

Homogene Katalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201910505
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201910505Di-*tert*-butyldiphosphatetrahedran: Katalytische Synthese des freien Phosphaalkin-Dimers

Gabriele Hierlmeier, Peter Coburger, Michael Bodensteiner und Robert Wolf*

Abstract: Die Tetrahedrane sind eine bisher nur wenig entwickelte Verbindungsklasse und insbesondere ist mit AsP_3 bisher nur ein einziges neutrales, heteroatomares Tetrahedran bekannt. Hier berichten wir über die Synthese eines neutralen, molekularen X_2Y_2 -Tetraeders ($X, Y = p$ -Blockelemente), der gleichzeitig das erste Beispiel des seit langem postulierten freien Phosphaalkindimers ist. Di-*tert*-butyldiphosphatetrahedran, $(\text{tBuCP})_2$, lässt sich aus dem Monomer tBuCP in einer nickelkatalysierten Dimerisierungsreaktion unter Verwendung von $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ ($\text{NHC} = 1,3$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (IMes) bzw. 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden (IPr)) als Katalysator darstellen. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Silber(I)-komplexes bestätigt die tetraedrische Struktur. Der Einfluss des N -heterocyclischen Carbenliganden auf die katalytische Reaktion wird diskutiert und auf Basis von synthetischen, kinetischen und quantenmechanischen Untersuchungen wird ein möglicher Bildungsmechanismus vorgestellt.

Tetrahedrane (Tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butane) sind aufgrund ihres hohen Energiegehalts, der großen Bindungsspannung und der folglich hohen Reaktivität von beträchtlicher theoretischer und praktischer Bedeutung.^[1] In theoretischen Studien wurde die elektronische Struktur und die thermodynamische Stabilität von Tetrahedranen mit zunehmender Genauigkeit berechnet.^[2–5] Darüber hinaus waren synthetische Chemiker bestrebt, effektive Synthesemethoden für die Darstellung dieser Moleküle zu entwickeln. Die Synthese des ersten organischen Tetrahedrans, $(\text{tBuC})_4$, durch Maier und Mitarbeiter ist ein Meilenstein in der organischen Synthese (Abbildung 1a).^[6] Nichtsdestotrotz ist die Anzahl der vollständig charakterisierten Tetrahedrane auch mehr als vier Jahrzehnte später relativ gering.^[7–13] Einige schwerere Homologe, z. B. $(\text{RE})_4$ ($\text{E} = \text{Si}$ und Ge , $\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) und verwandte Gruppe-13-Verbindungen sind ebenfalls bekannt, ebenso wie die Strukturen von weißem Phosphor (P_4) und gelbem Arsen (As_4).^[14–21] P_4 stellt zweifelsohne das wichtigste industriell

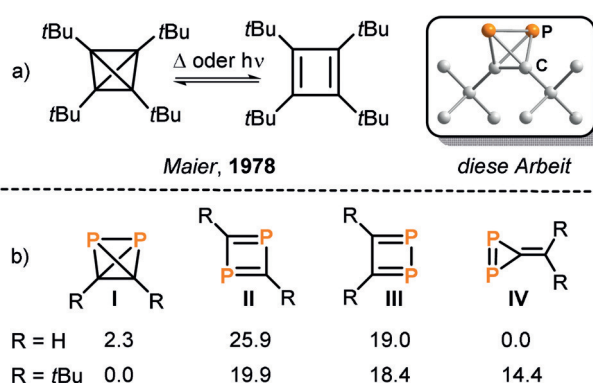


Abbildung 1. a) Das Tetrahedran $(\text{tBuC})_4$ im Gleichgewicht mit dem Cyclobutadien-Isomer und DFT-Struktur von $(\text{tBuCP})_2$; ^[6] b) berechnete relative elektronische Energien (ΔE in kcal mol^{-1}) für $(\text{RCP})_2$ -Isomere mit $\text{R} = \text{H}$ (Daten aus Ref. [3]) und $\text{R} = \text{tBu}$ (siehe Hintergrundinformationen).

relevante Tetrahedran dar. Neutrale Tetrahedrane mit zwei verschiedenen Heteroatomen im Tetraedergerüst sind hingegen fast unbekannt. Das einzige bisher isolierte Beispiel ist AsP_3 , das durch die Reaktion eines Cyclotriphosphidokomplexes von Niob mit AsCl_3 synthetisiert wurde.^[22]

Diphosphatetrahedrane, $(\text{RCP})_2$, sind eine besonders attraktive Zielstruktur auf diesem Gebiet, da sie ein Hybrid aus den beiden berühmtesten tetraedrischen Molekülen, P_4 und $(\text{tBuC})_4$, bilden. Allerdings zeigen quantenchemische Studien, dass Diphosphatetrahedrane, analog zu kohlenstoffbasierten Tetrahedranen, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisiert werden müssen (Abbildung 1b). Folglich ist das 1,2-Diphosphatetrahedran (**IV**) das bevorzugte Isomer von $(\text{HCP})_2$, während Diphosphatetrahedran (**I** bzw. im Folgenden **1a**) das stabilste Isomer von $(\text{tBuCP})_2$ darstellt (Abbildung 1b).^[3,5] Die verwandten Diphosphacyclobutadiene **II** und **III** liegen in beiden Fällen deutlich höher in ihrer Energie.

Die Dimerisierung von Phosphaalkinen, $\text{R-C}\equiv\text{P}$, wäre prinzipiell ein eleganter Weg zur Darstellung von Diphosphatetrahedranen. In der Tat bilden sich Phosphaalkindimere (v.a. 1,3-Diphosphacyclobutadiene,^[23] aber auch andere Isomere) bereitwillig in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallatomen.^[24] Allerdings wurde ein freies Phosphaalkindimer unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet, obwohl Diphosphatetrahedrane als Schlüsselintermediate in thermischen und photochemischen Phosphaalkinologomerisierungen postuliert worden sind. Bisher bekannte präparative Oligomerisierungen führen jedoch typischerweise zu höheren Phosphaalkinologomeren $(\text{RCP})_n$ ($n = 3–6$).^[25–30]

Aufbauend auf unsere bisherigen Arbeiten zur Eisen(-I)- und Cobalt(-I)-vermittelten Phosphaalkindimerisierung,^[31–33] begannen wir vor kurzem, analoge Reaktionen von Phos-

[*] G. Hierlmeier, Dr. P. Coburger, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. R. Wolf
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: robert.wolf@ur.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201910505> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

phalkinen mit Nickel(0)-Verbindungen zu untersuchen. Bei der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit einem Überschuss an $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ (50 Äquivalente) zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung unerwartet ein hochfeldverschobenes Singulett bei -468.2 ppm neben dem Signal des freien $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ bei -68.1 ppm. Eine solche Hochfeldverschiebung lässt sich durch die Dimerisierung von $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ zu einem P_2C_2 -Tetraeder erklären (vergleiche hierzu die chemische Verschiebung von P_4 bei $\delta = -521$ ppm). Diese Vermutung wurde später durch die Isolierung des reinen Produkts **1a** bestätigt (siehe unten). Bei einem Screening verschiedener Nickeltricarbylkomplexe $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ (NHC = IMes, IPr und $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ (= 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden)) als Katalysatoren für die Dimerisierung von $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ zu **1a** ergaben die sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden IPr und IMes die besten Ergebnisse (siehe Hintergrundinformationen für Details). $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$ führt hingegen zu einer niedrigen Ausbeute. Die Verwendung von lediglich 2 mol % von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ ermöglicht die Synthese von **1a** in bis zu 55 % Ausbeute im 500 mg Maßstab (Abbildung 2; die Reaktion wurde in *n*-Hexan durchgeführt, die Reaktionsdauer war 18 h und die Reaktionstemperatur 60°C). Durch fraktionierte Kondensation des Rohprodukts kann **1a** als pyrophore, gelbe Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -32°C rein isoliert werden. Oberhalb des Schmelzpunktes dimerisiert reines **1a** innerhalb von Stunden zum ladderartigen Tetramer **2a** (Abbildung 2).^[25] Allerdings ist **1a** bei -80°C für mehrere Wochen ohne erkennbare Zersetzung lagerbar ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle). Die Verwendung von 1-Adamantylphosphaalkin unter gleichen Bedingungen führt zum Diadamantylidiphosphatetrahedran (**1b**), das anhand

eines Singulett bei -479.8 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum identifiziert wurde. Da sich **1b** noch schneller zu höheren Phosphaalkinoligomeren (z. B. dem zu **2a** analogen Ladderan (AdCP)₄ (**2b**)) zersetzt, konnte es bisher jedoch noch nicht rein isoliert werden.

Die NMR-Spektren von **1a** sind im Einklang mit der postulierten Tetraederstruktur mit lokaler C_{2v} -Symmetrie. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt ein Singulett bei -468.2 ppm. Diese chemische Verschiebung ähnelt denen anderer tetraedrischer Phosphorverbindungen, z. B. P_4 ($\delta(^{31}\text{P}) = -520$ ppm) und AsP_3 ($\delta(^{31}\text{P}) = -484$ ppm).^[34–36] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 1.07 ppm für die *tert*-Butylgruppe. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett für die Methylgruppen beobachtet und die zwei weiteren Kohlenstoffsignale sind zu Triplets mit $^1J_{\text{P-C}} = 46.7$ Hz und $^2J_{\text{P-C}} = 5.7$ Hz aufgespalten (Abbildung 2). **1a** wurde weiterhin durch Elementaranalyse, IR- und UV/VIS-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine schwache Absorptionsbande bei 275 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 1200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 350 nm, die in den sichtbaren Bereich des Spektrums reicht und für die gelbe Farbe der Verbindung verantwortlich ist. Die Analyse von **1a** durch EI-MS-Massenspektrometrie zeigt ein Signal für das Molekülion bei $m/z = 200.0879$ in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ($m/z = 200.0878$). Außerdem lassen sich Fragmentierungswege unter Abspaltung von P_2 -Einheiten erkennen (z. B. $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{P}_2$: 123.1172, berechnet: 123.1173).

Aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts konnten bisher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **1a** erhalten werden. Um die Molekülstruktur zu bestätigen wurde daher die Synthese eines Metallkomplexes angestrebt. Die Reaktion von zwei Äquivalenten **1a** mit $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2(\text{pftb})]$ ($\text{pftb} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$)^[37,38] in Toluol verläuft sehr selektiv und resultiert in einem Produkt, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer erheblichen Tieffeldverschiebung zeigt (-446.8 ppm vs. -468.2 ppm für **1a**). Weitere NMR-Studien zeigten außerdem die langsame Bildung des Tetramers **2a**. Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen aus CH_2Cl_2 wurde anschließend die Molekülstruktur von $\{[\text{Ag}(\mathbf{1a})(\mathbf{2a})_2][\text{pftb}]_2\}$ (**3**) bestimmt. Hierbei liegen sowohl **1a** als auch **2a** als Liganden im selben Komplex vor (Abbildung 3).^[39] Die Molekülstruktur von **3** beweist zweifelsfrei, dass **1a** in Form eines P_2C_2 -Tetraeders vorliegt. Dieser ist über die P-P-Bindung (P1-P2 2.308(3) Å) an das Ag-Atom η^2 -koordiniert. Die P-C-Bindungslängen im Tetraeder liegen im Bereich von 1.821(9) bis 1.836(9) Å, während die C-C-Bindungslänge (C1-C2 1.462(12) Å) der durchschnittlichen C-C-Bindungslänge im $(t\text{Bu})_4\text{C}$ ähnelt (1.485 Å).^[40] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle von **3** in CD_2Cl_2 zeigt verbreiterte Singulett bei -19.8 und -446.8 ppm, die im Einklang mit dem Vorliegen von **1a** und **2a** stehen. Die ^1H -NMR-Daten stimmen ebenfalls mit der kristallographisch bestimmten Molekülstruktur überein.^[41]

Um mögliche Intermediate bei der Bildung von **1a** zu identifizieren, wurden die Nickeltricarbylkomplexe $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ (NHC = IMes, IPr, $i\text{Pr}_2\text{Im}^{\text{Me}}$) mit einem Äquivalent Phosphaalkin $\text{R-C}\equiv\text{P}$ (R = *t*Bu, Ad) in *n*-Hexan

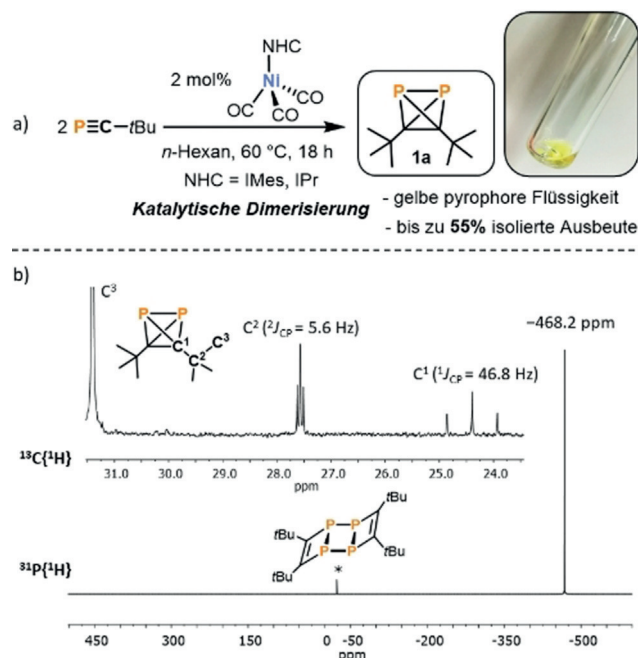


Abbildung 2. a) Synthese von **1a** durch die nickelkatalysierte Dimerisierung von $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ mit dem Katalysator $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ (NHC = IMes, IPr), b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1a** bei 300 K in C_6D_6 . Der Stern markiert Spuren des Phosphaalkintetramers $(t\text{BuCP})_4$ (**2a**, das Dimerisierungsprodukt von **1a**).

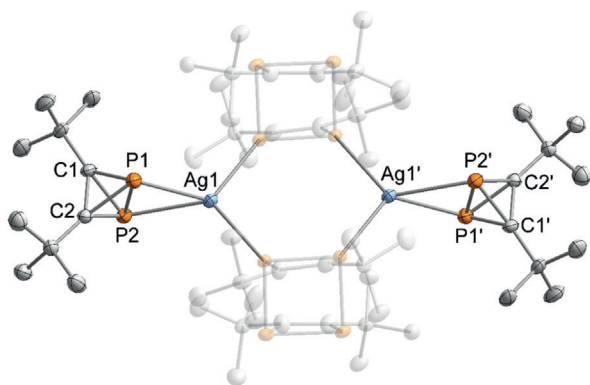


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und das [pftb]⁻ Gegenion sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.308(3), P1-C1 1.836(9), P1-C2 1.835(9), P2-C1 1.821(9), P2-C2 1.820(8), C1-C2 1.462(12), C1-P2-P1 51.2(3), C1-P2-C2 47.4(4), C2-P2-P1 51.1(3), C1-P1-P2 50.6(3), C2-P1-P2 50.5(3), C2-P1-C1 46.9(4), P2-C1-P1 78.3(3), C2-C1-P2 66.3(5), C2-C1-P1 66.5(5), P2-C2-P1 78.3(3), C1-C2-P2 66.4(5), C1-C2-P1 66.6(5).^[45]

bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei in jedem Fall ein sofortiger Farbumschlag von farblos zu hellgelb und gleichzeitig eine Gasentwicklung (Freisetzung von CO-Gas) beobachtet wurde. Mit den sterisch anspruchsvolleren NHC-Liganden IPr und IMes bilden sich bei diesen Reaktionen η^2 -Phosphaalkinkomplexe [(NHC)Ni(CO)(PCR)] (NHC = IMes, R = *t*Bu (**4a**), Ad (**4b**), NHC = IPr; R = *t*Bu (**4c**), Ad (**4d**)) als einzige phosphorhaltige Produkte (Abbildung 4a). **4a–d** lassen sich als kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 34 % bis 87 % isolieren und wurden umfassend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, multinuklearer NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). Die strukturellen und spektroskopischen Daten ähneln den verwandten und isoelektronischen Komplexen [(*i*Pr₂Im)₂Ni(PC*t*Bu)] (*i*Pr₂Im = 1,3-Di(isopropyl)imidazolin-2-yliden) und [(*t*rop₂NMe)Ni(PCPh₃)] (*t*rop = 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl).^[42,43] Im Gegensatz dazu entsteht bei der Reaktion von *t*Bu-C≡P mit [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni(CO)₃] eine komplexe Reaktionsmischung (Abbildung 4b), die u. a. den mononuklearen 1,3-Diphosphaacyclobutadienkomplex [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni(CO)(η^4 -P₂C₂*t*Bu₂)] (**5**), den dinuklearen Phosphaalkinkomplex [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni(CO)₂(μ , η^2 : η^2 -*t*BuCP)] (**6**) und den tetranuklearen Cluster [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni₂(CO)₂(*t*BuCP)]₂ (**7**) enthält. Diese drei verschiedenen Verbindungen wurden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum identifiziert, durch fraktionierte Kristallisation getrennt und kristallographisch charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). Umsetzungen von [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni(CO)₃] mit 0.5 oder zwei Äquivalenten *t*Bu-C≡P ergeben ähnliche Mischungen. Die Reaktion von *t*Bu-C≡P mit einem Äquivalent [Ni(CO)₄] führt zu mehr als zehn erkennbaren Spezies im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Die geringe Selektivität dieser Reaktionen im Gegensatz zur selektiven Bildung der η^2 -Phosphaalkinkomplexe **4a–d** mit sterisch anspruchsvollen NHCs ist vermutlich der Grund für die geringeren Ausbeuten von **1a**, wenn [Ni(CO)₄] bzw. [(*i*Pr₂Im^{Me})Ni(CO)₃] als Katalysator eingesetzt wird.

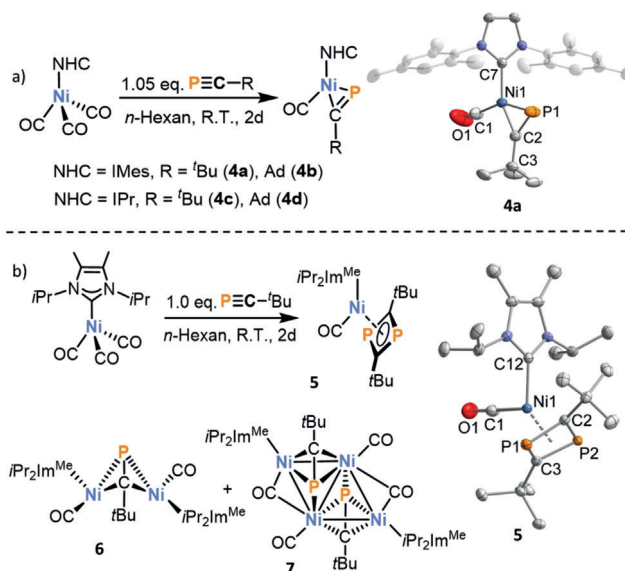


Abbildung 4. Synthese von **4a–d**, **5**, **6** und **7** sowie die Molekülstrukturen von **4a** und **5** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und das zweite kristallographisch unabhängige Molekül (im Fall von **4a**) sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] for **4a**: Ni1-C1 1.777(3), Ni1-C7 1.931(2), Ni1-P1 2.1793(9), Ni1-C2 1.898(3), C1-O1 1.137(4), P1-C2 1.636(3), C3-C2-P1 144.2(2), C7-Ni1-P1 102.89(7), C2-Ni1-P1 46.67(8), C2-Ni1-C7 149.56(11), C2-P1-Ni1 57.59(10), O1-C1-Ni1 171.4(4); **5**: Ni1-P1 2.3114(3), Ni1-P2 2.3113(3), Ni1-C2 2.0898(11), Ni1-C3 2.0637(11), P1-C2 1.7966(11), P1-C3 1.8143(11), P2-C2 1.8121(11), P2-C3 1.7992(11), Ni1-C1 1.7538(13), C1-O1 1.1458(17), Ni1-C12 1.9421(11), C1-Ni1-C12 94.29(5), O1-C1-Ni1 176.74(12), C2-P1-C3 78.74(5), C3-P2-C2 78.73(5), P1-C2-P2 100.90(6), P2-C3-P1 100.71(6).^[45]

Im Anschluss an die Entwicklung eines effizienten Syntheseprotokolls für **4a** wurde die Reaktivität dieser Verbindung näher untersucht. Unter allen getesteten Nickelkomplexen stellte sich **4a** als der beste Katalysator für die Dimerisierung von *t*Bu-C≡P heraus. Für einen vollständigen Umsatz des Phosphaalkins wird eine wesentlich kürzere Reaktionszeit benötigt als mit [(IMes)Ni(CO)₃]. Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Verfolgung der katalytischen Dimerisierungsreaktion zeigt die Anwesenheit von **4a** in konstanter Konzentration über die gesamte Reaktionszeit hinweg (siehe Hintergrundinformationen). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass **4a** der Ruhezustand im Katalysezyklus ist. Weitere Intermediate konnten sogar bei -80 °C nicht ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch detektiert werden. Weiterhin ist erwähnenswert, dass sich bei Umsetzung von **4a** mit einem Äquivalent Ad-C≡P das gemischtsubstituierte Diphospha-tetraeder P₂C₂Ad*t*Bu (**1c**) bildet, welches im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei -473.8 ppm zeigt.

Die kinetische Analyse der Dimerisierung von *t*Bu-C≡P mit 0.5 bis 4 mol % an **4a** ergab sowohl für den Katalysator als auch für das Phosphaalkin eine Abhängigkeit erster Ordnung für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dementsprechend lässt sich das folgende Geschwindigkeitsgesetz formulieren [Gl. (1)]:

$$r = \frac{d[1a]}{dt} = k \cdot [4a] \cdot [tBuCP] \quad (1)$$

Diese Ergebnisse stimmen gut mit DFT-Rechnungen auf dem TPSS-D3BJ/def2-TZVP-Niveau für einen vereinfachten Modellkomplex $[(IXy)Ni(CO)(tBuCP)]$ (**4'**, $IXy = 1,3$ -Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) überein. Aus der Reaktion von **4'** und einem Molekül $tBu-C\equiv P$ resultiert der 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex **A** (Abbildung 5, vgl. den experimentell beobachteten Komplex **5** mit einem verwandten NHC-Liganden, siehe auch Hintergrundinformationen).^[44] **A** ist jedoch nicht das globale Minimum auf der Energiehyperfläche, sondern wandelt sich in das Intermediat **B** mit einem isomerisierten $(tBuCP)_2$ -Liganden um. Im nächsten Schritt bildet sich der Diphosphatetrahedrankomplex **C** mit einer berechneten Aktivierungsbarriere von $26.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ in Bezug auf **A**. Dies stimmt gut mit der Reaktionstemperatur von $+60^\circ\text{C}$ überein, die experimentell für eine hinreichend schnelle Reaktion benötigt wird (siehe oben). Der anschließende Austausch des Diphosphatetrahedrans **1a** durch ein neues Phosphaalkinmolekül in einem exergonen Prozess führt wiederum zur Rückbildung von **4'**, bei dem es sich um einen Ruhezustand im Katalysezyklus handelt (vgl. die experimentell beobachtete Verbindung **4**, die wie oben erwähnt als einzige Spezies NMR-spektroskopisch in Lösung detektiert wurde). Bemerkenswerterweise konnte für das noch weiter vereinfachte Modellsystem aus $Me-C\equiv P$ und $[(I\text{Ph})Ni(CO)(PCMe)]$, ($I\text{Ph} = 1,3$ -Diphenylimidazolin-2-yliden, siehe Hintergrundinformationen) ein alternatives Szenario berechnet werden. In diesem Fall wird eine signifikante Stabilisierung des zu **A** analogen 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexes (**A'**) beobachtet. Die hohe Aktivierungsenergie für die Reaktion $A' \rightarrow C'$ ($49.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) verhindert in diesem Fall die Bildung des Diphosphatetrahedrans. Offenbar vermindert die sterische Abstoßung zwischen raumgreifenden Substituenten wie Mes und Dipp und den *tert*-Butylgruppen die Stabilität von **A**. Diese Destabilisierung des 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexes, bei dem es sich in verwandten Reaktionen meist um eine thermodynamische Senke handelt,^[33] ermöglicht somit in diesem speziellen Fall

den katalytischen Umsatz.

Zusammenfassend berichten wir in dieser Arbeit über die Synthese der Diphosphatetrahedrane $(RCP)_2$ ($R = tBu, Ad$) durch eine Nickel(0)-katalysierte Dimerisierung von Phosphaalkinen $R-C\equiv P$. Das *tert*-Butyl-Derivat $(tBuCP)_2$ (**1a**) ist vergleichsweise stabil, was seine Isolierung und Charakterisierung ermöglicht. Die tetraedrische Molekülstruktur von **1a** wird durch Röntgenkristallstrukturanalyse des Silber(I)-Komplexes **3** zweifelsfrei bestätigt. Die Verbindung **1a** ist somit nicht nur ein seltenes Beispiel für ein heteroatomares Tetraeder, sondern stellt darüber hinaus das seit langem postulierte, freie Phosphaalkindimer dar. Seine Synthese und Isolierung schließt eine eklatante Lücke in der Reihe der Phosphaalkinoligomere. Die allmähliche Umwandlung der metastabilen Verbindung **1a** in das Ladderan **2a** bestätigt, dass solche Diphosphatetrahedrane in der Tat relevante Intermediate in Phosphaalkintetramerisierungen sind, wie bereits in früheren Arbeiten postuliert wurde.^[25,28] Unsere synthetischen, kinetischen und quantenchemischen Untersuchungen zeigen überdies, dass ein 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplex eine Schlüsselrolle im Katalyseprozess einnimmt. Die Destabilisierung dieses Komplexes durch sterische Abstoßung ermöglicht den Ablauf der katalytischen Reaktion. Es ist zu erwarten, dass das außergewöhnliche kleine Molekül **1a** eine reiche Folgechemie aufweist. Gegenwärtig laufende Untersuchungen in unserem Arbeitskreis beschäftigen sich daher mit dessen Reaktionsverhalten.

Danksagung

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC CoG 772299) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für G. H.) für finanzielle Unterstützung. Unser besonderer Dank gilt überdies der Gruppe um Prof. Manfred Scheer (Luis Dütsch und Martin Piesch) für eine Spende von $[Ni(CO)_4]$ und $[Ag(CH_2Cl)_2(pftb)]$. Weiterhin bedanken

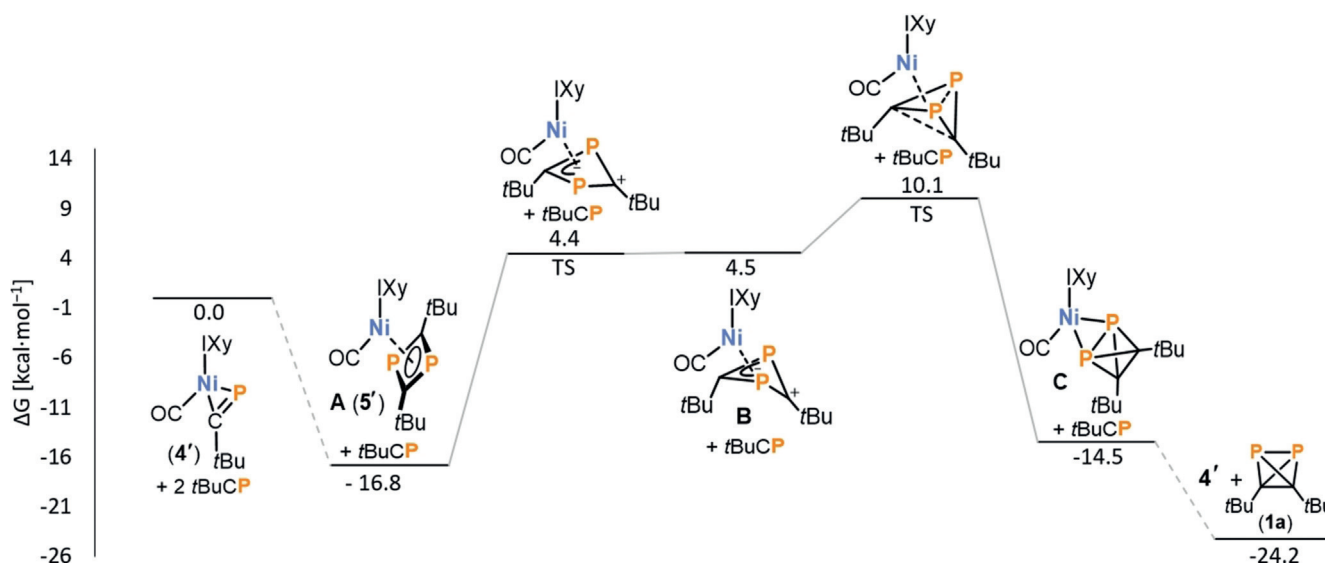


Abbildung 5. Das mit DFT-Methoden auf dem TPSS-D3BJ/def2-TZVP-Niveau berechnete Reaktionsprofil für die Dimerisierung von $tBu-C\equiv P$ katalysiert durch $[(IXy)Ni(PtBu)]$ ($IXy = 1,3$ -Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) (**4'**). Es sind die Gibbs-Energien (in kcal mol^{-1} bei 298 K) und schematische Zeichnungen der Intermediate und Übergangszustände abgebildet.

wir uns bei Jonas Strohmaier und Georgine Stühler für experimentelle Unterstützung sowie bei Dr. Daniel Scott und Dr. Sebastian Bestgen für hilfreiche Kommentare zum Manuskript.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Dimerisierung · Homogene Katalyse · Nickel · Phosphaalkine · Phosphor

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16918–16922
Angew. Chem. **2019**, *131*, 17074–17078

- [1] G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341.
- [2] A. Nemirowski, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7411–7420.
- [3] A. S. Ivanov, K. V. Bozhenko, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 135–140.
- [4] R. Haunschild, G. Frenking, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 911–922.
- [5] T. Höltzl, D. Szieberth, M. T. Nguyen, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8044–8055.
- [6] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520–521; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553.
- [7] A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652–5653.
- [8] Y. Kobayashi, M. Nakamoto, Y. Inagaki, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10740–10744; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10940–10944.
- [9] G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13819–13826.
- [10] M. Nakamoto, Y. Inagaki, M. Nishina, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3172–3173.
- [11] T. Ochiai, M. Nakamoto, Y. Inagaki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11504–11507.
- [12] A. Sekiguchi, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12684–12685.
- [13] M. Tanaka, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5821–5823; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5971–5973.
- [14] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1054–1056; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140–1142.
- [15] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380.
- [16] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200.
- [17] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595.
- [18] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 1894–1896.
- [19] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nötz, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246–251.
- [20] W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 5009–5017.
- [21] W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386–1397; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449–1461.
- [22] SbP₃, As₂P₂ und As₃P wurden spektroskopisch beobachtet, siehe Ref. [34] und [35].
- [23] A. Chirila, R. Wolf, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 57–74.
- [24] Einige wenige metallkatalysierte Phosphaalkinologomerisierungen sind bereits bekannt, siehe Ref. [23] für einen Überblick. Zum Beispiel berichteten Grützmacher und Mitarbeiter über die Trimerisierung von Ph₃C–C≡P zu einem Dewar-1,3,5-phosphabenzol derivaten unter Einsatz von 10 mol% [(trop₂NMeNi(PCPh₃))] (trop = 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl), siehe Ref. [43].
- [25] B. Geissler, S. Barth, U. Bergsträsser, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, R. von Ragué Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 484–487; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485–488.
- [26] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414.
- [27] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C31–C34.
- [28] T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758–759; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761–762.
- [29] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2202–2204; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286.
- [30] R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436–438; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478–480.
- [31] R. Wolf, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, M. Lutz, D. Gudat, M. Hunger, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4584–4587; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4660–4663.
- [32] R. Wolf, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3104–3107; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3150–3153.
- [33] R. Wolf, N. Ghavtadze, K. Weber, E.-M. Schnöckelborg, B. de Bruin, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1453–1456.
- [34] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [35] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511.
- [36] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459–8465.
- [37] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604.
- [38] C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 891–894.
- [39] Wiederholte Versuche zur Isolierung des homoleptischen Komplexes [Ag(**1a**)₂][pftb] waren aufgrund der allmählichen Zersetzung von **1a** in Lösung leider nicht erfolgreich.
- [40] H. Irrgartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 993–994; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 967–968.
- [41] Aufgrund der geringen Löslichkeit von **3** in CD₂Cl₂ und der langsamen Zersetzung in Lösung konnte kein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erhalten werden.
- [42] T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 981–984.
- [43] M. Trincado, A. J. Rosenthal, M. Vogt, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1599–1604.
- [44] Ein zweiter, jedoch kinetisch gehinderter Weg für die Bildung von **1a** wird in den Hintergrundinformationen diskutiert.
- [45] CCDC 1947631, 1947632, 1947633, 1947634, 1947635, 1947636, 1947637, 1947638 und 1947639 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Manuskript erhalten: 16. August 2019

Akzeptierte Fassung online: 7. Oktober 2019

Endgültige Fassung online: 24. Oktober 2019