

Neue Wege zur Funktionalisierung von P<sub>4</sub>

Jason M. Lynam\*

Bindungsaktivierung · Carbene · Phosphor ·  
Übergangsmetalle

Die Aktivierung und Derivatisierung von leicht zugänglichen Verbindungen sind wichtige Prozesse in Labor und Industrie sowie bei Umweltfragestellungen. Viele Studien konzentrierten sich auf die Aktivierung von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> an Übergangsmetallreagentien. Eine weitere niedermolekulare Substanz, deren gezielte Aktivierung erst kürzlich untersucht wurde, ist der weiße Phosphor (P<sub>4</sub>), der einen wichtigen Einstiegspunkt in viele Bereiche der Phosphorchemie darstellt. Diese Spezies ist ein weitaus interessanteres Objekt für Derivatisierungen als Phosphate, in denen starke P-O-Bindungen gespalten werden müssen. Die klassischen Methoden zur Aktivierung von elementarem Phosphor beruhen entweder auf der direkten Reaktion mit Halogenen zu PX<sub>3</sub> und PX<sub>5</sub> (X = Halogen) oder auf der gefährlichen Reduktion durch Alkalimetalle unter Bildung von Salzen des P<sup>3-</sup>-Ions, das mit elektrophilen Reagentien abgefangen werden kann. Die Reduktion von P<sub>4</sub> durch Alkalimetalle hat zu einigen Verbindungen mit prototypischen Strukturen, beispielsweise zu dem Dianion [P<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, geführt.<sup>[1]</sup>

Daher wären sichere und steuerbare Synthesen von Phosphorverbindungen aus P<sub>4</sub> von hohem Wert. Bei der Suche nach geeigneten katalytischen Prozessen wurde auch die Wechselwirkung von Übergangsmetallen mit weißem Phosphor intensiv untersucht, und es überrascht nicht, dass in diesem Zusammenhang viele verschiedene Aktivierungswege beschrieben worden sind.<sup>[2]</sup> Erst kürzlich richtete sich die Aufmerksamkeit über die Koordination und Aktivierung von P<sub>4</sub> hinaus auf eine anschließende Funktionalisierung. Wenn derartige Prozesse in Synthesen nutzbar sein sollen, müssen die anfängliche Koordination von P<sub>4</sub> an das Metallzentrum und alle anschließenden Reaktionsschritte selektiv sein und mit hoher Ausbeute verlaufen. Außerdem muss die Koordination entweder zur Spaltung von P-P-Bindungen führen oder eine neuartige Reaktivität hervorbringen. Zwar wurden bislang keine katalytischen Prozesse beschrieben, doch es sind verschiedene stöchiometrische metallvermittelte Umwandlungen von P<sub>4</sub> bekannt, die die oben genannten Kriterien erfüllen. Zum Beispiel hat Peruzzini gezeigt,<sup>[2]</sup> dass die Koordination von P<sub>4</sub> an Halbsandwichverbindungen zur Bildung von Komplexen wie [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-P<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> führt.

Entscheidend ist, dass die Koordination an Ruthenium das Reaktionsverhalten von P<sub>4</sub> drastisch verändert. So wird die Hydrolyse von weißem Phosphor erleichtert: Die Reaktion von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-P<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> mit Wasser führt zur Bildung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>; dabei wird das luftentzündliche PH<sub>3</sub> als Ligand in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt, was insofern bemerkenswert ist, als P<sub>4</sub> gewöhnlich aus Sicherheitsgründen unter Wasser aufbewahrt wird – der Unterschied in der Reaktivität von freiem und koordiniertem Phosphor gegenüber Wasser ist erstaunlich. Es ist noch ungeklärt, welche Produkte aus den drei übrigen Atomen des weißen Phosphors in dieser Reaktion entstehen, Anzeichen deuten aber auf die Bildung von H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> hin.

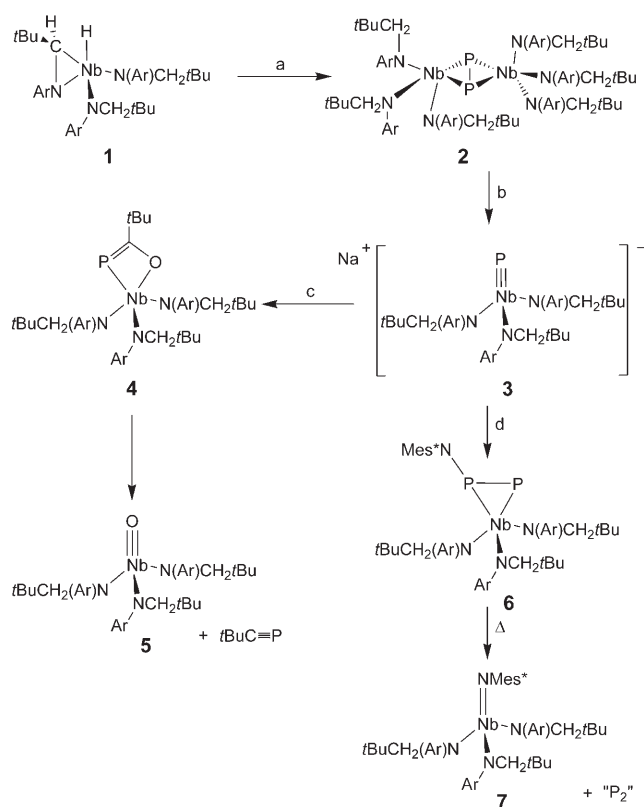
Über eine atomeffizientere metallvermittelte Derivatisierung von P<sub>4</sub> berichteten Figueroa und Cummins (Schema 1).<sup>[3,4]</sup> Die Reaktion des Niobhydrids **1** mit 0.25 Äquivalenten P<sub>4</sub> führt zur Bildung des dimeren Komplexes **2**, der dann in das terminale Phosphid **3** umgewandelt werden kann, das selbst eine vielseitige Zwischenstufe ist. Die Reaktion von **3** mit *t*BuCOCl ergibt den Metallacyclus **4**, der beim Erwärmen auf 70 °C das Phosphaalkin *t*BuC≡P eliminiert und in **5** übergeht.<sup>[5]</sup> In gewisser Hinsicht ist diese Sequenz beispielhaft für die neuen Wege der P<sub>4</sub>-Funktionalisierung, da die übliche Synthese von *t*BuC≡P aus P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> umgangen wird, das durch eine gefährliche Reduktion von P<sub>4</sub> mit Na/K hergestellt werden müsste.

Die vielleicht bemerkenswerteste Reaktion in diesem System beruht auf der Reaktivität von **6**,<sup>[6]</sup> das sich beim Erwärmen auf 65 °C in [Nb{N(Ar)CH<sub>2</sub>*t*Bu}<sub>3</sub>(NMes\*)}] (**7**) umwandelt. Die Reaktion verläuft über die formale Eliminierung von P<sub>2</sub>, das durch das Lösungsmittel 1,3-Cyclohexadien abgefangen wurde. Das Niobfragment vermittelt in dieser Reaktionsfolge somit die Umwandlung von P<sub>4</sub> in P<sub>2</sub>. Dieser Prozess findet normalerweise erst bei Temperaturen oberhalb von 1100 K statt.

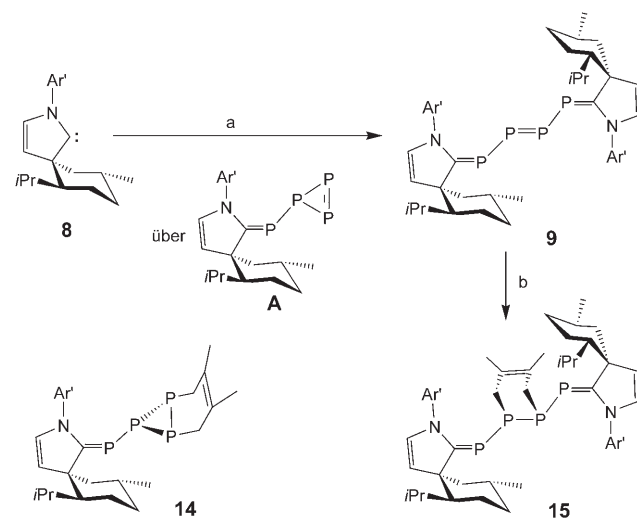
Kürzlich haben Bertrand und Mitarbeiter einen neuen Weg zur Aktivierung von P<sub>4</sub> aufgezeigt, an dem kein Übergangsmetall beteiligt ist.<sup>[7]</sup> Bei diesem Verfahren wird die Reaktion des stabilen chiralen cyclischen Alkylaminocarbens (CAAC) **8** mit P<sub>4</sub> genutzt, um **9** unter milden Bedingungen in guter Ausbeute zu erhalten (Schema 2).

Die Bindungslängen und Winkel, die mithilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt wurden, zeigen deutlich das planare C=P–P=P–C-Grundgerüst von **9**. Es ist bemerkenswert, dass in einer einzigen Reaktion unter milden Bedingungen zwei P=C-Bindungen und eine P=P-Bindung gebildet werden. Mehrfachbindungen mit Phosphor

[\*] Dr. J. M. Lynam  
Department of Chemistry  
University of York Heslington  
York, YO10 5DD (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1904-432-516  
E-Mail: jml12@york.ac.uk



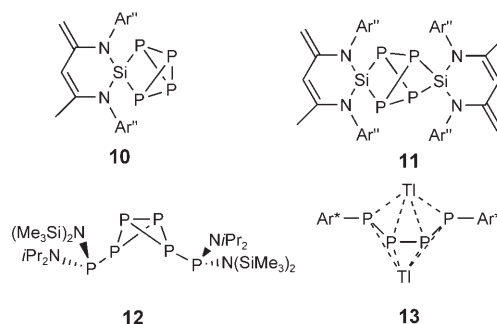
**Scheme 1.** Aktivierung von  $P_4$  mit einem Niobhydridkomplex ( $Ar = C_6H_3-3,5-Me_2$ ). a) 0.25  $P_4$ ; b) Na/Hg; c)  $tBuCOCl$ ,  $-NaCl$  d)  $Mes^*NPCl$  ( $Mes^* = C_6H_2-2,4,6-tBu_3$ ),  $-NaCl$ .



**Scheme 2.** Aktivierung von  $P_4$  mit einem Carben ( $Ar' = C_6H_3-2,6-iPr_2$ ). a) 0.5  $P_4$ ; b) 2,3-Dimethylbutadien.

sind inzwischen gut dokumentiert,<sup>[8]</sup> doch die Synthesen solcher Verbindungen verlaufen meist entweder über die Reduktion von P-X-Bindungen oder über Eliminierungen. Die einzigartige Möglichkeit, diese Strukturen ohne die Zuhilfenahme von Übergangsmetallen herzustellen, unterscheidet sich deutlich von den Reaktionen von  $P_4$  mit schweren Carbenanaloga, die typischerweise zur Bildung von Sigmagerüst-

ten führt. So resultiert die Reaktion von  $P_4$  mit Silylenen im sequenziellen Einschub in zwei P-P-Bindungen. In diesem Fall wurden sowohl die Mono- (**10**) als auch die Disilylenverbindungen (**11**) isoliert ( $Ar'' = C_6H_3-2,6-iPr_2$ ).<sup>[9]</sup> Es ist



vorstellbar, dass diese interessanten Produkte als Quellen für  $[P_4]^{2-}$ -Ionen (**10**) und  $[P_4]^{4-}$ -Ionen (**11**) dienen könnten, in denen das Sigmagerüst des weißen Phosphors weitgehend erhalten ist. Ferner haben Lappert und Mitarbeiter gezeigt, dass die Aktivierung von  $P_4$  mithilfe von Phosphorradi-kalen erreicht werden kann.<sup>[10]</sup> In diesem Beispiel wird die P-P-Bindung in  $[P(NiPr_2)[N(SiMe_3)_2]]_2$  in Lösung homolytisch zu  $\cdot P(NiPr_2)\{N(SiMe_3)_2\}$  gespalten. Diese Gleichgewichtsmischung reagiert mit  $P_4$  unter Bildung von **12**, wobei die Lage des  $P(NiPr_2)\{N(SiMe_3)_2\}$ -Fragments darauf hinweist, dass die Reaktion radikalisch verläuft.

Mit der Bildung von **9** ist auch der Bericht von Power und Mitarbeitern<sup>[11]</sup> über die Reaktion von  $P_4$  mit  $(TlAr^*)_2$  ( $Ar^* = C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ ) unter Bildung von **13** im Einklang. Dieses Produkt kann als das Thalliumsalz des Dianions  $[Ar^*-P=P=P=Ar^*]^{2-}$  betrachtet werden, und die Ähnlichkeit im Aufbau des planaren  $P_4$ -Gerüsts ist offensichtlich. Der wesentliche Unterschied zwischen **9** und **13** besteht darin, dass in **9** C=P- und P=P-Bindungen vorliegen, die vermutlich durch das Vorhandensein des formal ungesättigten Carbens begünstigt werden.

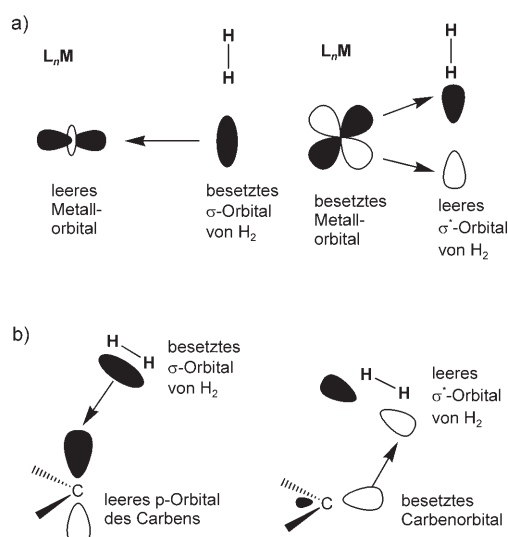
Der Mechanismus, nach dem **9** gebildet wird, ist interessant. Bertrand und Mitarbeiter schlagen auf der Grundlage von DFT-Rechnungen vor, dass die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff des Carbens am Phosphor beginnt. Dabei entsteht die Triphosphirenverbindung **A** (Schema 2), die dann mit einem zweiten Äquivalent Carben zum Produkt reagiert. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass **A** mit 2,3-Dimethylbutadien unter Bildung von **14** abgefangen werden konnte.

Die Verbindung **9** zeichnet sich dadurch aus, dass die P=P- und die P=C-Bindungen reaktiv sind und somit die Möglichkeit für eine weitere Funktionalisierung besteht. Beispielsweise reagiert **9** mit 2,3-Dimethylbutadien unter Bildung von **15**. Angesichts der  $P \leftrightarrow CH$ -Isolobalbeziehung und der Diagonalbeziehung zwischen P und C kann die Reaktion als Entsprechung einer klassischen Diels-Alder-Reaktion betrachtet werden. Auf diesem Weg wurde das komplexe Gerüst der Organophosphorverbindung **15** in zwei Schritten aus  $P_4$  aufgebaut; die Bildung der beiden neuen P-C-Bindungen verläuft ebenfalls hoch stereoselektiv.

Der vielleicht bemerkenswerteste Aspekt in diesem und anderen Berichten von Bertrand und Mitarbeitern<sup>[12]</sup> besteht darin, dass mit dem Carben **8** Umwandlungen möglich werden, die im Allgemeinen nur Übergangsmetallverbindungen zugeschrieben werden. CAACs binden zum Beispiel CO unter Bildung von Ketenen, und sie können die H-H-Bindung in Diwasserstoff und die N-H-Bindung in Ammoniak spalten; mit den bekannten N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) gelingen diese Reaktionen hingegen nicht.

Der Unterschied in der Reaktivität zwischen den CAACs und den NHCs und die Ähnlichkeit zwischen den CAACs und Übergangsmetallkomplexen können durch einen Vergleich der Elektronenstruktur der beteiligten Spezies erklärt werden. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist bei den CAACs energiereicher und der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand geringer als bei den NHCs. Somit wirken CAACs nicht nur als bessere Nucleophile, sondern auch als bessere Elektrophile. Diese beiden Effekte führen dazu, dass die CAACs ein und demselben Substrat gegenüber sowohl als Donor als auch als Akzeptor auftreten können. Daher besteht eine direkte Analogie zur klassischen synergetischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetall und einem Substrat, welche die Grundlage für oxidative Additionsprozesse darstellt. Bei der Aktivierung von Diwasserstoff wird Elektronendichte aus dem  $\sigma$ -Orbital von  $H_2$  auf das freie p-Orbital des Carbens übertragen, während Elektronendichte aus dem besetzten HOMO des Carbens zurück an das  $\sigma^*$ -Orbital von  $H_2$  abgegeben wird. Als Ergebnis dieser beiden Wechselwirkungen wird die H-H-Bindung geschwächt und schließlich gespalten. In Abbildung 1 sind die Orbitalwechselwirkungen für ein Übergangsmetall mit Diwasserstoff sowie für ein Carben mit Diwasserstoff dargestellt. Während sich die Orbitalform für CAACs und Metallkomplexe unterscheidet, ist das Vorhandensein von sowohl Donor- als auch Akzeptororbitalen mit der richtigen Energie für die Aktivierungsprozesse von entscheidender Bedeutung. Ein weiteres Problem der Aktivierung von beispielsweise N-H-Bindungen in Ammoniak und P-P-Bindungen in  $P_4$  durch Übergangsmetalle besteht darin, dass die unproduktive Bildung von einfachen Koordinationsverbindungen mit der gewünschten Bindungsspaltung konkurrieren kann; durch die große Nucleophilie der CAACs wird dieses Problem umgangen. Da die elektronische Struktur der Carbene über die Substituenten eingestellt werden kann, könnte es möglich sein, die Reaktivität dieser Spezies für organokatalytische Prozesse zu modulieren.

Bisher ist es nicht gelungen, alle vier Phosphoratome von  $P_4$  katalytisch in ein einziges Produkt (atomeffizient bezüglich Phosphor) zu überführen, die einfache Bildung von  $PH_3$ , die durch Niob vermittelten Umwandlungen zu  $P_2$  und die Bildung von **9** stellen aber wichtige Fortschritte auf diesem Gebiet dar. In Anbetracht der breit gefächerten Anwendung von Organophosphorverbindungen in der Übergangsmetallkatalyse besteht ein erheblicher Bedarf an neuen und selektiven Methoden mit hohen Ausbeuten. Bei dieser Suche



**Abbildung 1.** Orbitalwechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetall und Diwasserstoff (a) und zwischen einem Carben und Diwasserstoff (b).

sollten die Möglichkeiten der  $P_4$ -Chemie voll ausgeschöpft werden. Ferner bieten stabile, jedoch hoch reaktive enantiomerenreine Carbene wie **8** die Chance zur Aktivierung einer Reihe von kleinen Molekülen und zur einfachen Synthese chiraler Organophosphorverbindungen aus  $P_4$ .

Online veröffentlicht am 13. Dezember 2007

- [1] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030.
- [2] M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romero, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038, zit. Lit.
- [3] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161.
- [4] C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862.
- [5] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13916.
- [6] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276.
- [7] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052.
- [8] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus, The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [9] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511.
- [10] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499.
- [11] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729.
- [12] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491; b) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.