

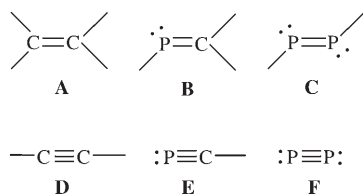
Azidanalogue Organophosphorchemie: RNP_2 als Ligand und P_2 -Quelle

Lothar Weber*

Stichwörter:

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

Die Erforschung von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors mit $\pi\text{-}\pi$ -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 Acetylens ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) durch Wöhler (1862) berichtete Gier über die Synthese des instabilen Methylindiphosphans $\text{HC}\equiv\text{P}$, das im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden aus PH_3 entstand.^[3] Beckers Synthese^[4] des ersten bei Raumtemperatur beständigen Phosphaalkins, $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, 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-Triphosphininine^[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 $[(\text{CF}_3)_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{P}]^-$ ^[9] sowie der Komplex $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Ru}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{P})]$ ^[10] mit einem terminalen Phosphaethinyl-Liganden zu werten.^[11]

N_2 ist das bislang einzige Allotrop des Elements Stickstoff. Demgegenüber liegt in Phosphorschmelzen und in der Gasphase bis ca. 1100 K nur das P_4 -Tetraeder vor. Bei höherer Temperatur gewinnt das Dissoziationsgleichgewicht $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$ zunehmend an Bedeutung. Im Unterschied zum inerten N_2 ist das höhere Homologe P_2 extrem reaktiv, was einer Nutzung als Laborchemikalie in der Synthese entgegensteht. Wie für die Chemie von Phosphinidenen^[12] (RP) wären hier Substanzen wünschenswert, die P_2 unter schonenden Bedingungen in Gegenwart geeigneter Reaktanten kontrolliert freisetzen. Unseres Wissens

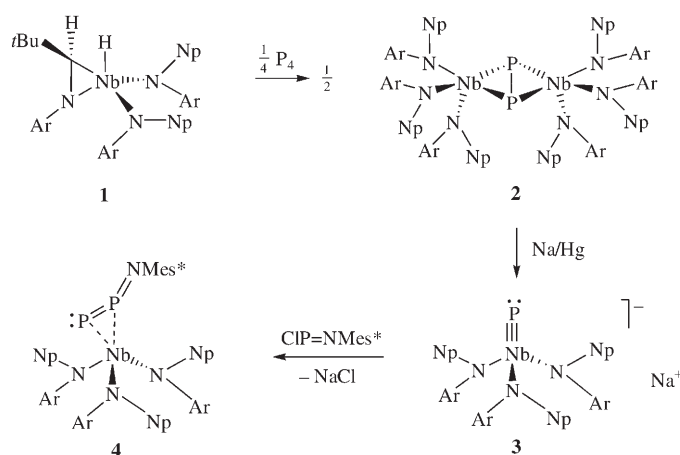
gibt es bislang nur einen Prozess, bei dem weißer Phosphor unter milden Bedingungen das P_2 -Fragment auf ein organisches Molekül, auf Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid, unter Bildung eines 1,2,3,4-Diazadiphosphols überträgt.^[13]

Übergangsmetallkomplexe mit P_2 -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 ($x \leq 12$).^[14] Bislang wurde niemals ein P_2 -Ligand von solchen Komplexen auf ein organisches Molekül übertragen.^[15]

Erste Erfolge bei der Suche nach einem P_2 -Transferreagens haben Cummins et al. mit der Synthese von $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{NNpAr})_3]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Np} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) erzielt.^[16] Die Umsetzung des Niobaaziridinhydrids **1** mit weißem Phosphor lieferte den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2$ -Diniobkomplex **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 $\text{ClP}=\text{NMes}^*$ ^[17] führt zu Komplex **4** mit einem $\eta^2\text{-P}=\text{P}=\text{NMes}^*$ -Liganden, der rein formal als ein Diphosphor-substituiertes organisches Azid betrachtet werden kann.

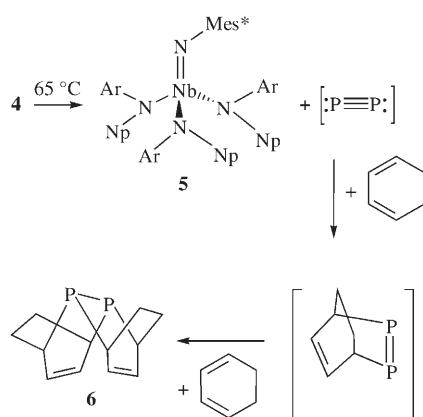
In Anlehnung an die Chemie organischer Azide, die unter N_2 -Eliminierung Nitrenfragmente RN freisetzen, wurde vermutet, dass Komplex **4** ein P_2 -Teilchen abspalten und das resultierende Nitren auf das Metall übertragen kann. Im Einklang hiermit wurden bei

[*] 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

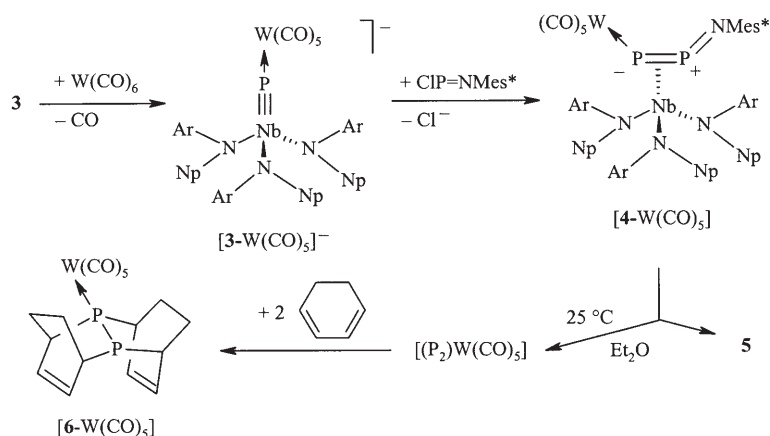


Scheme 1.

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

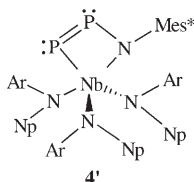


Scheme 2.



Scheme 3.

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.



Aus der Chemie der Phosphinidene wissen wir, dass diese Teilchen durch Komplexierung an das $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment beachtlich stabilisiert werden.^[12] So wird auch der hier vorgestellte Transfer des P_2 -Teilchens von **4** auf zwei Äquivalente 1,3-Cyclohexadien erheblich erleichtert, wenn man vom Komplex $[\text{3-W}(\text{CO})_5]^-$ ausgeht, diesen mit $\text{ClP}=\text{NMe}^*$ in $[\text{4-W}(\text{CO})_5]$ umwandelt

und dann bei 25 °C in Diethylether mit einem leichten Überschuss 1,3-Cyclohexadien zum Addukt $[\text{6-W}(\text{CO})_5]$ umsetzt (Schema 3). Offensichtlich wird durch die Komplexbildung das P_2 -Molekül genügend stabilisiert, seine Lebensdauer erhöht und ein großer Überschuss an Dien entbehrlich. Eine Kinetik 1. Ordnung besagt, dass die Abspaltung von $[(\text{P}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$ aus $[\text{4-W}(\text{CO})_5]$ bei diesem Prozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Ungeachtet grundlegender Fragen zum Mechanismus und zum Geltungsbereich dieser neuartigen P_2 -Chemie in Lösung zeigt der Erfolg eines sauberen P_2 -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

- [1] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [2] Übersicht: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: 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* (Hrsg.: 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. Stannick, 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. Finze, 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* (Hrsg.: 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. Stammer, 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: $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})_2] + [\text{Co}_2-(\mu\text{-P}_2)(\text{CO})_6] \rightarrow [\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})(\mu\text{-P}_2)] + \dots$; 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



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.

17961502_0



www.interscience.wiley.com/alerts