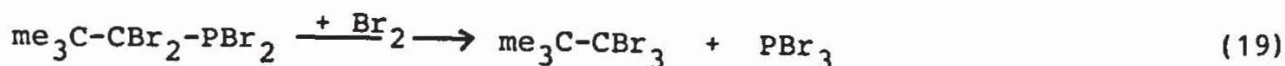
Halogene

Alkine reagieren mit Halogenen unter stufenweiser Addition; in analoger Weise setzt sich auch das inzwischen etwas intensiver untersuchte 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Brom sowie mit Chlor und Iod um [33]. Dabei kann mit Ausnahme des anscheinend sehr reaktiven Dibrom-Derivates zunächst das zu erwartende (2,2-Dimethyl-1-halogenpropylidin)-halogenphosphan ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Gl. (18)).



X= Cl, Br, I

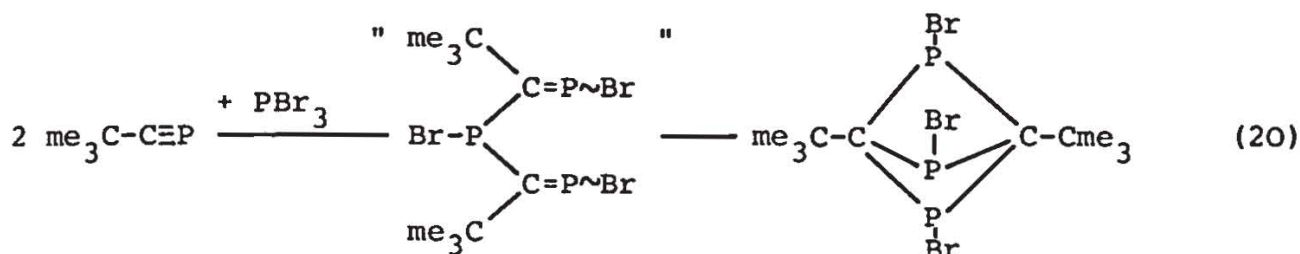
Das bislang nur beim Dichlor-Addukt beobachtete Auftreten von zwei mit δ -Werten von +268 und +197 ppm zu sehr tiefem Feld verschobenen Signalen deutet auf das Vorliegen eines (E)/(Z)-Isomerengemisches hin; allerdings wurden unseres Wissens nur bei Phospha-amidinen [34] derart große Unterschiede in den chem. Verschiebungen publiziert [35]. Bei weiterer Halogenzugabe bildet sich dann ein (2,2-Dimethyl-1,1-dihalogenpropyl)dihalogenphosphan. Am Beispiel der Umsetzungen mit Brom läßt sich schließlich nachweisen, daß mit einem Überschuß an Halogen die stark belastete Kohlenstoff-Phosphor-Bindung gespalten und neben Phosphor(III)-bromid 1,1,1-Tribrom-2,2-dimethylpropan entsteht (Gl. (19)).



Analoge Reaktionen mit Adamant-1-ylmethylidinphosphan werden gegenwärtig untersucht.

Halogenide der Hauptgruppenelemente

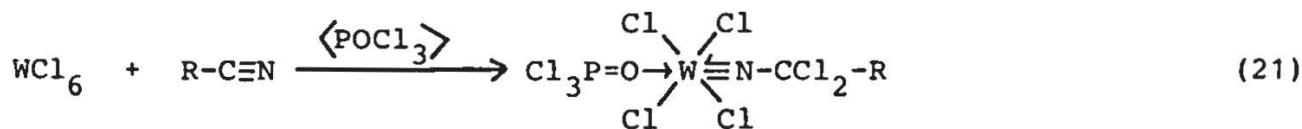
Nachdem bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verfolgung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Addition von Halogenen an Phosphaalkine eine Folgereaktion zwischen bereits gebildetem Phosphor(III)-bromid und noch unverbrauchtem 2,2-Dimethylpropylidinphosphan zu erkennen gewesen war, wurden präparative Mengen beider Komponenten bei $+60^\circ\text{C}$ in Benzol miteinander umgesetzt. Während aber mit Alkinen lediglich die entsprechenden 1:1-Addukte isoliert werden können [36], bildet sich hier über NMR-spektroskopisch bislang nicht faßbare, instabile Alkylidenphosphate der Bicyclus 2,4,5-Tribrom-1,3-di(tert-butyl)-2,4,5-triphospha-bicyclo-[1.1.1.]pentan (Gl. (20)).



Die mit 73proz. Ausbeute in Form quaderförmiger, farbloser Kristalle isolierte Verbindung wurde NMR- $\{\delta(^{31}\text{P}) = +49 \text{ ppm}\}$ und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und röntgenstrukturanalytisch ($R\bar{3}$; $R = 0,030$) charakterisiert. Das Molekül läßt sich am besten durch eine in der Äquatorebene aufgeschnittene trigonale Bipyramide beschreiben; die gegenseitige Anordnung von nichtbindendem Elektronenpaar und Bromsubstituent an den Phosphoratomen erfolgt unter Erhalt der dreizähligen Symmetrie. Während die mittleren P-C und P-Br Bindungslängen mit 187 bzw. 231 pm kaum vom Standard abweichen, sind besonders die mit 74° bzw. 88° kleinen Ringinnenwinkel am Phosphor- und Kohlenstoffatom sowie der große Wert von 127° für den P-C-C Winkel hervorzuheben [37].

Halogenide der Übergangsmetalle

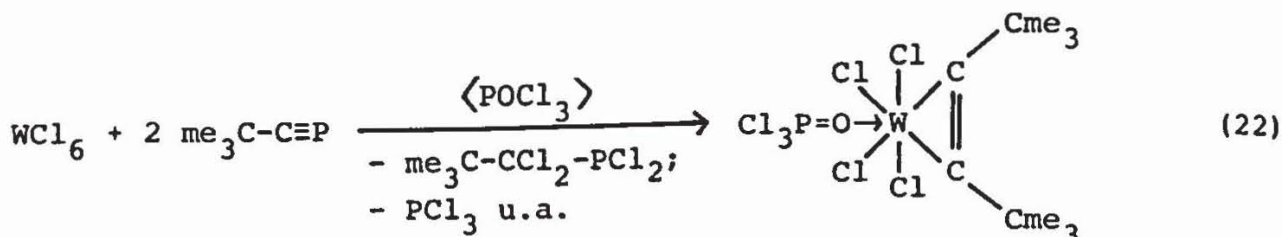
Nach Untersuchungen von zunächst Fowles und Mitarb. [38] sowie später von Dehnicke, Weiher und Fenske [39] am Chlor- und Trichlormethyl-Derivat reagieren Nitrile mit Wolfram(VI)-chlorid in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Phosphortrichloridoxid unter Verschiebung von zwei Chloratomen vom Wolfram- zum Kohlenstoffatom der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe. Wie Röntgenstrukturanalysen zeigen, liegen die gebildeten Verbindungen als Nitrenkomplexe mit einer W-N-Dreifachbindung vor (Gl. (21)). Da seiner-



$\text{R} = \text{Cl}, \text{CCl}_3$ u.a.

zeit ähnliche, inzwischen allerdings von Cowley [40] dargestellte Systeme mit einer Mehrfachbindung zwischen Phosphor- und Übergangsmetallatom noch nicht bekannt waren, wurde im Bemühen um die Synthese solcher Komplexe 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Wolfram(VI)-chlorid und Molybdän(V)-chlorid umgesetzt. Unter Spaltung der P-C Dreifachbindung entstehen neben Dichlor(1,1-dichlor-2,2-dimethylpropyl)phosphan und Phosphor(III)-chlorid Di(tert-butyl)acetylen-Komplexe des vierwertigen

Wolframs (Gl. (22)) [41] bzw. dreiwertigen Molybdäns [42]; noch ver-

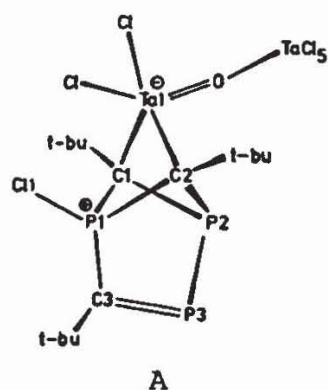


fügbare Koordinationsstellen werden von Solvensmolekülen besetzt. Die über eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Wolframverbindung weist eine Metallacyclopropen-Einheit auf, während im zweikernigen Molybdänkomplex ein (μ_2 -Acetylen)-Molekül und zwei (μ_2 -Chlor)-Liganden die beiden Metallatome miteinander verknüpfen. Die hier zu erkennende, aber lange Zeit nicht beachtete Möglichkeit einer Koordination von Alkinen an Übergangsmetallhalogenide wie WCl₄ und MoCl₃ hat dann in der Arbeitsgruppe von Dehnicke zu weiteren, bemerkenswerten Analogreaktionen geführt [43].

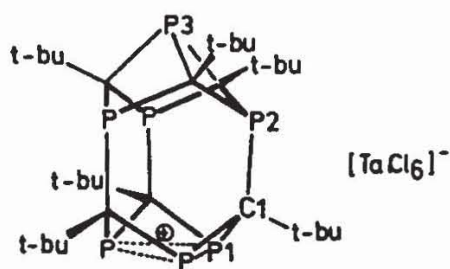
Einen anderen, aber umso überraschenderen Verlauf nimmt die in Dichlormethan durchgeführte, jedoch noch nicht völlig aufgeklärte Reaktion zwischen 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan und Tantal(V)-chlorid. Beim Aufarbeiten des Ansatzes konnten wir bisher durch Umkristallisieren ein gelbes Hauptprodukt A sowie in geringen Mengen tief dunkelrote, quaderförmige Kristalle B der Zusammensetzung [(me₃C)CP]₆P⁺TaCl₆⁻ abtrennen:

Nach der an einem säulenförmigen Kristall von Verbindung A durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (P2₁/c; R= 0,047) wurde ein zwitterionisches polycyclisches Chlorphosphonium-dialkano-dichloro-oxotantalat(V) isoliert, dessen Ta=O Gruppe ein weiteres TaCl₅-Molekül koordinativ bindet [44]. Wenn auch die Herkunft des Sauerstoffatoms noch nicht abschließend geklärt ist, wobei eine Verunreinigung der Edukte durch Hexamethyldisiloxan bzw. Tantaltrichloridoxid oder nicht hinreichend getrocknete Lösungsmittel zu diskutieren wären, so vermittelt doch die Struktur des elementorganischen Molekülteils entscheidende Einblicke in den Reaktionsablauf. Wie bei der analogen Umsetzung mit Phosphor(III)-bromid (Gl. (20)) tritt auch hier zunächst Addition von zwei Element-Halogen-Bindungen an zwei 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan-Moleküle und anschließende Cyclisierung der intermediär auftretenden, über Kohlenstoff an Tantal gebundenen Alkylidenchlorphosphan-Einheiten auf. Nach Ablösen eines ursprünglich an das Phosphoratom P2 gebundenen Chloratoms als Anion durch das Lewis-acide Metallzentrum bleibt ein vermutlich sehr instabiles Phosphenium-Kation [45,46] zurück, das sich unter Addition eines weiteren Alkylidinderphosphan-Moleküls und Verschieben der positiven Ladung von P2 nach P1 stabilisiert. Mit einem P3-C3 Abstand von 169 pm tritt ein für Alkylidinderphosphane typischer [3] Wert auf; die große Ähnlichkeit zwischen der gegenüber dem Standardwert von 221 pm auf 236 pm verlängerten Einfachbindungslänge P2-P3 und dem gegenüber der Summe der vdW-Radien von 370 pm auf 242 pm drastisch verkürzten transannularen Kontakt P1-P2 entzieht sich aber bislang einer schlüssigen Interpretation.

Auch die Struktur der tiefroten Kristalle (B) konnte mit Röntgenbeugungsmethoden (R $\bar{3}$; R= 0,037) aufgeklärt werden [47]. Im Festkörper liegen neben Hexachlorotantalat(V)-Anionen kompliziert gebaute, polycyclische Kationen der Zusammensetzung [(me₃C)CP]₆P⁺ vor. Wie bei der Bildung von Verbindung A bewirkt die Anwesenheit von Tantalhalogenid die formale Trimerisierung von 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan, wobei gegebenenfalls ein 1,3,5-Triphosphabenzol auftreten könnte. Im vor-

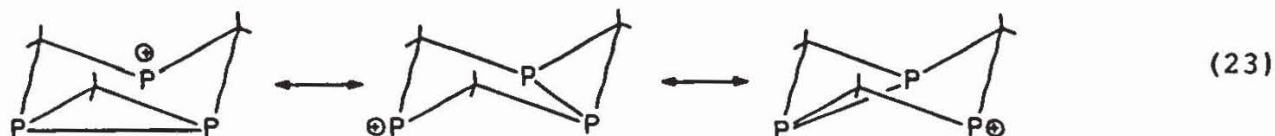


A



B

liegenden Reaktionsmedium scheint dieser Heterocyclus aber sehr instabil zu sein und setzt sich rasch weiter um. Das letztendlich charakterisierte Kation baut sich aus zwei gegeneinander versetzten 1,3,5-Triphosphacyclohexan-Ringen auf. Während freie Valenzen des oberen Ringes 2 durch das Phosphoratom P3 abgesättigt werden, ist im unteren Ring 1 die positive Ladung zu lokalisieren. Wie aus dem Vergleich der Ringinnenwinkel an den Kohlenstoff- und Phosphoratomen beider Ringe {P2-C2-P2' 119°; C2-P2-C2' 83°/P1-C1-P1' 82°; C1-P1-C1' 108°} sowie der transannularen P-P Abstände {P2-P2' 322 pm/P1-P1' 245 pm} eindeutig hervorgeht, treten zwischen den Phosphoratomen aus Ring 1 transannuläre bindende Wechselwirkungen auf. Da aufgrund der durch das Atom P3 und die Zentren der sesselförmigen 1,3,5-Triphosphacyclohexan-Ringe laufenden dreizähligen Drehachse die symmetrieäquivalenten Phosphoratom P1 der unteren Einheit an der positiven Ladung und einer P-P Bindung, wie in Gl. (23) dargestellt, gleichermaßen teilhaben, liegt das bisher unbekannte 1,3,5-Triphospha-trishomocyclopropenylum-Kation vor.



(23)

Die dem Bereich der organischen Chemie zuzuordnenden Mono-, Bis- und Trishomocyclopropenylum-Kationen werden seit etwa zwei Jahrzehnten untersucht [48]; erst kürzlich berichteten Maier, Irngartinger und Mitarb. über ein röntgenstrukturanalytisch charakterisiertes Tetra(tert-butyl)monohomocyclopropenylum-triiodid [49]. Die im hier vorliegenden 1,3,5-Triphospha-trishomo-Derivat vorherrschenden Bindungsverhältnisse lassen sich am besten mit der Überlappung der von den Phosphoratomen P1 in das Zentrum von Ring 1 weisenden p-Orbitale beschreiben, wobei das tiefstliegende Molekülorbital der geschlossenen Dreizentrenbindung [50] mit zwei Elektronen zu besetzen ist.

Reaktionen von Verbindungen mit polarer $E^{\delta-}-X^{\delta+}$ Gruppe

Überraschenderweise wurde die Reaktivität von Alkyldi- bzw. Alkylidylphosphanen gegenüber Edukten mit polarer $E^{\delta-}-X^{\delta+}$ Gruppe bisher kaum untersucht. Lediglich Gier [5] sowie Appel, Maier und Mitarb. [11,12] nutzten die Umsetzungen von Methylidin- bzw. Phenylmethylidin- und Trimethylsilylmethylidinphosphan mit Chlorwasserstoff, um diese thermisch instabilen und meist in nur geringen Mengen isolierten Verbindungen durch Überführung in die Alkyldichlor-Derivate (Gl. (24)) eindeutig zu charakterisieren. Andere Autoren berichten über die Rückreaktion zwischen Chlorwasserstoff und dem pyrolytisch aus Dichlorethylphosphan erzeugten Phosphaalkin [7,51]. Im eigenen Arbeitskreis sind wir gegenwärtig

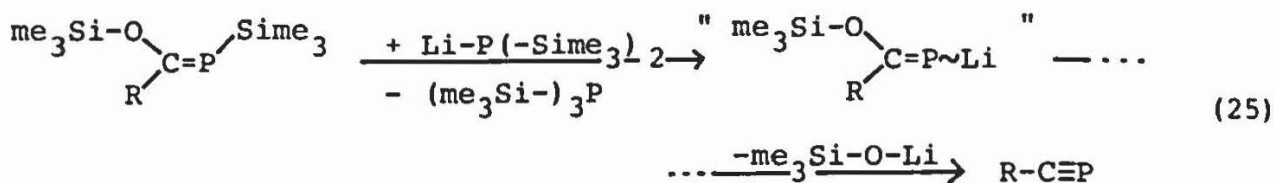


R= H, H₅C₆, me₃Si

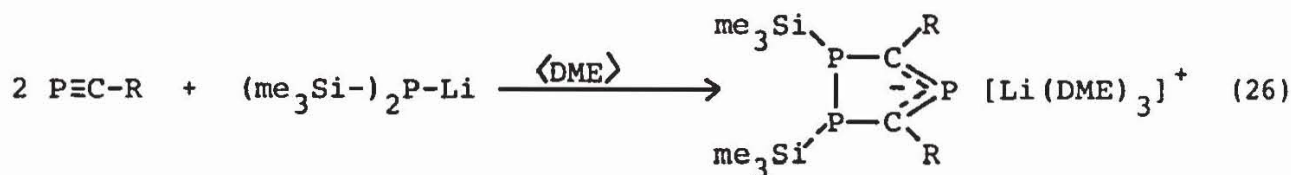
bemüht, diese bei Alkinen gut bekannten Additionen unter Einbeziehung weiterer Wasserstoffverbindungen auf 2,2-Dimethylpropylidin- und Adamant-1-ylmethylidinphosphan zu übertragen.

Lithium-1,2,4-triphosphacyclopentadienid·3 DME und -1,2,4-triphosphacyclopent-3-en-5-id·3 DME

Zum Abschluß sei noch auf kürzlich entdeckte Umsetzungen von Alkylidinphosphanen eingegangen, die bei geschickter Wahl der Edukte zu einer großen Zahl weiterer bemerkenswerter Verbindungen führen könnten. Im Rahmen von Versuchen, thermisch instabile Phosphaalkine aus [1-(Trimethylsilyloxy)alkyliden]trimethylsilylphosphanen und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid entsprechend Gl. (25) bei möglichst tiefen Tempe-

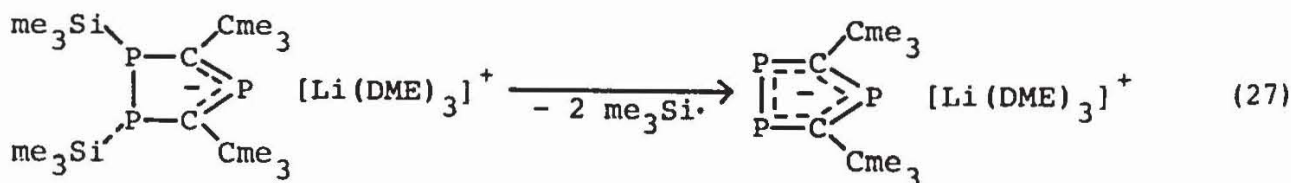


raturen in Lösung darzustellen, wurde auf diesem Wege zunächst das beständige tert-Butyl-Derivat me₃C-C≡P synthetisiert. Überraschenderweise schließt sich aber eine Folgereaktion an, die als Addition von noch vorhandenem oder aus Lithium-trimethylsilanolat und Tris(trimethylsilyl)phosphan erneut gebildetem Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid an Alkylidinphosphan im Molverhältnis 1 zu 2 verstanden werden könnte (Gl. (26)). Über eine im Detail noch ungeklärte Abspaltung der Trimethyl-



R= Cme₃, C₆H₅ u.a.

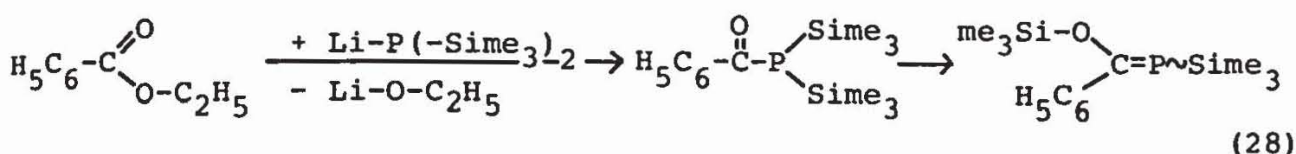
silyl-Gruppen, die bei weniger reaktiven und zugleich thermisch stabileren Alkylidinphosphanen vermutlich in Konkurrenz zur Addition ablaufen kann, bildet sich Lithium-3,5-di(tert-butyl)-1,2,4-triphosphacyclopentadienid·3 DME (Gl. (27)). Die mit ca. 25proz. Ausbeute in Form



langer Nadeln isolierte, schwach gelbe Verbindung kann leicht an ihrem charakteristischen 24,3-MHz-³¹P-NMR-Spektrum von Typ AB₂ (δ_A = 252,5; ²J_{A-B} = 51 Hz; δ_B = 239 ppm; Deuterobenzol-d₆) erkannt werden. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (P₂,/n; R= 0,046) liegen im Festkörper neben den von je drei 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen verzerrt oktaedrisch umgebenen Lithium-Kationen isolierte 1,2,4-Triphosphacyclo-

pentadienid-Anionen vor. Der P-P und der mittlere P-C Abstand sind gegenüber dem Standard für Einfachbindungen von 221 bzw. 185 pm stark verkürzt; mit 211 und 175 pm liegen sie in dem für das konjugierte 6π -Elektronen-System zu erwartenden Bereich [52].

Der im vorausgehenden Abschnitt diskutierte Mechanismus stützt sich auf die Bildung eines bei der Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid mit Ethylbenzoat isolierten 1,2,4-Triphosphacyclopent-3-en-5-ids [53]. Bei dieser Reaktion dürfte zunächst Lithium-ethanolat sowie über die Stufe der thermisch unbeständigen Benzoylbis(trimethylsilyl)-Verbindung [1-(Trimethylsilyloxy)-1-phenylmethyliden]trimethylsilylphosphan entstehen (Gl. (28)). Das im weiteren Verlauf der Re-



aktion nach Gl. (25) gebildete, aber bisher nicht nachgewiesene, thermisch instabile Phenylmethylidinphosphan setzt sich dann so rasch unter Addition von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid zum Heterocyclus um (Gl. (26)), daß eine konkurrierende Abspaltung beider Trimethylsilylgruppen durch das Alkyldinphosphan unterbleibt und neben einem roten, strukturell bislang nicht aufgeklärten Nebenprodukt mit 40proz. Ausbeute das tiefgrüne, metallähnlich glänzende Lithium-3,5-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphapent-3-en-5-id \cdot 3 DME erhalten werden kann.

Das 24,3-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum der in 1,2-Dimethoxyethan gelösten Verbindung weist im Gegensatz zum bereits diskutierten 1,2,4-Triphosphacyclopentadienid das für ein AX $_2$ -System charakteristische Muster auf ($\delta_{\text{A}} = +275$; $^2J_{\text{A-X}} = 33$ Hz; $\delta_{\text{X}} = -87,5$ ppm). Der röntgenstrukturanalytisch ($P2_1/c$; $R = 0,036$) ermittelte P-P sowie der mittlere exocyclische P-Si und P-C Abstand entsprechen mit 219, 227 und 184 pm der Erwartung; die innerhalb der doppelten Standardabweichung gleichen endocyclischen P-C Bindungslängen im 2-Phosphaallyl-Anion nähern sich mit 172 pm den für isolierte P-C Systeme charakteristischen Werten von 168 bis 170 pm [3]. Eine derart starke Verkürzung gegenüber der Einfachbindung steht im Einklang mit einer überschlägigen Betrachtung der elektronischen Verhältnisse im Sinne einer offenen 4-Elektronen-3-Zentrenbindung, wobei die Energie des bindenden Molekülorbitals um das 2fache des Resonanzintegrals β gegenüber der Nulllinie abgesenkt ist [50].

ERWARTUNG

Ausblickend lassen sich beim gegenwärtigen Stand der Forschung folgende Schlüsse ziehen:

1. Die im Anfang gestellte Frage nach der Reaktivität von Alkyldinphosphanen kann aufgrund der bisher vorliegenden Arbeiten im Sinne einer weitgehenden Ähnlichkeit mit Alkinen entschieden werden; allerdings müssen sich für eine endgültige Aussage weitere eingehende Untersuchungen anschließen.
2. Die röntgenstrukturanalytisch gesicherte Bildung eines 1,3,5-Triphospha-trishomocyclopropenylium-Kations ist unseres Erachtens darauf zurückzuführen, daß durch die Größe der Heteroatome eine bessere Überlappung der ausgedehnteren Atomorbitale erfolgen kann, als sie bei den analogen Kohlenstoffverbindungen möglich ist. Der Nachweis weiterer Beispiele wird sicherlich gelingen.

3. Die Einbeziehung von Übergangselementen eröffnet den Zugang zu Bindungen, wie sie mit beispielsweise dem gewinkelten Allensystem des 1-Phospha-3-wolframacyclobuta-2,3-diens bei den reinen Kohlenstoffverbindungen nicht vorkommen. Angesichts der Bedeutung katalytischer Prozesse sei davor gewarnt, die den Hauptgruppenelementen in vielem ähnliche Chemie der Übergangselemente in hohen Oxydationsstufen allzusehr zu vernachlässigen.

LITERATUR

- [1] Cowley, A.H.: Polyhedron 3 (1984) 389.
[2] Becker, G.; Becker, W.; Mundt, O.: Phosphorus Sulfur 14 (1983) 267.
[3] Appel, R.; Knoll, F.; Ruppert, I.: Angew. Chem. 93 (1981) 771.
[4] Becker, G.; Becker, W.; Uhl, G.; Uhl, W.; Wessely, H.-J.: Phosphorus Sulfur 18 (1983) 7.
[5] Gier, T.E.: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 1769.
[6] Eshtiagh-Hosseini, H.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Brownstein, S.; Morton, J.R.; Preston, K.F.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 653.
[7] Hopkinson, M.J.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Simmons, N.P.C.: Chem. Phys. Lett. 42 (1976) 460.
[8] Burckett St. Laurent, J.C.T.R.; Cooper, T.A.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Ohashi, O.; Ohno, K.: J. Mol. Struct. 79 (1982) 215.
[9] Hopkinson, M.J.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Simmons, N.P.C.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 513.
[10] Cooper, T.A.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.; Ohashi, O.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 333.
[11] Appel, R.; Maier, G.; Reisenauer, H.P.; Westerhaus, A.: Angew. Chem. 93 (1981) 215.
[12] Appel, R.; Westerhaus, A.: Tetrahedron Lett. 22 (1981) 2159.
[13] Becker, G.; Gresser, G.; Uhl, W.: Z. Naturforsch. 36b (1981) 16.
[14] Allspach, T.; Regitz, M.; Becker, G.; Becker, W.: Synthesis, im Druck.
[15] Becker, G.; Hölderich, W.: Chem. Ber. 108 (1975) 2484.
[16] Becker, G.: Z. anorg. allg. Chem. 430 (1977) 66.
[17] Fritz, G.; Hölderich, W.: Z. anorg. allg. Chem. 422 (1976) 104.
[18] Becker, G.; Becker, W.: unveröffentlicht.
[19] Becker, G.; Westerhausen, M.: unveröffentlicht.
[20] Schäfer, H.; Fritz, G.; Hölderich, W.: Z. anorg. allg. Chem. 428 (1977) 222.
[21] Liotta, C.L.; McLaughlin, M.L.; O'Brien, B.A.: Tetrahedron Lett. 25 (1984) 1249.
[22] Rösch, W.; Regitz, M.: Angew. Chem. 96 (1984) 898; Yeung Lam Ko, Y.Y.C.; Carrié, R.; Münch, A.; Becker, G.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1634.
[23] Burckett-St. Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Nixon, J.F.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 1141.
[24] Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1080, s. auch: Al-Resayes, S.I.; Hitchcock, P.B.; Nixon, J.F.; Mingos, D.M.P.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 365 und frühere Arbeiten.
[25] Bowden, F.L.: Organomet. Chem. Rev. 3 (1968) 227.
[26] Chisholm, M.H. (Hrsg.): Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century (ACS Symposium Series 211), S. 201 f, American Chemical Society, Washington, D.C. 1983.
[27] Becker, G.; Herrmann, W.A.; Kalcher, W.; Kriechbaum, G.W.; Pahl, C.; Wagner, C.T.; Ziegler, M.L.: Angew. Chem. 95 (1983) 417.

- [28] Burckett- St. Laurent, J.C.T.R.; Hitchcock, P.B.; Kroto, H.W.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.: *J. Organometal. Chem.* 238 (1982) C82; s. auch: Bartsch, R.; Hitchcock, P.B.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.: *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C41.
- [29] Wengrovius, J.H.; Sancho, J.; Schrock, R.R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 103 (1981) 3932.
- [30] Schrock, R.R.; Listemann, M.L.; Sturgeoff, L.G.: *J. Amer. Chem. Soc.* 104 (1982) 4291.
- [31] Chisholm, M.H.; Hoffman, D.M.; Huffman, J.C.: *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2903.
- [32] Becker, G.; Blechschmitt, K.; Münch, A.; Schmidt, H.; Wessely, H.-J.; Ziegler, M.L.: unveröffentlicht.
- [33] Becker, G.; Knebl, R.: unveröffentlicht.
- [34] Issleib, K.; Schmidt, H.; Meyer, H.: *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 47.
- [35] Becker, G.; Mundt, O.; Uhl, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* 517 (1984) 89.
- [36] Shilov, S.A.; Sendyurev, M.V.; Dogadina, A.V.; Ionin, B.I.; Petrov, A.A.: *Zh. Obshch. Khim.* 54 (1984) 457.
- [37] Becker, G.; Knebl, R.; Riffel, H.; Schwarz, W.: unveröffentlicht.
- [38] Fowles, G.W.A.; Rice, D.A.; Shanton, K.J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1212.
- [39] Dehnicke, K.; Weiher, U.; Fenske, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* 456 (1979) 71; Weiher, U.; Dehnicke, K.; Fenske, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* 457 (1979) 105.
- [40] Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Quashie, S.: *J. Amer. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.
- [41] Uhl, G.; Hey, E.; Becker, G.; Weller, F.; Dehnicke, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 497 (1983) 213.
- [42] Hey, E.; Weller, F.; Simon, B.; Becker, G.; Dehnicke, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 501 (1983) 61.
- [43] Hey, E.; Weller, F.; Dehnicke, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 514 (1984) 25; 514 (1984) 18.
- [44] Becker, G.; Schmidt, H.; Schwarz, W.; Weckler, G.: unveröffentlicht.
- [45] Cowley, A.H.; Cushner, M.C.; Lattman, M.; McKee, M.L.; Szobota, J.S.; Wilburn, J.C.: *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 789.
- [46] Baxter, S.G.; Collins, R.L.; Cowley, A.H.; Sena, S.F.: *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3475.
- [47] Becker, G.; Mundt, O.; Schmidt, H.: unveröffentlicht.
- [48] Paquette, L.A.: *Angew. Chem.* 90 (1978) 114.
- [49] Maier, G.; Emrich, R.; Malsch, K.-D.; Schneider, K.-A.; Nixdorf, M.; Irngartinger H.: *Chem. Ber.*, im Druck.
- [50] Cotton, F.A.: *Chemical Applications of Group Theory*, S. 155 f, Interscience Publ., New York 1963.
- [51] Ohno, K.; Matsuura, H.; Murata, H.: *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 342.
- [52] Becker, G.; Becker, W.; Hartmann, H.-M.; Weeber, U.: unveröffentlicht.
- [53] Becker, G.; Becker, W.: unveröffentlicht.