

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Gemischte Phosphatetrahedrane

Jupp, A.R.; Slootweg, J.C.

DOI

[10.1002/ange.202004514](https://doi.org/10.1002/ange.202004514)

Publication date

2020

Document Version

Final published version

Published in

Angewandte Chemie

License

Article 25fa Dutch Copyright Act

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Jupp, A. R., & Slootweg, J. C. (2020). Gemischte Phosphatetrahedrane. *Angewandte Chemie*, 132(27), 10786-10788. <https://doi.org/10.1002/ange.202004514>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Tetrahedrane

Gemischte Phosphatetrahedrane

Andrew R. Jupp* und J. Chris Sloatweg*

Stichwörter: Phosphor · Gespannte Moleküle · Tetrahedrane

Tetrahedrane, $(CR)_4$, sind ästhetisch ansprechende, aber synthetisch herausfordernde Derivate des einfachsten platonischen Kohlenwasserstoffs.^[1] Sie sind hoch gespannt und bieten Potenzial als Materialien mit hoher Energiedichte. Für das Stammtetrahedran, $(CH)_4$, wird vorhergesagt, dass es trotz seiner beträchtlichen Spannungsenergie ($G3(MP2) = 136.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) isolierbar ist,^[2,3] allerdings ist es experimentell bisher unbekannt. 1978 gelang es Maier und Mitarbeitern erstmals, die sterische Abschirmung der *tert*-Butylgruppen an den Kohlenstoff-Eckpunkten für die Synthese von $(tBu)_4$ zu nutzen, wobei die kinetische Stabilisierung aus den sperrigen Substituenten als „Korsett-Effekt“ bezeichnet wurde.^[4] Die anspruchsvolle Synthese erfolgte letztlich durch Bestrahlung von Tetrakis(*tert*-butyl)cyclopentadienon und Eliminierung von CO. Das Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran $C(SiMe_3)_4$ wurde später durch Isomerisierung des Cyclobutadien-Derivats synthetisiert.^[5]

Die Parallelen zwischen Kohlenstoff und Phosphor sind gut belegt. Phosphor wurde als „Kohlenstoff-Kopie“ bezeichnet, da die beiden Elemente ähnliche Elektronegativitäten haben und das CH-Fragment isolobal mit dem P-Atom ist.^[6] Dieses Phänomen hat das Gebiet der phosphoorganischen Chemie entstehen lassen, und Phosphor kann in organische Verbindungen eingeführt werden, um interessante Verbindungen wie Phosphaalkene ($R_2C=PR$)^[7] oder Phosphaalkine ($RC\equiv P$)^[8] zu erhalten.

Tetrahedrane sind jedoch diese eine Molekülklasse, bei der es vernünftiger ist, sie als kohlenstoffbasierte Versionen der Phosphorverbindungen zu betrachten, statt umgekehrt. P_4 (Spannungsenergie: $G3(MP2) = 16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[3] ist die molekulare Form elementaren Phosphors, die als weißer Phosphor bekannt ist und vor 350 Jahren erstmals von dem Alchemisten Hennig Brand entdeckt wurde.^[9] Die Einführung von CR-Gruppen anstelle der P-Atome an den Scheitelpunkten des P_4 -Tetraeders würde eine Reihe von gemischten Phosphatetrahedranen ergeben, wie in Abbildung 1 gezeigt (für $R = tBu$). Obwohl sowohl die reinen Phosphor- als auch die reinen Kohlenstoff-Spezies, P_4 bzw. $(CR)_4$ ($R = tBu, SiMe_3$)^[5] schon seit langer Zeit bekannt sind, wurden die

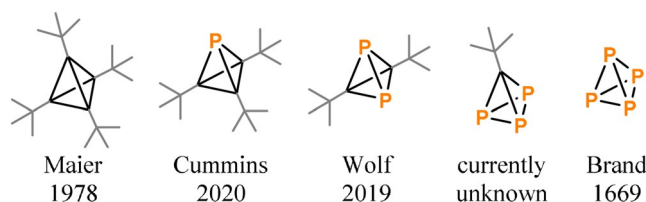
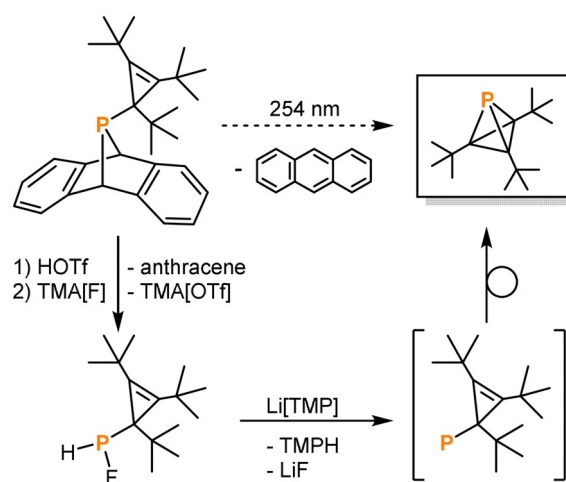


Abbildung 1. Tetraederstrukturen mit Kohlenstoff- und Phosphor-Scheitelpunkten.

ersten Beispiele gemischter P/C-Tetrahedrane erst kürzlich in den hier vorgestellten Arbeiten beschrieben.

Cummins und Mitarbeiter haben erfolgreich Monophosphatetrahedran $P(CtBu)_3$ synthetisiert.^[10] Ihr Ansatz basierte auf der Erzeugung des transienten 1,2,3-Tris(*tert*-butyl)cyclopropenylphosphinidens (Schema 1), das eine intramolekulare [1+2]-Cycloadditionsreaktion durchläuft, um das Zielprodukt zu erhalten. Erste Versuche der Phosphiniden-Generierung basierten auf der Photolyse der Anthracen-substituierten Spezies, die tatsächlich eine kleine Menge des Phosphatetrahedrans, aber auch große Mengen unidentifizierter Nebenprodukte lieferte. Der Wendepunkt kam, als die Autoren das Anthracenderivat durch sequentielle Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf) und Tetramethylammoniumfluorid (TMA[F]) in das entsprechende sekundäre Phosphinhalogenid umwandelten. Die Dehydrohalogenierung dieses Fluorophosphins durch die starke Base Li-



Schema 1. Synthese von Tri-*tert*-butylphosphatetrahedran durch Cummins und Mitarbeiter. Abkürzungen im Text.

[*] Dr. A. R. Jupp, Prof. Dr. J. C. Sloatweg
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam
P.O. Box 94157, 1090 GD Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: a.r.jupp@uva.nl
j.c.sloatweg@uva.nl

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202004514> zu finden.

thiumtetramethylpiperidid (Li[TMP]) lieferte fast ausschließlich die gewünschte Verbindung (laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie). Die niedrige isolierte Ausbeute von 19% wurde auf die Flüchtigkeit des Produkts zurückgeführt.

Tri-*tert*-butylphosphatetrahedran ist ein wachsartiger, farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von ca. 31 °C. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte eine diagnostische Resonanz bei -488.0 ppm (C_6D_6), die typisch für hochgespannte Phosphorverbindungen ist (P_4 : $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -520$ in C_6D_6). Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation gezüchtet und bestätigten die Struktur des Phosphatetrahedrans mit sehr kleinen C-P-C-Bindungswinkeln von nur 47.1(4)°. Das Produkt hat eine vernünftige thermische Stabilität. Nach 45 min Erhitzen auf 75 °C in C_6D_6 wurde keine Zersetzung beobachtet; nach 3 Stunden Erhitzen auf 130 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ erfolgte eine teilweise Umwandlung in eine dimere Form mit Housene-Struktur.^[11] Bestrahlung des Phosphatetrahedrans bei 254 nm führte zu schneller Zersetzung in eine Reihe von Produkten, einschließlich dem Dimer mit Diphosphen-Struktur. $\text{P}(\text{CtBu})_3$ ist außerdem anfällig für Dimerisierung in Gegenwart von Lewis-Säuren; zum Beispiel lieferte die Behandlung mit 10 Mol-% Triphenylboran ein [2+2]-Dimer von Tri-*tert*-butylphosphacyclobutadien ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -47.6$) und Diphospha-Housene ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 55.5, -167.0$; $^1J_{\text{PP}} = 171$ Hz)^[11a] in einem Verhältnis von 4:1.

Eine völlig andere Strategie wendeten Wolf und Mitarbeiter bei der Synthese von Di-*tert*-butyldiphosphatetrahedran an. Das Produkt wurde durch Nickel-katalysierte Dimerisierung des entsprechenden Phosphaalkins, $\text{P}=\text{CtBu}$ (Schema 2), erhalten.^[12] Das $\text{P}_2(\text{CtBu})_2$ -Molekül wurde als

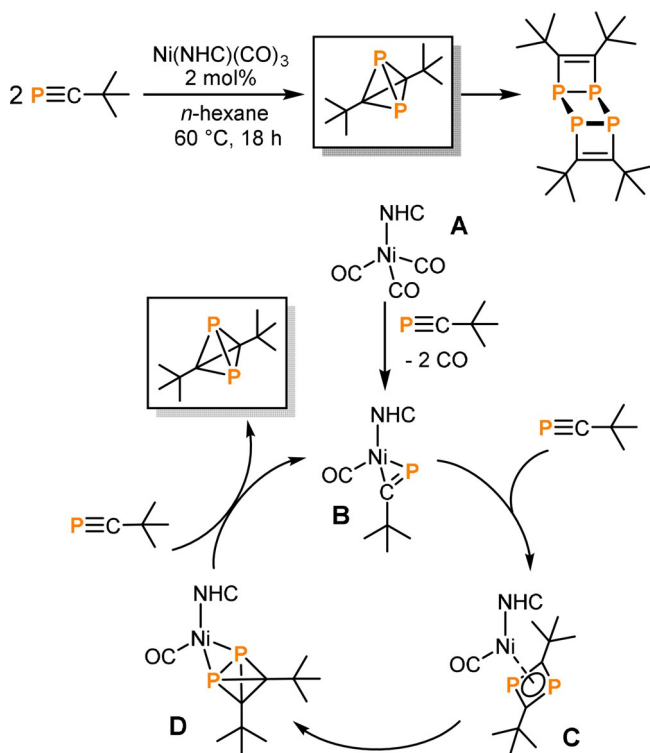
pyrophores, gelbes Öl in bis zu 55% Ausbeute isoliert ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -468.2$ in C_6D_6). Eine Einkristall-Röntgenstruktur des Diphosphatetrahedrans konnte nicht erhalten werden, jedoch bestätigte eine Struktur dieser Spezies in der Koordinationssphäre eines Ag^+ -Kations die tetraedrische Geometrie. Die reine Verbindung hat einen Schmelzpunkt von -32 °C, oberhalb davon wandelt sie sich in das bekannte Dimer vom Ladderan-Typ um ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -23.1$; Schema 2, oben).

Eine gründliche mechanistische Untersuchung offenbarte die Bildung von $\text{P}_2(\text{CtBu})_2$ unter der Einwirkung des Ni^0 -Präkatalysators **A**, der drei Carbonylliganden und ein N-heterocyclisches Carben (NHC; insbesondere 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (IMes) oder 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden (IPr, manchmal als IDipp abgekürzt)) trägt (Schema 2, unten). Durch Verdrängung von zwei der Carbonylliganden durch $\text{P}=\text{CtBu}$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -68.1$) erhält man das katalytisch aktive Nickela-phosphacyclopropen **B** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 92.1$ (IMes) und 93.2 (IPr)). Ein zweites Phosphaalkin reagiert mit dem gebundenen Phosphaalkin über eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung, um das 1,3-Diphosphacyclobutadien in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls zu liefern (**C**; isoliert mit $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ (1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden), $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 47.0$). Obwohl der viergliedrige P_2C_2 -Ring bereits früher beobachtet wurde,^[13] fördert in diesem speziellen System der sterische Zusammenstoß der *tert*-Butylgruppen mit dem sperrigen NHC-Liganden die Isomerisierung des viergliedrigen Rings zum Tetrahedrandderivat (**D**), was auch durch DFT-Rechnungen belegt wurde. Die tetraedrische Verbindung wird schließlich durch ein weiteres Äquivalent Phosphaalkin substituiert, um das Produkt zu bilden und **B** zu regenerieren. Dieses Syntheseprotokoll konnte auch auf das Adamantyl-substituierte Phosphaalkin $\text{P}=\text{CAd}$ angewendet werden, wobei $\text{P}_2(\text{CAd})_2$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -479.8$) erhalten wurde; ferner konnte sogar das Hetero-Dimer $\text{P}_2(\text{CtBu})(\text{CAd})$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -473.8$) identifiziert werden.

Die gemischten Phosphatetrahedrane $\text{P}(\text{CtBu})_3$ und $\text{P}_2(\text{CR})_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ad}$), die mit völlig unabhängigen Methoden synthetisiert wurden, bilden eine Brücke zwischen den seit Jahrzehnten bekannten reinen Kohlenstoff- und Phosphor-Tetrahedranen. Es wirft auch die verlockende Frage auf, ob die derzeit unbekannte Kombination P_3CR synthetisiert werden kann. Hierzu ist bemerkenswert, dass das gemischte Tetrahedran P_3As von Cummins und Mitarbeitern bereits synthetisiert wurde, die den erforderlichen P_3 -Anteil aufweist.^[14] Angesichts der reichhaltigen Aktivierungschemie von P_4 ^[15] wird es zudem sehr interessant sein zu sehen, wie sich diese gespannten Spezies zur Entwicklung neuer Synthesewege für eine Vielzahl von Organophosphorverbindungen nutzen lassen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Council for Chemical Sciences of The Netherlands Organization for Scientific Research (NWO/CW) über einen VIDI-Grant (J.C.S.) und einen VENI-Grant (A.R.J.) unterstützt. J.C.S. dankt der Alexander



Scheme 2. Synthese von Di-*tert*-butyldiphosphatetrahedran durch Wolf und Mitarbeiter. Abkürzungen im Text.

von Humboldt-Stiftung für ein Humboldt Research Fellowship for Experienced Researchers.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

-
- [1] H. Hopf, in *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 138–142.
- [2] A. Nemirowski, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7411–7420.
- [3] T. P. M. Goumans, PhD thesis: *Computational Chemistry of Ring Structures and Transition Metal Complexes*, Vrije Universiteit, Amsterdam **2005**.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520–521; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553.
- [5] a) G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1674–1675; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1719–1720; b) G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13819–13826.
- [6] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, in *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospho-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [7] a) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254; b) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886–4888.
- [8] a) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513–515; b) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19.
- [9] J. Emsley, in *The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire and Phosphorus*, Wiley, New York, **2002**.
- [10] M.-L. Y. Riu, R. L. Jones, W. J. Transue, P. Müller, C. C. Cummins, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz3168.
- [11] a) T. Krachko, A. W. Ehlers, M. Nieger, M. Lutz, J. C. Sloatweg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1683–1687; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1699–1703. Für das Phosphor-Analogon der Cyclopropenylcarben-Cyclobutadien-Umlagerung, siehe: b) V. Lyaskovskyy, N. Elders, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9704–9707.
- [12] G. Hierlmeier, P. Coburger, M. Bodensteiner, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16918–16922; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17074–17078.
- [13] A. Chirila, R. Wolf, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 57–74.
- [14] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [15] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; d) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359; e) D. G. Yakhvarov, E. V. Gorbachuk, O. G. Sinyashin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4709–4726; f) J. E. Borger, A. W. Ehlers, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11738–11746.

Manuskript erhalten: 27. März 2020

Endgültige Fassung online: 11. Mai 2020