

E. Niecke, J. Böske, D. Gudat, W. Güth, M. Lysek und E. Symalla

Fakultät für Chemie der Universität, Universitätsstraße 25,
D-4800 Bielefeld 1

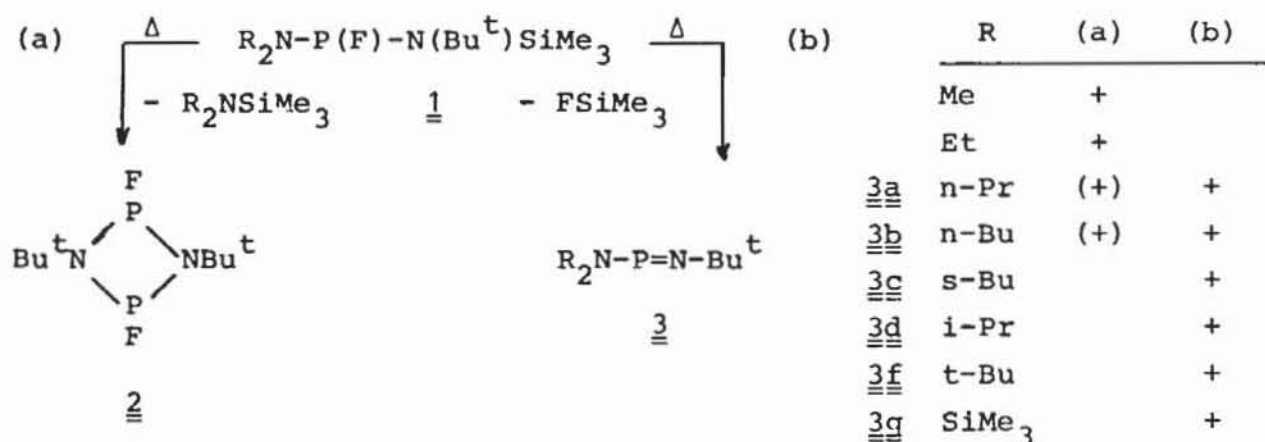
EINLEITUNG

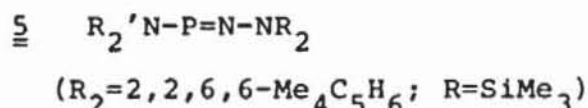
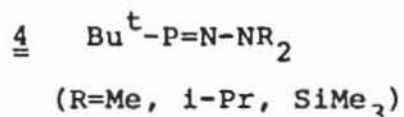
Mit der Entdeckung der resonanzstabilisierten Phosphamethincyanine durch Dimroth und Hoffmann /1/ und Phosphabenzole durch Märkl /2/ Mitte der sechziger Jahre hat eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Phosphorverbindungen mit Phosphor-Element-(p-p)- π -Bindungen eingesetzt. Im Verlauf dieser Aktivitäten gelang 1973 in unserem Arbeitskreis /3/ und 1976 Becker /4/ mit der Synthese der ersten Imino- und Methylenphosphane der Zugang zu isolierbaren Systemen mit Phosphor-Stickstoff- und Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Einen weiteren Höhepunkt dieser Forschungen stellt die Entdeckung des Diphosphensystems durch Yoshifuji und Mitarbeiter 1981 dar /5/, mit der erstmals die Verifizierung einer (3p-3p)- π -Bindung beim Phosphor gelang.

Der folgende Bericht gibt eine Zusammenfassung von eigenen Arbeiten über die drei letztgenannten Verbindungssysteme, wobei der Vergleich der Chemie dieser Verbindungen mit bekannten Systemen der organischen Chemie eine zentrale Rolle spielt.

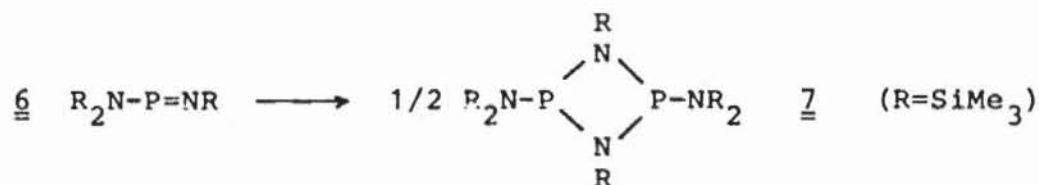
IMINOPHOSPHANE - SYNTHESE UND SELBSTADDITIONSVERHALTEN

Untersuchungen zum Zerfall amin-silylierter Diaminofluorphosphane (1) haben gezeigt /6/, daß in Abhängigkeit von dem sterischen Anspruch der Aminsubstituenten zwei Zerfallsprozesse miteinander konkurrieren: (a) die Abspaltung von Silylamin und (b) die Eliminierung von Fluorsilan. Der erste Prozeß führt zur Bildung des cis- und trans-2,4-Difluor-1,3-di-t-butyl-diazadiphosphetidins (2) /6,7/, und der zweite eröffnet den Zugang zu den resonanzstabilisierten Aminoiminophosphanen (3) /6/. Auf ähnliche Weise sind aus Hydrazochlorphosphanen die zu (3) isomeren 1-Phosphatriazene (4) /8/ oder 2-Phosphatetrazene (5) /9/ zugänglich.

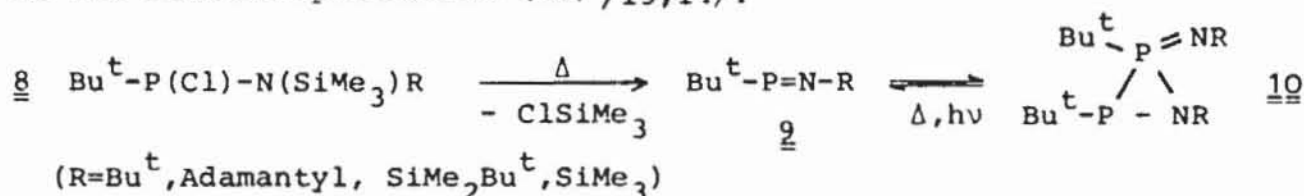




Typisch für die amin-alkylierten Verbindungen ist eine mehr oder weniger leicht ablaufende [2+2]-Cycloaddition /6,10/. Bei den N-silylierten Verbindungen wird nur im Fall von (6) eine - durch Lewis Säuren katalysierte - Diazadiphosphetidin-Bildung (7) beobachtet /11/.



Überraschend im Vergleich zu diesen [2+2]-Cycloadditionen, die auch für kinetisch labile Methylene phosphane beobachtet werden /12/, ist die [2+1]-Selbstaddition der aus (8) zugänglichen P-alkylierten Iminophosphane (9) zu den Azadiosphiridinen (10) /13,14/.

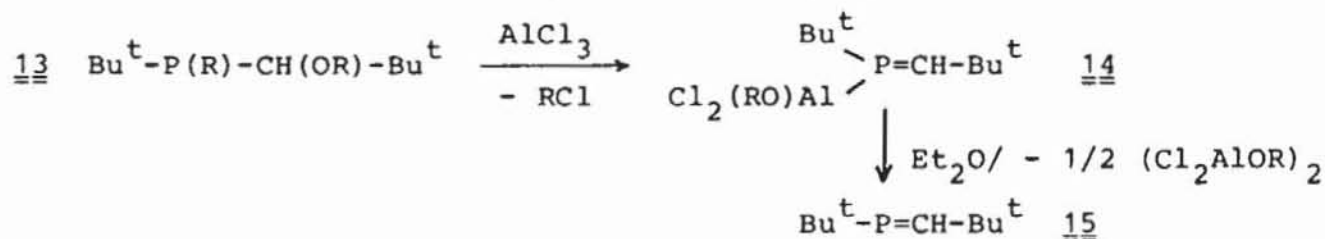


OLEFIN- VERSUS CARBEN-VERHALTEN

Theoretische Betrachtungen zur Bindungssituation der beiden nicht existenten Stammverbindungen, Methylene phosphan (11) und Iminophosphan (12) zeigen beim Übergang von (11) nach (12) eine Orbitalkreuzung an, die bei (11) (HOMO/LUMO=π/π*) zu einer Bevorzugung der [2+2]-, bei (12) (HOMO/LUMO=n/π*) zu der [2+1]-Cycloaddition führen sollte /15/.



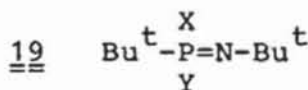
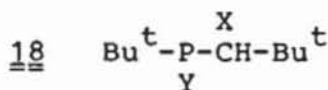
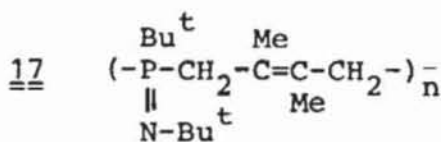
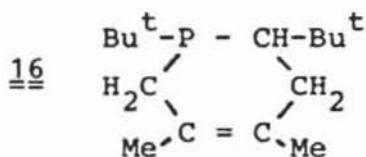
Repräsentative Vertreter der Stammverbindungen (11,12) sind das 1,2-Di-t-butyliminophosphan (9) (R=t-Bu) sowie das dazu isoelektronische Methylene phosphan (15), das durch Umsetzung des Silylphosphans (13) mit Aluminiumtrichlorid leicht zugänglich ist /16/.



Einen experimentellen Beleg für die unterschiedliche Bindungssituation von (15) und (9) wird durch die PE-Spektren gegeben, wobei das erste Ionisationspotential bei (15) dem π-Orbital bei (9) hingegen dem n(P)-Orbital zuzuordnen ist /17/.

In Übereinstimmung mit den aus spektroskopischen Daten abgeleiteten Befunden ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten beider Systeme. Mit 2,3-Dimethylbutadien entsteht einerseits das Diels Alder Produkt (16) und andererseits ein oligomeres Iminophosphoran (17). Entspre-

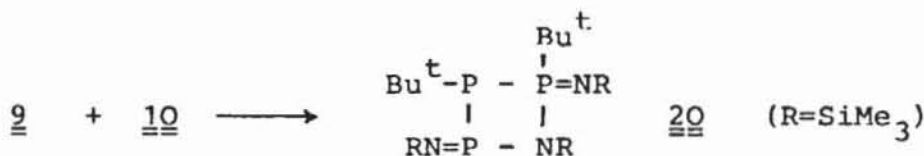
chend läßt sich die beobachtete 1,2-Addition (18) bzw. 1,1-Addition (19) von Halogenen und Tetrahalogenmethanen erklären /14/.



(X=Br; Y=Br, CCl₃)

(X=Cl; Y=Cl, CCl₃)

Das "Carben"-analoge Reaktionsverhalten P-alkylierter Iminophosphate (9) zeigt sich darüber hinaus eindrucksvoll in der Ringexpansion des Azadiphosphiridins (10) durch Insertion des Iminophosphans (9) unter Bildung des Azatriphosphetidin-Systems (20) /18/.



ELEKTRONENSTRUKTUR UND CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON RESONANZSTABILISIERTEN IMINOPHOSPHANEN

Im Zusammenhang mit der postulierten und experimentell bewiesenen Carbenreaktivität des Stammsystems, RP=NR (9) ist interessant in wieweit sich aus spektroskopischen Eigenschaften unterschiedlich substituierter Iminophosphate (3,4) Aussagen über die Orbitalsequenz und das Reaktionsverhalten treffen lassen.

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Differenz der n- und π-Ionisationspotentiale und den entsprechenden Elektronenanregungsenergien für verschiedene Aminoiminophosphate sowie für ein 1-Phosphatriazen.

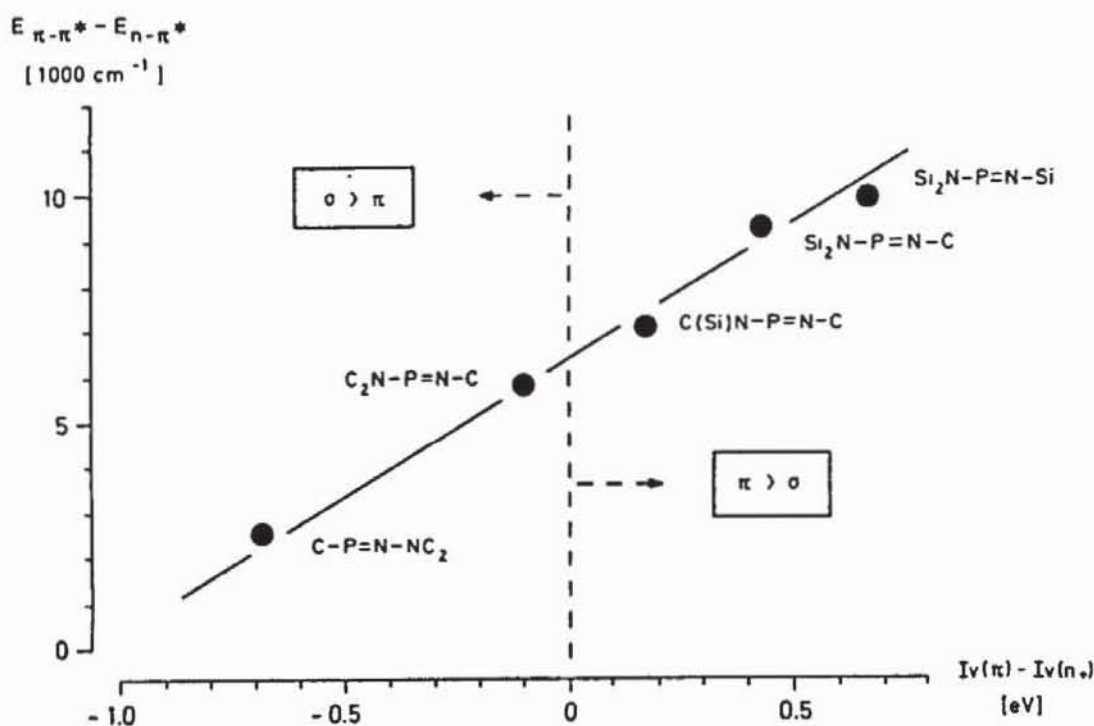
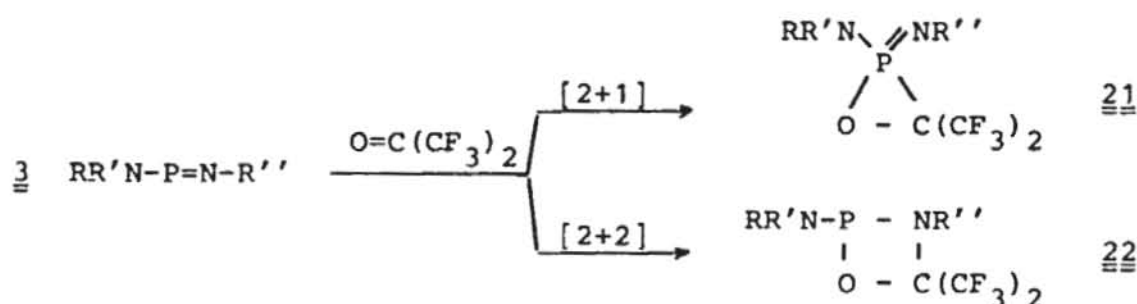


Abb. 1

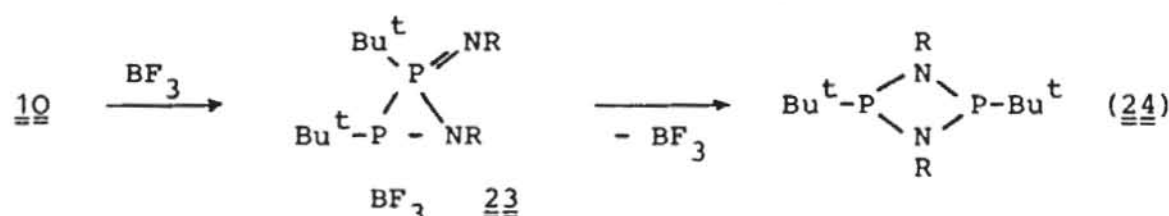
Die zu beobachtende lineare Korrelation erlaubt eine eindeutige Festlegung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) und legt die Vermutung nahe, daß mit zunehmender Silylsubstitution das "olefinische" Verhalten zugunsten eines "carbenanalogen" zurückgedrängt werden sollte /16/.

Eine Bestätigung finden diese Befunde in dem Reaktionsverhalten der Aminoiminophosphane gegenüber Hexafluoraceton. So reagiert (6) glatt unter [2+1]-Cycloaddition zu (21) /19/, während (3d) eine [2+2]-Cycloaddition zu (22) bevorzugt /17/. Grenzfälle sind die Verbindungen (3f) und (3g) von denen (3f) bei erhöhter Temperatur das Dreiringsystem (21) bildet, während (3g) unter vergleichbaren Bedingungen keine Reaktion mehr zeigt /17/.

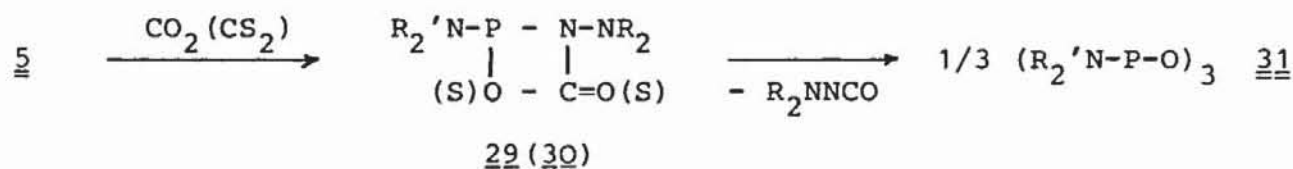
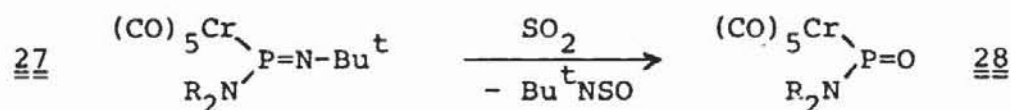
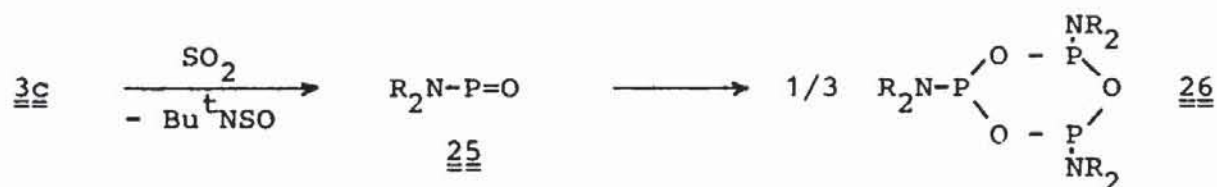


	R	R'	R''	Iv(π) - Iv(n_p)	[2+1]	[2+2]
<u>6</u>	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	0.65	+	-
<u>3f</u>	SiMe ₃	SiMe ₃	Bu ^t	0.43	(+)	-
<u>3g</u>	SiMe ₃	Bu ^t	Bu ^t	0.17	-	-
<u>3d</u>	i-Pr	i-Pr	Bu ^t	- 0.10	-	+

Die auf der Grundlage dieser Ergebnisse ungewöhnliche Bildung des Diazadiphosphetidins (7) aus (6) erklärt sich möglicherweise aus einer Säure-katalysierten Isomerisierung eines labilen [2+1]-Cycloadduktes. Eine derartige Interpretation wird durch die Reaktion des [2+1]-Cycloadduktes (10) mit Lewis-Säuren nahegelegt, die über die Stufe des Adduktes (23) ebenfalls zum Vierringsystem (24) führt /8/.



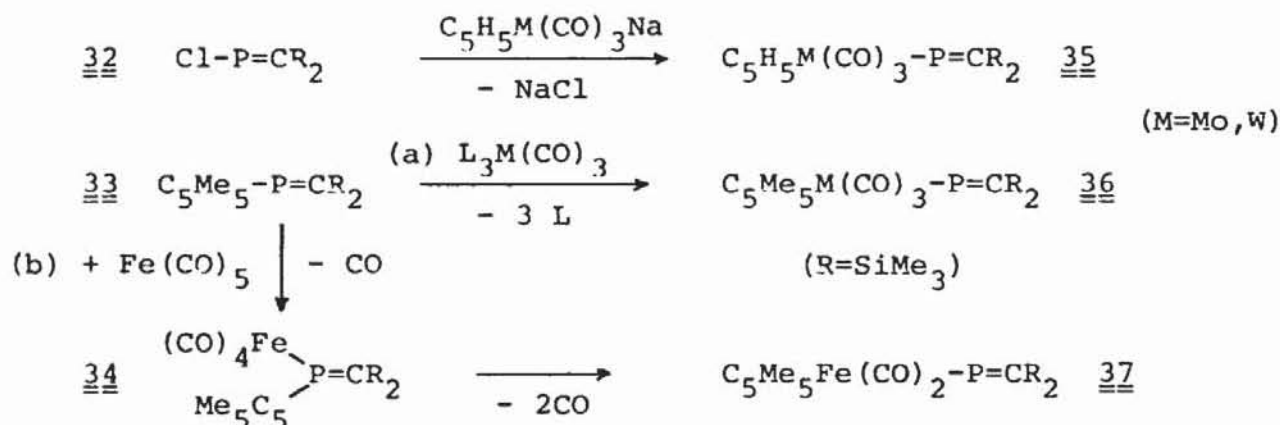
Eine synthetisch interessante Variante einer [2+2]-Cycloaddition von (3c) ist die Reaktion mit SO₂, die im Sinne einer Pseudo-Wittig Reaktion verläuft und zum Cyclotrimeren (26) des in monomeren Form nicht existenten Phosphinidenoxids (25) führt /20/. Durch Übertragung dieser Reaktion auf den Komplex (27) gelang hierbei mit (28) der Zugang zu einem stabilen Phosphor-Sauerstoff-(p-p) π -Bindungssystem /21/. Auf ähnliche Weise liefert die Umsetzung des 2-Phosphatetrazens (5) mit den Heteroallenen CO₂ bzw. CS₂ die [2+2]-Cycloaddukte (29,30), wobei der Zerfall von (29) ebenfalls zu einem trimeren Phosphinidenoxid (31) führt /9/.



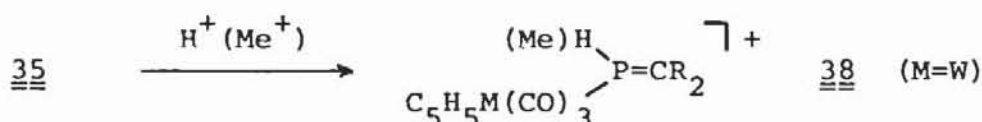
CARBENANALOGE METHYLENPHOSPHANE

Die beobachtete Ambivalenz im Iminophosphansystem stimulierte die Suche nach Methylene phosphanen mit einer zu (9) vergleichbaren Grenzorbitalsequenz (HOMO = n(P), LUMO = π*(P=C)). Geeignete Modellverbindungen hierfür sollten C-silylierte Metallomethylene phosphane sein, die einen starken σ-Donorsubstituenten am Phosphor und π-Akzeptorliganden am Kohlenstoff aufweisen.

Der Zugang zu derartigen Verbindungen (35-37) gelingt entweder durch Substitution des Chlormethylene phosphans (32) /22/ mit entsprechenden Übergangsmetallaten /23/ oder durch Umsetzung des Pentamethylcycloidiemethylene phosphans (33) mit Metallcarbonylverbindungen nach Weg (a) und (b) /24/.



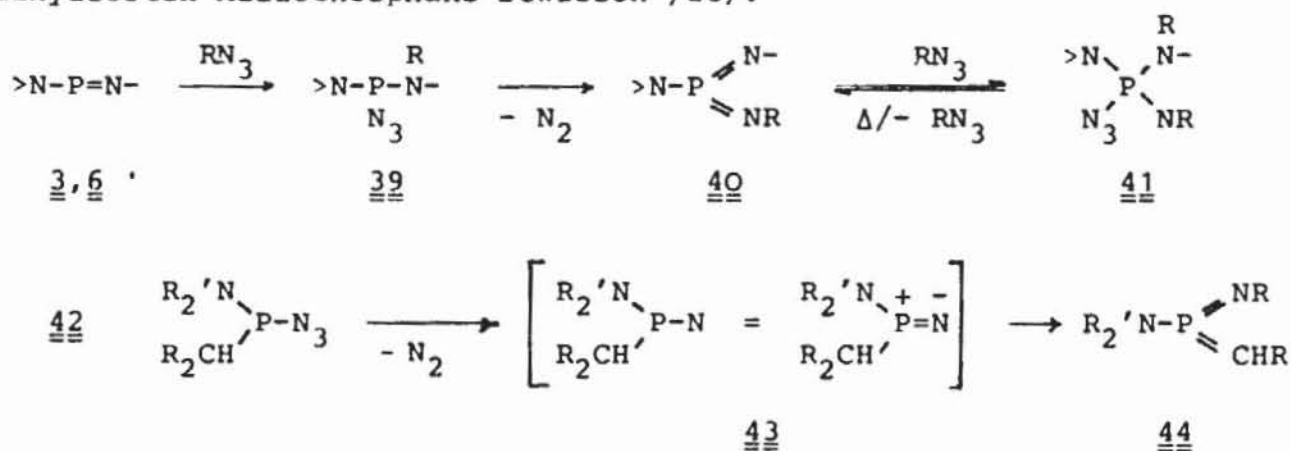
Die gegenüber bekannten Phosphaalkenen /12/ geänderte Bindungssituation äußert sich in dem ungewöhnlichen Reaktionsverhalten von (35) gegenüber Protonensäuren und Alkylkationen, die am Phosphoratom addiert werden (38) /23/.



PHOSPHINONITRENE ALS QUELLEN FÜR PHOSPHORDIYLIDE

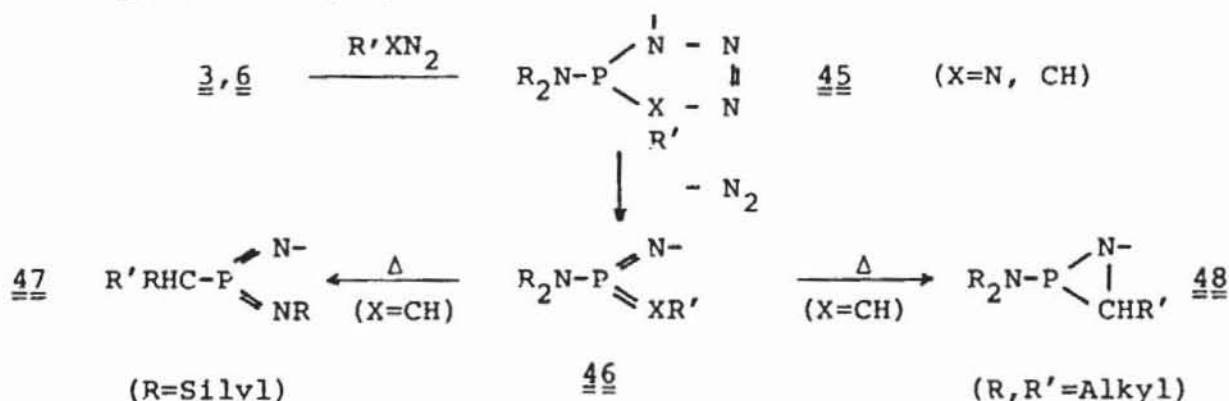
Eine aufgrund ihrer Folgeprodukte bemerkenswerte Reaktion von Aminoiminophosphanen (3,6) ist die 1,2-Addition von Silylazid zu Azidophosphanen (39) /25/. Ihr Zerfall liefert in Gegenwart von Silylazid über die spektroskopisch nachweisbare Stufe der Diiminophosphorane (40) die Azidophosphorane (41), aus denen sich thermisch die Diylide freisetzen lassen /25/. Diese Reaktion führte bei (6) zur Entdeckung des ersten Vertreters eines stabilen Phosphor(V)-Derivats mit trigonal planar koordiniertem Phosphor /26/. Auf ähnliche Weise lassen sich C-silylierte Azidophosphate wie (42) thermisch und photochemisch in Iminomethylenphosphorane (44) überführen /27/.

Die für den Zerfall derartiger Azidophosphate postulierte Zwischenstufe eines Phosphinonitrens (43) wird durch die von Bertrand und Mitarbeiter beobachtete Bildung eines Cyclodiphosphazens beim Zerfall eines alkylierten Azidophosphans bewiesen /28/.

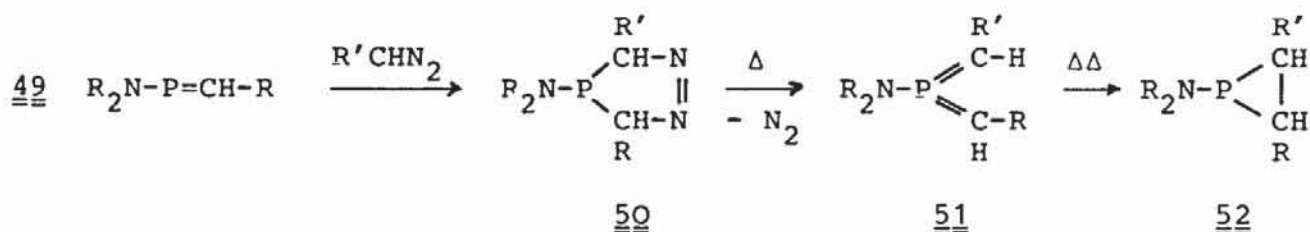


[2+3]-CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON AMINOIMINOPHOSPHANEN

Im Unterschied zu der dipolaren 1,2-Addition von Silylazid führt die Umsetzung von Aminoiminophosphanen (3,6) mit Alkylaziden bzw. Diazalkanen zu den entsprechenden [2+3]-Cycloaddukten (45). Aus diesen entstehen unter Stickstoffabspaltung ebenfalls Diylidsysteme (40,46) /29,30/. Hierbei unterliegen die C-silylierten Iminomethylenphosphorane (46) thermisch einer Isomerisierung zum Diiminophosphoran-System (47) /27/, während die alkylierten Derivate zu Azadiphosphiridinen (48) cyclisieren /30/.

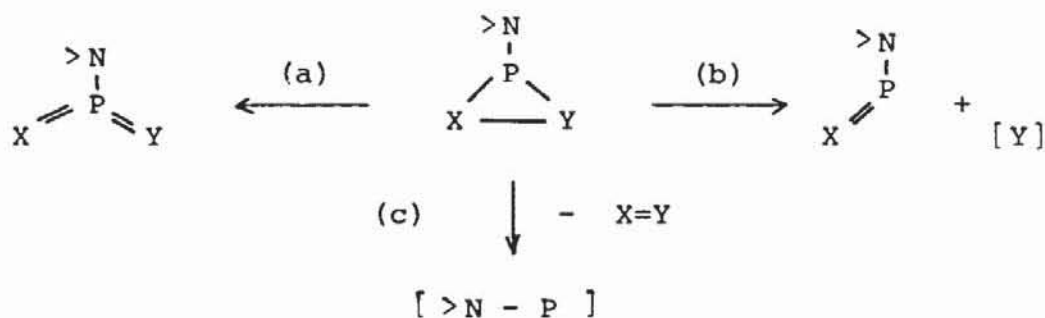


Die Stereochemie der Umwandlung (50) - (51) - (52), der aus dem Aminomethylenphosphan (49) und Diazoalkanen zugänglichen Cycloaddukte (50), macht für derartige Prozesse einen konzertierten, Orbitalsymmetrie kontrollierten Mechanismus wahrscheinlich /31/.



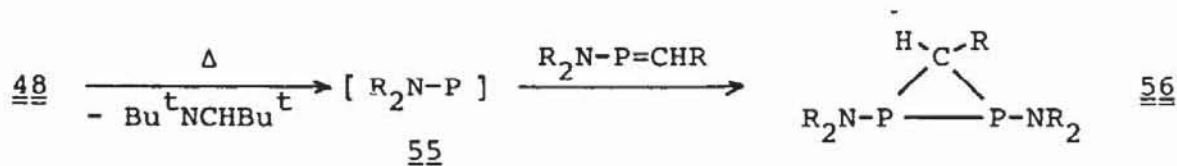
AMINOPHOSPHINIDEN TRANSFERREAKTIONEN

Untersuchungen zum Zerfall der amin-substituierten Phosphor-Dreiringheterocyclen (48,52), sowie der auf anderem Weg zugänglichen isovalenten Systeme (53,54) /32/ zeigen, daß in Abhängigkeit von den Ringatomen (X,y) unterschiedliche Reaktionskanäle geöffnet werden (Weg (a), (b), (c)) /32/.



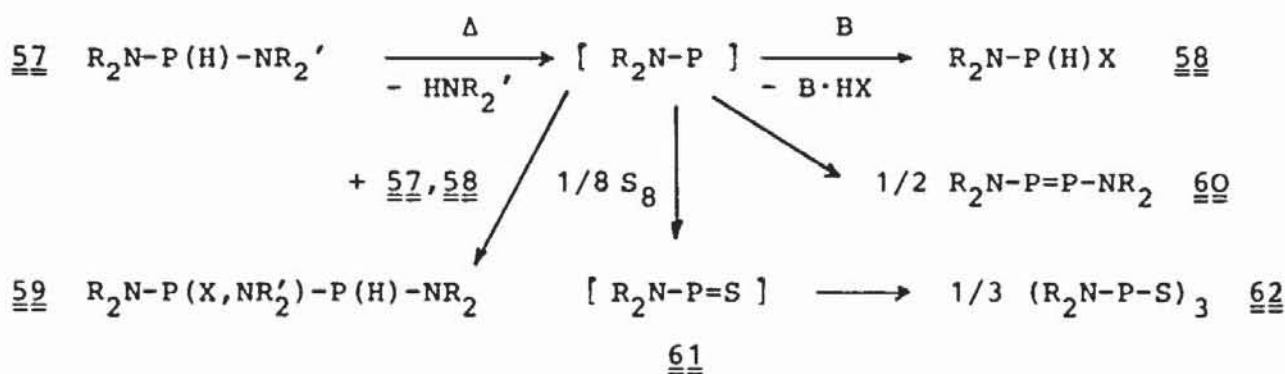
	X	Y	(a)	(b)	(c)
<u>53</u>	NBu ^t	NBu ^t	+		
<u>54</u>	NBu ^t	PBu ^t		+	
<u>48</u>	NBu ^t	CHBu ^t			+
<u>50</u>	CHBu ^t	CHSiMe ₃			+

Synthetisch von Interesse sind Zerfallsreaktionen nach Weg (c), da sie eine gezielte Übertragung von Aminophosphiniden erlauben. So führt die Abfangreaktion des aus (48) erzeugten Aminophosphinids (55) mit dem Methylene phosphan (49) spezifisch zum Dihosphiran (56) /32/.



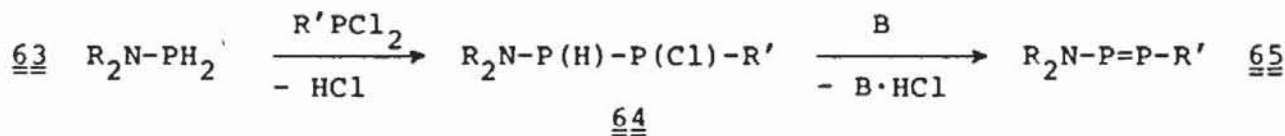
Weitere Reaktionen, die unter Aminophosphinidentransfer ablaufen, sind die Thermolyse sekundärer Aminophosphane (57) sowie die baseninduzierte Halogenwasserstoffeliminierung aus Aminohalogenphosphanen (58), wobei in der Regel Diphosphane (59) entstehen /33/. Eine Ausnahme bildet das Aminochlorphosphan (58), R=SiMe₂^t-Bu, /34/. Dieses liefert bei Ba-

seneinwirkung das Diaminodiphosphens (60), während in Gegenwart von Schwefel das cyclische Trimere (62) des Phosphinidensulfids (61) erhalten wird /34/.



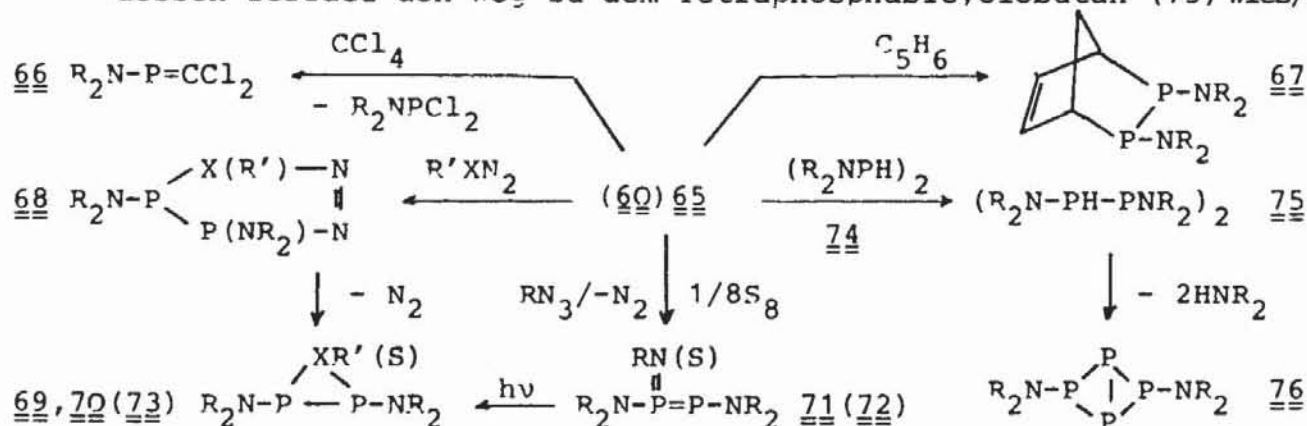
AMINODIPHOSPHENE

Ein allgemeiner Zugang zu Aminodiphosphenen (65) /35,36/ ist die Reaktion zwischen primären Aminophosphanen (63) und Dichlorphosphanen in Gegenwart von Base, die über die Stufe eines β -funktionellen Aminodiphosphans (64) verläuft /37/.



Eine Sonderstellung nehmen hierbei die Tetrakisilyl-diaminodiphosphene (60) bzw. (65), $\text{R}' = \text{N}(\text{Si}\langle) \text{e}_2$, ein. Die bezüglich des zentralen π -Systems bisorthogonale Anordnung der Aminliganden äußert sich in einer zugleich hohen Nucleophilie und Elektrophilie, wofür die folgenden Reaktionen Beispiele sind:

- (i) die Spaltung des Diphosphens durch Tetrachlormethan zu Aminodichlorphosphan und Aminodichlormethylenphosphan (66) /36/,
- (ii) die [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien zu (67) /35/,
- (iii) die Reaktion mit Diazoalkan bzw. Alkylazid über die nicht faßbare (X=CH) bzw. faßbare Stufe des [2+3]-Cycloadduktes (68) zum Diphosphiran (69) bzw. Azadiphosphiridin (70) /36/,
- (iv) die Oxidation durch Silylazid bzw. Schwefel zum Iminodiphosphens (71) bzw. Diphosphensulfid (72) und deren photochemische Isomerisierung zum Dreiringssystem (70,73) /35,36/ und
- (v) die 1,2-Addition des Diphosphans (74) /37/ zum Tetraphosphan (75), dessen Zerfall den Weg zu dem Tetraphosphabicyclobutan (76) wies /38/.



- /1/ K.Dimroth, P.Hoffmann, *Angew. Chem.* 76, 433 (1964).
 /2/ G.Märkl, *Angew. Chem.* 78, 907 (1966).
 /3/ E.Niecke, W.Flick, *Angew. Chem.* 85, 586 (1973).
 /4/ G.Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 242 (1976).
 /5/ M.Yoshifuji, J.Shina, N.Inamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 4587 (1981).
 /6/ H.Zorn, Dissertation, Bielefeld 1981.
 /7/ R.Keat, D.S.Rycroft, E.Niecke, H.G.Schäfer, H.Zorn, *Z. Naturforsch.* 37b, 1665 (1982).
 /8/ E.Symalla, Diplomarbeit, Bielefeld 1984.
 /9/ U.Dressler, E.Niecke, S.Pohl, W.Saak, H.G.Schäfer, W.W.Schoeller, *J. Amer. Chem. Soc.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
 /10/ O.J.Scherer, W.Gläßel, *Chem. Ber.* 110, 3874 (1977).
 /11/ E.Niecke, W.Flick, S.Pohl, *Angew. Chem.* 88, 305 (1976).
 /12/ Übersicht: R.Appel, F.Knoll, I.Ruppert, *Angew. Chem.* 93, 771 (1981).
 /13/ E.Niecke, R.Rüger, W.W.Schoeller, *Angew. Chem.* 93, 1110 (1981).
 /14/ E.Niecke, D.Gudat, E.Symalla, noch unveröffentlicht.
 /15/ W.W.Schoeller, E.Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 569.
 /16/ E.Niecke, E.Symalla, *Chimia*, im Druck.
 /17/ E.Niecke, D.Gudat, W.W.Schoeller, P.Rademacher, *J. Chem. Soc.*, 1985, 1050.
 /18/ E.Niecke, R.Rüger, B.Krebs, M.Dartmann, *Angew. Chem.* 95, 570 (1983).
 /19/ V.Röschenthaler, K.Sauerbrey, R.Schmützler, *Chem. Ber.* 111, 3105, (1978).
 /20/ E.Niecke, M.Engelmann, H.Zorn, B.Krebs, G.Henkel, *Angew. Chem.* 92, 737 (1980).
 /21/ E.Niecke, H.Zorn, B.Krebs, G.Henkel, *Angew. Chem.* 92, 738 (1980).
 /22/ R.Appel, A.Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 1981, 2159.
 /23/ D.Gudat, E.Niecke, W.Malisch, U.Hofmockel, A.H.Cowley, A.M.Arif, S.Ouashie, B.Krebs, M.Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
 /24/ D.Gudat, E.Niecke, B.Krebs, M.Dartmann, *Chimia* 39, 277 (1985); E.Niecke, D.Gudat, noch unveröffentlicht.
 /25/ H.G.Schäfer, Dissertation, Bielefeld 1981.
 /26/ E.Niecke, W.Flick, *Angew. Chem.* 86, 128 (1974); O.J.Scherer, N.Kuhn, *Chem. Ber.* 107, 2123 (1974); S.Pohl, E.Niecke, B.Krebs, *Angew. Chem.* 87, 284 (1975).
 /27/ D.A.Wildbrecht, Dissertation, Bielefeld 1981; E.Niecke, J.Böske, D.A.Wildbrecht, noch unveröffentlicht.
 /28/ A.Baceiredo, G.Bertrand, J.P. Majoral, G.Sicard, J.Jaud, J.Galy, *J. Amer. Chem. Soc.* 106, 6088 (1984).
 /29/ E.Niecke, D.A.Wildbrecht, *Chem. Ber.* 113, 1549 (1980); E.Niecke, H.G.Schäfer, *Chem. Ber.* 115, 185 (1982).
 /30/ E.Niecke, A.Seyer, D.A.Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93, 687 (1981).
 /31/ E.Niecke, W.W.Schoeller, D.A.Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93, 119 (1981); E.Niecke, M.Leuer, D.A.Wildbrecht, W.W.Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1171.
 /32/ E.Niecke, K.Schwichtenhövel, H.G.Schäfer, B.Krebs, *Angew. Chem.* 93, 1033 (1981); E.Niecke, A.Nickloweit-Lüke, R.Rüger, B.Krebs, H.Grewe, *Z. Naturforsch.* 36b, 1566 (1981); E.Niecke, J.Böske, M.Leuer, noch unveröffentlicht.
 /33/ E.Niecke, W.Güth, R.Rüger, *Z. Naturforsch.* 40b, 1049 (1985).
 /34/ E.Niecke, W.Güth, M.Lysek, *Z. Naturforsch.* 40b, 331 (1985); E.Niecke, M.Lysek, noch unveröffentlicht.
 /35/ E.Niecke, R.Rüger, *Angew. Chem.* 95, 154 (1983); E.Niecke, R.Rüger, M.Lysek, S.Pohl, W.W.Schoeller, *Angew. Chem.* 95, 495 (1983).
 /36/ E.Niecke, W.Güth, M.Lysek, noch unveröffentlicht.
 /37/ E.Niecke, R.Rüger, *Angew. Chem.* 94, 70 (1982); *Z. Naturforsch.* 37b, 1982.
 /38/ E.Niecke, R.Rüger, B.Krebs, *Angew. Chem.* 94, 553 (1984).