

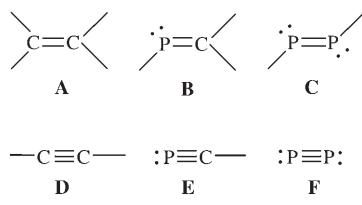
Azidanaloge Organophosphorchemie: RNP₂ als Ligand und P₂-Quelle

Lothar Weber*

Stichwörter:

Cyclodiphosphane · Diels-Alder-Reaktionen · Diphosphor-Komplexe · Niob · Wolfram

Die Erforschung von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors mit pπ-pπ-Bindungen ist einer der wichtigsten Fortschritte in der Phosphorchemie seit den siebziger Jahren. Derivate mit Element-Phosphor-Doppel- und -Dreifachbindungen haben die organische, anorganische wie auch die metallorganische Chemie außerordentlich bereichert.^[1] Hierbei trugen die Konzepte der Schrägbeziehung C/P im Periodensystem wie auch das Isolobalprinzip wesentlich zum Verständnis neuer Strukturen und Reaktionsmuster bei. Zudem erwiesen sie sich für das Design neuer Verbindungen als äußerst nützlich. Elektrocyclische Reaktionen (z.B. [2+4]-Cycloadditionen) von Molekülen mit Doppelbindungen wie Alkenen A,



Phosphaalkenen **B** und Diphosphenen **C** haben für den selektiven Aufbau von acyclischen, cyclischen und polycyclischen Verbindungen große Bedeutung erlangt.^[2] Die entsprechenden Spezies mit Dreifachbindungen sind die Alkine

(**D**), Phosphaalkine (**E**) und das Diphosphor-Molekül (**F**).

Fast ein Jahrhundert nach der Entdeckung des Acetylen (HC≡CH) durch Wöhler (1862) berichtete Gier über die Synthese des instabilen Methyldiphosphans HC≡P, das im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden aus PH₃ entstand.^[3] Beckers Synthese^[4] des ersten bei Raumtemperatur beständigen Phosphaalkins, tBuC≡P, war ein Meilenstein und gab den Anstoß für die explosionsartige Entwicklung einer organischen wie auch metallorganischen Chemie solcher Dreifachbindungssysteme.^[5] Das Tor zu einer Fülle neuartiger Ring- und Käfigverbindungen wie etwa Tetraphosphacubane,^[6] 1,3,5-Triphosphinine^[7] und Oligophosphacyclopentadienyl-Komplexe,^[8] um nur einige zu nennen, war damit weit aufgestoßen. Als jüngste bemerkenswerte Ergebnisse auf diesem Feld sind das Borat-Anion mit einer Phosphaethinid-Einheit [(CF₃)₂B—C≡P][−]^[9] sowie der Komplex [(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂Ru(H)(C≡P)]^[10] mit einem terminalen Phosphaethinyl-Liganden zu werten.^[11]

N₂ ist das bislang einzige Allotrop des Elements Stickstoff. Demgegenüber liegt in Phosphorschmelzen und in der Gasphase bis ca. 1100 K nur das P₄-Tetraeder vor. Bei höherer Temperatur gewinnt das Dissoziationsgleichgewicht P₄↔2P₂ zunehmend an Bedeutung. Im Unterschied zum inerten N₂ ist das höhere Homologe P₂ extrem reaktiv, was einer Nutzung als Laborchemikalie in der Synthese entgegensteht. Wie für die Chemie von Phosphinidenen^[12] (RP) wären hier Substanzen wünschenswert, die P₂ unter schonenden Bedingungen in Gegenwart geeigneter Reaktanten kontrolliert freisetzen. Unseres Wissens

gibt es bislang nur einen Prozess, bei dem weißer Phosphor unter milden Bedingungen das P₂-Fragment auf ein organisches Molekül, auf Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid, unter Bildung eines 1,2,3,4-Diazadiphosphols überträgt.^[13]

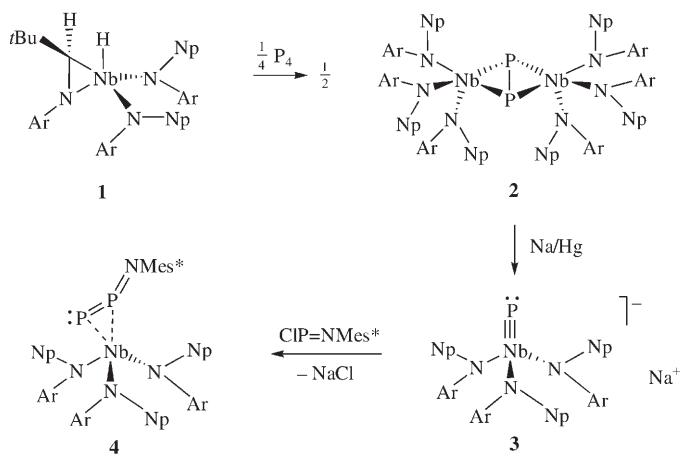
Übergangsmetallkomplexe mit P₂-Liganden sind mittlerweile gut untersucht. In nahezu allen Fällen werden sie beim metallinduzierten Abbau von weißem Phosphor unter oftmals drastischen Bedingungen erzeugt. Diese Synthesemethode liefert dabei in der Regel Gemische von Komplexen mit verschiedenen P_x-Liganden (x≤12).^[14] Bislang wurde niemals ein P₂-Ligand von solchen Komplexen auf ein organisches Molekül übertragen.^[15]

Erste Erfolge bei der Suche nach einem P₂-Transferreagens haben Cummins et al. mit der Synthese von [(η²-Mes^{*}NPP)Nb(NNpAr)₃] (Mes^{*}=2,4,6-tBu₃C₆H₂, Np=CH₂C(CH₃)₃, Ar=3,5-Me₂C₆H₃) erzielt.^[16] Die Umsetzung des Niobaaziridinhydrids **1** mit weißem Phosphor lieferte den μ-η²-η²-P₂-Dinioibkomplex **2**, der mit Natriumamalgam in THF zum Salz **3** reduziert wird (Schema 1). Letzteres enthält ein komplexes Niobphosphido-Anion. Die Behandlung von **3** mit Nieckes Chloriminophosphan ClP=NMe₂^[17] führt zu Komplex **4** mit einem η²-P=P=NMe₂-Liganden, der rein formal als ein Diphosphor-substituiertes organisches Azid betrachtet werden kann.

In Anlehnung an die Chemie organischer Azide, die unter N₂-Eliminierung Nitrenfragmente RN freisetzen, wurde vermutet, dass Komplex **4** ein P₂-Teilchen abspalten und das resultierende Nitren auf das Metall übertragen kann. Im Einklang hiermit wurden bei

[*] Prof. Dr. L. Weber

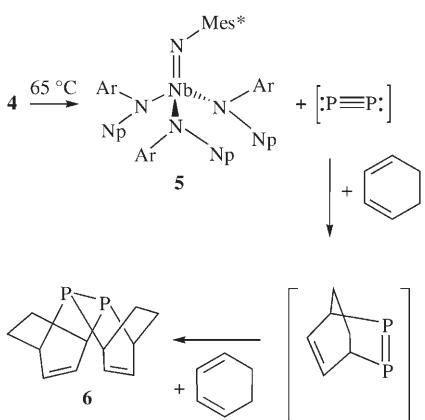
Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld
(Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6146
E-Mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de



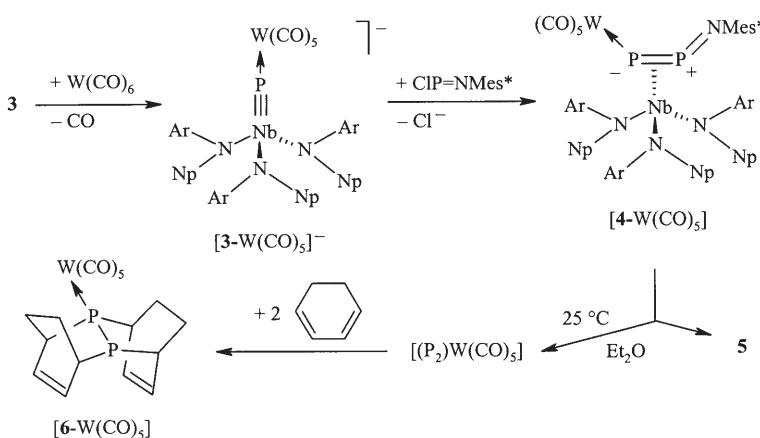
Schema 1.

der Thermolyse von **4** in reinem 1,3-Cyclohexadien (65°C) sauber der Niob-imido-Komplex **5** und das tetracyclische **6** gebildet (Schema 2). Intermediate waren bei diesem Prozess auf spektroskopischem Wege nicht nachzuweisen.

Die Reaktion verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung in Bezug auf **4** und dabei wahrscheinlich über das Isomer **4'**, in dem bereits eine Nb-N-Wechselwirkung vorliegt.



Schema 2.

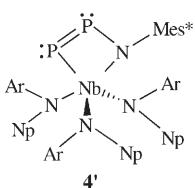


Schema 3.

und dann bei 25°C in Diethylether mit einem leichten Überschuss 1,3-Cyclohexadien zum Addukt [6-W(CO)₅] umgesetzt (Schema 3). Offensichtlich wird durch die Komplexbildung das P₂-Molekül genügend stabilisiert, seine Lebensdauer erhöht und ein großer Überschuss an Dien entbehrlich. Eine Kinetik 1. Ordnung besagt, dass die Abspaltung von [(P₂)W(CO)₅] aus [4-W(CO)₅] bei diesem Prozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Ungeachtet grundlegender Fragen zum Mechanismus und zum Geltungsbereich dieser neuartigen P₂-Chemie in Lösung zeigt der Erfolg eines sauberen P₂-Transfers auf 1,3-Diene eine vielversprechende Syntheseroute zu polycyclischen Diphosphanen auf, die prinzipiell als Liganden für die homogene Katalyse von Interesse sind.

Online veröffentlicht am 20. Dezember 2006



Aus der Chemie der Phosphinidene wissen wir, dass diese Teilchen durch Komplexierung an das $[W(CO)_5]$ -Fragment beachtlich stabilisiert werden.^[12] So wird auch der hier vorgestellte Transfer des P₂-Teilchens von **4** auf zwei Äquivalente 1,3-Cyclohexadien erheblich erleichtert, wenn man vom Komplex $[3\text{-}W(CO)_5]^-$ ausgeht, diesen mit CIP=NMe₂* in $[4\text{-}W(CO)_5]$ umwandelt

- [1] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrgs.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**.
 - [2] Übersicht: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrgs.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157–219.
 - [3] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769–1770.
 - [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19.
 - [5] a) M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrgs.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111; b) L. Weber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 1–67.
 - [6] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1015.
 - [7] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, M. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230; b) F. Tabellion, A. Nachbaur, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233–1235.
 - [8] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester **1998**, S. 258–358.
 - [9] M. Finz, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.

- [10] J. C. Cordaro, D. Stein, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [11] Siehe auch Highlight: R. J. Angelici, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200603724; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200603724.
- [12] a) Übersicht: F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrgs.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**,
- S. 33–47; b) Übersicht: R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175–192; c) L. Weber, G. Noveski, U. Lassahn, H.-G. Stammle, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1940–1946.
- [13] C. Charrier, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Angew. Chem. 1996*, *108*, 2282–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2133–2134.
- [14] Übersicht: M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107–140.
- [15] Siehe jedoch: $[W_2(OiPr)_6(py)_2] + [Co_2^-(\mu-P_2)(CO)_6] \rightarrow [W_2(OiPr)_6(py)(\mu-P_2)] + \dots$; M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* **1985**, *4*, 893–895.
- [16] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279.
- [17] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.

Saved Search Alerts – Quick and Easy

Simply register. Registration is fast and free to all internet users.

Saved Search Alerts:

You are notified by e-mail whenever content is published online that matches one of your saved searches—complete with direct links to the new material.

To set a Saved Search alert: Run a search on Wiley InterScience, then click

 [Save Search](#) on the results page



The screenshot shows a search results page with a yellow box highlighting the 'Save Search' button. The page displays a list of articles with the first one selected. The article title is 'Fibrillar prion peptide (106–126) and scrapie prion protein hamper phagocytosis in microglia'. The search bar at the top contains the query 'prions in Article Titles and disease in All Fields, in all subjects product type Journals'. The 'Save Search' button is located in the top right corner of the search results area.

Once you have saved the query, login to "My Profile" and go to **SAVED SEARCHES**. Click [+ Activate Alert](#) to start getting e-mail results for that query.



www.interscience.wiley.com/alerts