

Synthese und Reaktivität von Phosphor-Selen-Ringen

Guoxiong Hua und J. Derek Woollins*

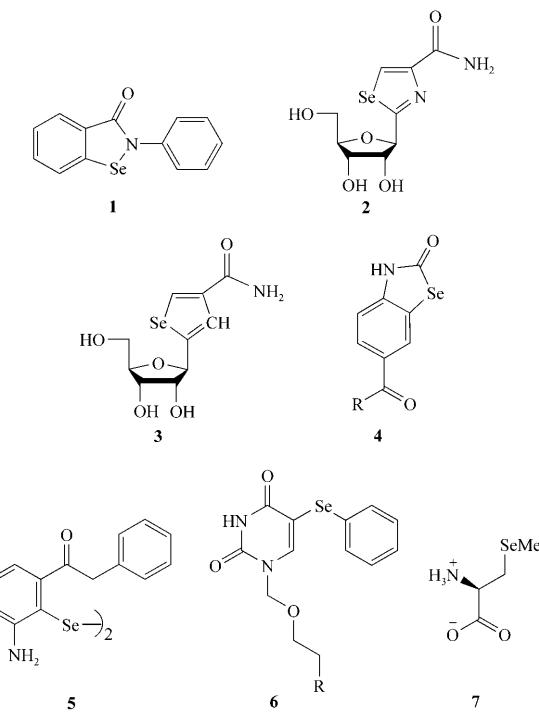
Heterocyclen · Phosphor · Selen · Synthesemethoden

Die Entwicklung der Chemie von P-Se-Ringen umfasst die Synthese einiger interessanter neuer Strukturmotive und ein neues Reagens: $[PhPSe_2]_2$ ist in der organischen Chemie als Woollins-Reagens bekannt.

1. Einleitung

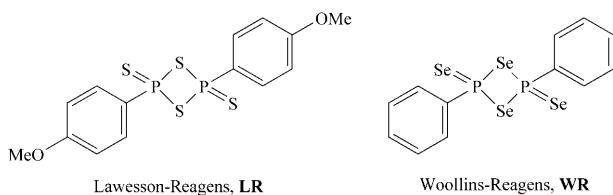
Nützliche, leicht zu handhabende Reagentien zur Insertion von Selen in Verbindungen und Materialien sind zweifellos stark gefragt.^[1,2] Selenhaltige Reagentien haben wichtige Umwandlungen in der Synthese vereinfacht.^[2] In molekulare Stoffe – z. B. Analoga von Tetrathiafulvalen (TTF) – wird Selen wegen seiner hohen Polarisierbarkeit eingeführt. Selen ist ein essentielles Spurenelement: Beispielsweise gilt Selenocystein als 21. natürliche Aminosäure, und die Bedeutung selenhaltiger Enzyme in Redoxprozessen findet immer stärkere Beachtung.^[3] Viele Organoselenverbindungen wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf die katalytische Funktion natürlicher Enzyme untersucht.^[4] So ist Ebselen **1** (Schema 1) ein Mimetikum von Glutathion-Peroxidase (GP_x) und ein Abfangreagens für Peroxynitrit bei 15-mal höherer Aktivität als das entsprechende Schwefelerivat.^[4b,c] Ebselen scheint die Wirkung mehrerer Enzyme zu blockieren, indem es mit den entscheidenden SH-Gruppen der Enzyme reagiert. Einige photoaktive Organoselenverbindungen wurden als Sensibilisatoren in der photodynamischen Therapie eingesetzt.^[4d–f] Selenazofuran (**2**) wurde als wirksamer Inhibitor von Infektionen mit dem Phlebovirus beschrieben.^[4g] Selenophenfurin (**3**) wirkt antiproliferativ und inhibiert Inosin-5'-monophosphat-Dehydrogenase. Leukotriene wie Leukotriene B₄ (LTB₄) sind als wichtige Mediatoren von Asthma, Allergien, Arthritis, Psoriasis und entzündlichen Darmerkrankungen bekannt.^[4h,i] Galet et al. haben berichtet, dass Benzoselenazolinone wie **4** und die entsprechenden Diselenide, z. B. **5**, die Bildung von LTB₄ drastisch einschränken.^[4j] Phenylseleno-substituierte Pyrimidine **6** sind signifikante Inhibitoren von Uridin-Phosphorylase und Thymidyl-Synthase. Einer früheren Untersuchung zufolge ist selenmethyliertes Selenocystein (**7**) ein Antitumormittel, dessen Wirkung auf einer β -Eliminierung beruht.^[4k]

Typische Reagentien zur Herstellung von Organoselenverbindungen sind SeO_2 , $PhSeO_2H$, $PhSeCl$ und $PhSe^-$ ^[5–7] sowie in der Koordinationschemie Selenoether und Phosphanselenide.^[8] P-S-Heterocyclen wurden mit dem weithin verwendeten Lawesson-Reagens bekannt,^[9] daneben gibt es aber auch eine Reihe von Analoga und größeren Ringen.^[10,11] P-Se-Ringe und P-Se-Käfigverbindungen sind recht ungewöhnliche Moleküle, an denen grundlegendes Interesse besteht. Dieser Kurzaufsatz beleuchtet die jüngsten Entwicklungen bei der Verwendung von P-Se-Verbindungen als Reagentien für die Umwandlung organischer Substrate. Eine Leitverbindung war dabei so erfolgreich, dass sie nun als „Woollins-Reagens“ bei Sigma-Aldrich kommerziell erhältlich ist (Schema 2).



Schema 1. Einige biologisch aktive Selenverbindungen.

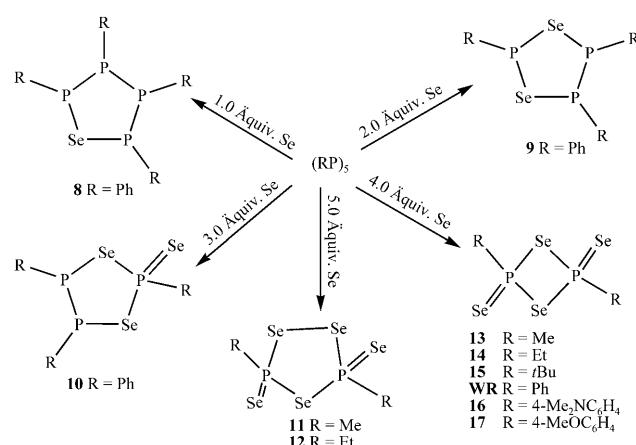
[*] Dr. G. Hua, Prof. J. D. Woollins
School of Chemistry
University of St Andrews
North Haugh, St Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
Fax: (+44) 1334-463-384
E-Mail: jdw3@st-and.ac.uk



Schema 2. Das Lawesson-Reagens (LR) und das Woollins-Reagens (WR).

2. Synthese von $(RP)_xSe_y$ -Ringen

Die ersten $(RP)_xSe_y$ -Ringe erhielten Karaghiosoff et al.^[12,13] und Woollins et al.^[14,15] durch Reaktion von Cyclophosphananen ($PR_{5,6}$ ($R = \text{Me, Et, } 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Ph}$) mit Selen. Die Verbindungen **8–17** und **WR** wurden durch formalen Austausch von RP gegen Se und in manchen Fällen durch zusätzliche Oxidation von P^{III} zu P^{V} an einigen Zentren erhalten (Schema 3).



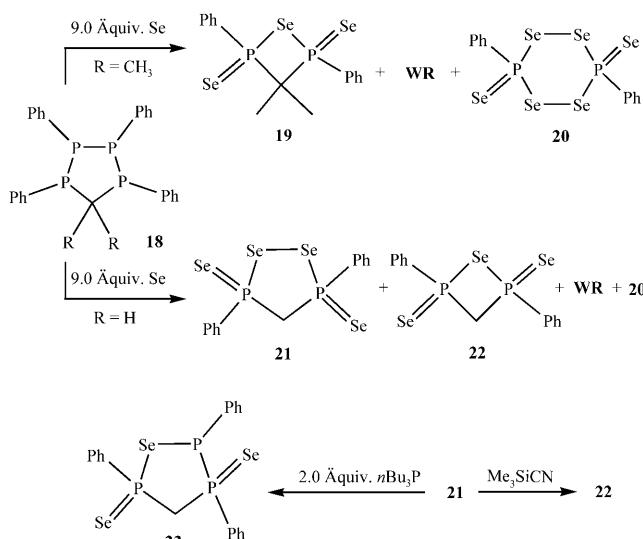
Schema 3. Synthese von $(RP)_xSe_y$ -Ringen aus dem entsprechenden Cyclopentaphosphan und elementarem Selen.

Shore et al. berichteten etwa zur gleichen Zeit über die Synthese von $(t\text{BuPSe}_2)_2$ aus *tert*-Butyldichlorphosphoran und Li_2Se_2 .^[16] Diese Verbindung wurde zwar kristallographisch



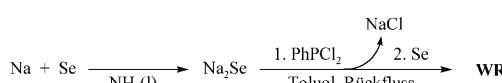
Guoxiong Hua erhielt 1985 seinen BSc von der Universität Hubei und 1988 seinen MSc von der Dalian University of Technology. Nach mehrjähriger Lehrtätigkeit an der Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology arbeitete er 1992–1999 in der chemischen Industrie. Anschließend ging er nach Großbritannien, wo er unter der Anleitung von Prof. J. D. Woollins an der University of St Andrews seine Doktorarbeit anfertigte (1999–2003). Nach einem Forschungsaufenthalt bei Dr. I. Singleton an der University of Newcastle (2003–2005) kehrte er als Postdoc nach St Andrews zurück.

untersucht, ihre potentiellen Reaktionen blieben aber unbeachtet. Auch Hahn et al. gelang die Synthese dieser Verbindung sowie des Methyl- und des Phenylanalogons durch Reaktion der Sylester der entsprechenden Triselenophosphorsäuren mit DMSO, allerdings wurden weder experimentelle Einzelheiten noch spektroskopische Daten angegeben.^[17] Darüber hinaus wurden die Synthesen der gemischten P-Se-C-Ringe **18–23** und von **WR** mit ähnlichen Methoden untersucht (Schema 4).^[18]



Schema 4. Beispiele für gemischte P-Se- und P-Se-C-Ringe.

Später gelang die Herstellung von **WR** in größerem Maßstab (bis ca. 150 g) mit einem Verfahren, das auf der Bildung von Na_2Se in flüssigem Ammoniak und anschließender Umsetzung mit PhPCl_2 beruht (Schema 5).^[19]

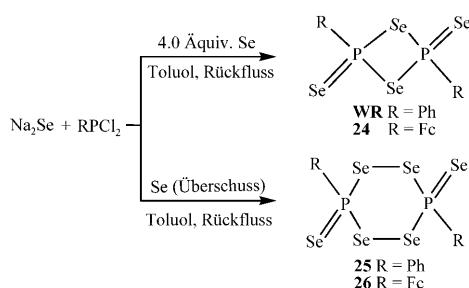


Schema 5. Synthese von **WR** im Großmaßstab.

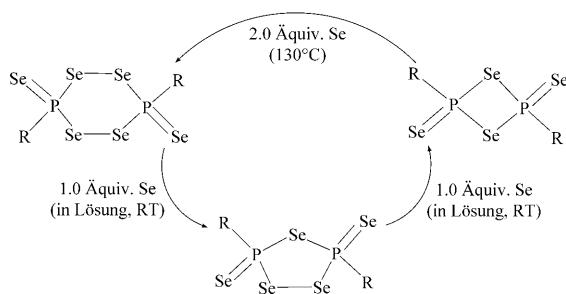


J. Derek Woollins studierte und promovierte an der University of East Anglia (Norwich). Nach Postdoc-Aufenthalten in Vancouver (UBC, bei W. R. Cullen), Michigan (MSU bei B. Rosenberg) und Leeds (bei N. N. Greenwood) wurde er 1983 als Lehrbeauftragter an das Imperial College London berufen. 1994 wurde er Professor für Anorganische Chemie in Loughborough und 1999 Professor für Präparative Chemie an der University of St. Andrews. Seine Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Synthese und die Struktur von Verbindungen der Gruppen 15 und 16.

Durch Verwendung von Dichlorphosphanan mit anderen Substituenten am Phosphoratom, z.B. FcPCl_2 (Fc =Ferrocenyl), und einem Überschuss elementaren Selens konnten weitere selenreiche P-Se-Heterocyclen erhalten werden (24–26, Schema 6).^[20] Diese Ringe wandeln sich über eine komplizierte Reihe von Gleichgewichten und Umlagerungen ineinander um (Schema 7).

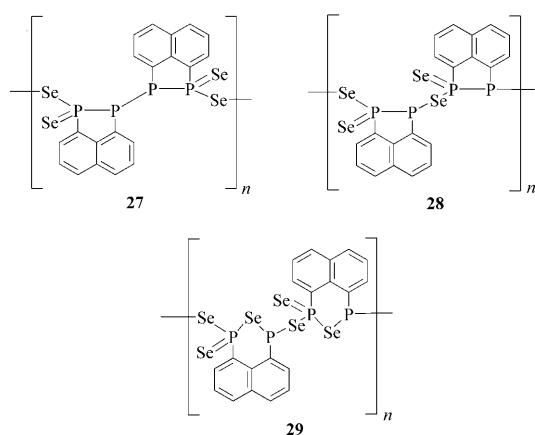


Schema 6. Synthese selenreicher Ringe.



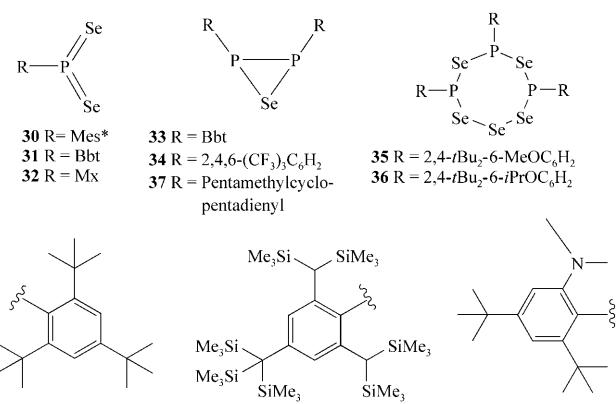
Schema 7. Ringerweiterung und Ringkontraktion der Verbindungen $(\text{RP}_2\text{Se})_y$ ($\text{R}=\text{Ph}$ oder Fc).

Selendefiziente Verbindungen können ebenfalls entstehen. So wurde erst kürzlich das System NapP_2Se_4 (Nap =Naphthalin-1,8-diyl) mit Naphthalin-Rückgrat synthetisiert, das erhebliche Mengen der Oligomere/Polymere 27–29 zu enthalten scheint (Schema 8).^[21]



Schema 8. Mögliche Einheiten von polymerem/oligomerem NapP_2Se_n ($n=2\text{--}3$) in selendefizientem NapP_2Se_4 .

In Gegenwart von sehr großen organischen Substituenten werden die monomeren Diselenoxophosphorane 30–32 mit dreifach koordiniertem fünfwertigem Phosphor,^[22–24] die Dreiringe 33 und 34^[22,25] oder die Achtringe 35 und 36 gebildet.^[26] Das Selenadiphosphiran 37 mit dem weder besonders sperrigen noch elektronisch stabilisierenden Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten konnte als stabile Verbindung isoliert und kristallographisch charakterisiert werden (Schema 9).^[27]

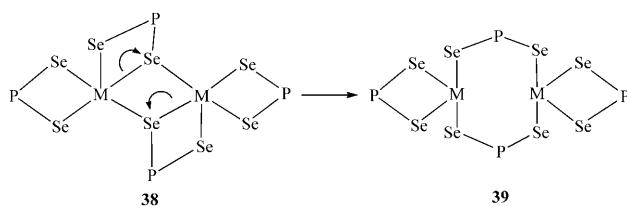


Schema 9. Beispiele für P-Se-Verbindungen mit sperrigen Gruppen R.

3. Bildung von Metallkomplexen

Der Schwerpunkt dieses Kurzaufsatzen liegt zwar auf der Reaktivität gegenüber organischen Substraten, aber auch die Anwendungen in der Koordinationschemie verdienen Aufmerksamkeit. Baxter et al. selenierten mit **WR** die Carboylkomplexe $[\text{ML}(\eta^2\text{-OCCR})(\text{CO})(\text{Tp})]$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}; \text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3; \text{R}=\text{Anisyl}; \text{Tp}=\text{Hydrotextris(pyrazol-1-yl)borat})$ zu den Selenoketenylkomplexen $[\text{ML}(\eta^2\text{-SeCCR})(\text{CO})(\text{Tp})]$.^[28] Woollins et al. und vor allem Rothenberger et al. haben mehrere neue Metallkomplexe hergestellt. So lieferte die Reaktion von **WR** mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3=1/2\text{dppe}, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$ und PPh_2Me ; $\text{dppe}=1,2\text{-Bis}(diphenylphosphanyl)ethan) in THF die Komplexe *cis*- $[\text{Pt}(\text{Se}_3\text{PPh})(\text{PR}_3)_2]$.^[29] Mit NaOR ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) reagierte **WR** zu den Diselenophosponat-Anionen $[\text{Ph}(\text{RO})\text{PSe}_2]^-$, die mit einer Reihe von Metallen Komplexe bilden. Der Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{Ph}(\text{MeO})\text{PSe}_2)_2]$ hat quadratisch-planare ML_2 -Struktur, der Cadmiumkomplex $[\text{Cd}(\text{Ph}(\text{MeO})\text{PSe}_2)_2]$ hingegen dimere M_2L_4 -Struktur. Von zwei Bleikomplexen, 38 und 39, besteht der eine aus PbL_2 -Einheiten, die über $\text{Pb}\cdots\text{Se}$ -Wechselwirkungen zu einem konventionellen Dimer verknüpft sind. Bei der Struktur des anderen Komplexes handelt es sich um ein neuartiges Dimer mit einem zentralen Pb_2Se_2 -Vierring. Schema 10 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen diesen beiden Strukturmotiven.^[30] Die erfolgreichen Arbeiten von Rothenberger et al. zur Synthese mehrkerniger Metall-selencluster mit **WR** sind in Lit. [31] beschrieben.$

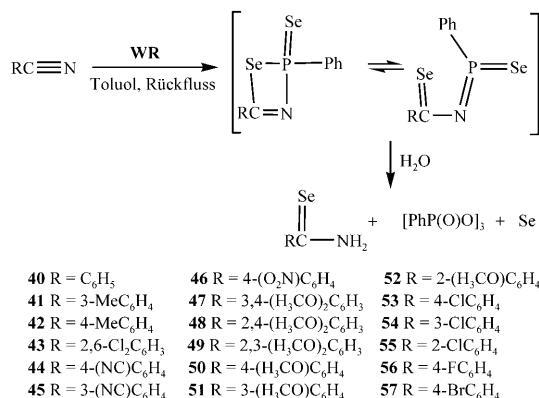
Selenierungsreagentien



Schema 10. Zusammenhang zwischen den beiden Strukturmotiven der Komplexe $[M_2\{\text{Ph}(\text{MeO})\text{PSe}_2\}_4]$ ($M = \text{Pb}, \text{Cd}$).

4. Herstellung von Organoselenenverbindungen

Zahlreiche Organoselenenverbindungen wurden durch Umsetzung mit **WR** hergestellt. Selenoamide und Selenoaldehyde wurden durch einfachen Sauerstoff-Selen-Austausch oder durch Reaktion mit Arylnitriilen (ArCN) und nachfolgende Hydrolyse erhalten. So lieferte die Umsetzung von Arylnitriilen mit **WR** in siedendem Toluol nach der Hydrolyse die primären Arylselenoamide **40–57** in 60–100 % Ausbeute (Schema 11).^[32] Auch sekundäre und tertiäre Amide wurden



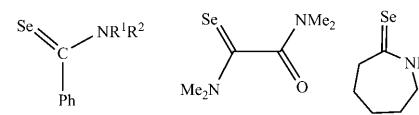
Schema 11. Synthese von Arylselenoamiden mit **WR/H₂O**.

mit **WR** in 30–70 % Ausbeute in die entsprechenden Selenoamide **58–64** überführt, und Indolizin-3-aldehyde reagierten bei Raumtemperatur in 40–62 % Ausbeute zu den Selenoaldehyden **65–67** (Schema 12).^[33,34] 2-*tert*-Butylindolizin-3-selenoaldehyd (**66**) ist der erste kristallographisch charakterisierte Indolizin-3-selenoaldehyd.^[34]

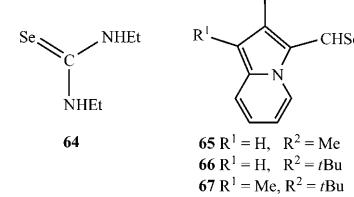
Bethke et al. haben **WR** ebenfalls als ein effizientes Selenierungsreagens zur Synthese von Selenocarbonylverbindungen beschrieben. Sie erhielten durch Umsetzung von Formamiden mit **WR** in Benzol bei Raumtemperatur die Selenoamide **68–81** in 77–85 % Ausbeute (Schema 13).^[35]

Die Synthese der 1,3-Diarylbenzo[c]selenophene **82–92** aus den entsprechenden Benzo[c]furanen erfolgte über einen Selentransfer mit **WR** (Schema 14).^[36]

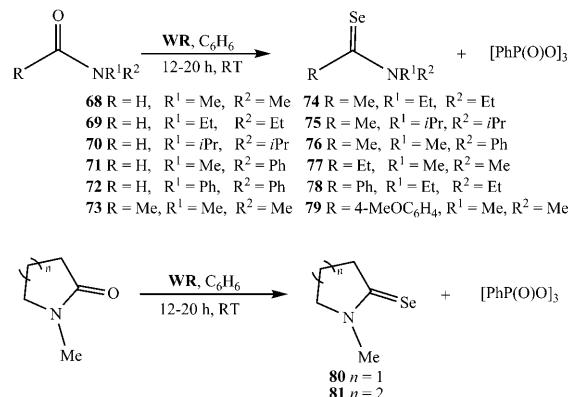
Carbonsäuren wurden durch Umsetzung mit **WR** in Toluol in die Selenocarbonsäuren **93–95** überführt (Schema 15). Diese (in situ erzeugten) Verbindungen werden als vielseitige Reagenzien zur Einführung von Selen in organische Verbin-



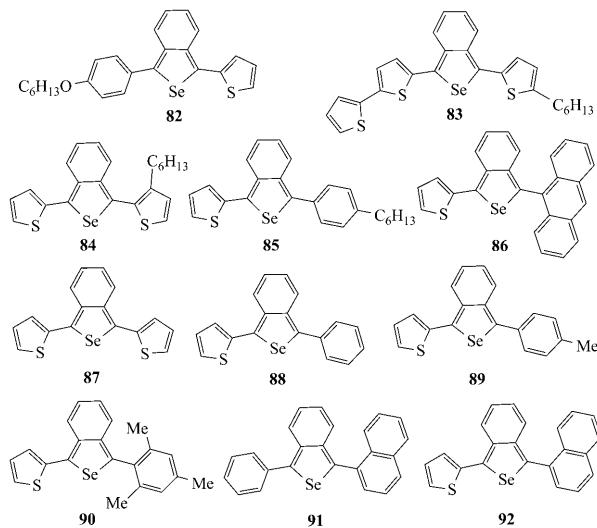
58 R¹ = Me, R² = Me
59 R¹ = H, R² = Me
60 R¹ = H, R² = *t*Bu
61 R¹ = R² = H



Schema 12. Mit **WR** hergestellte Selenocarbonylverbindungen.



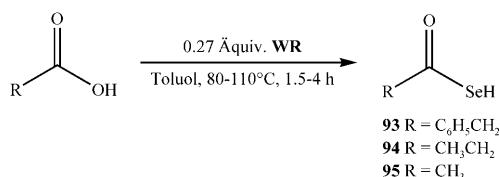
Schema 13. Synthese von Selenoamiden mit **WR**.



Schema 14. Selenierungsprodukte aus Reaktionen von Benzo[c]furanen mit **WR**.

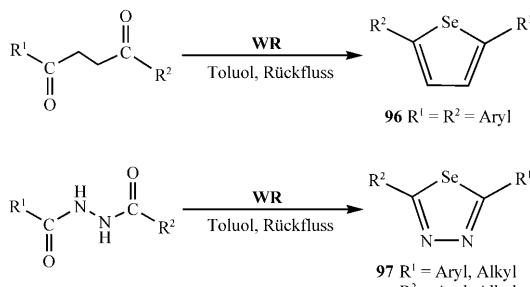
dungen und zur Amidierung verwendet, wenn die Nucleophilie der entsprechenden Thiocarbonsäure nicht ausreicht.^[37]

Kürzlich wurde eine Reihe von 2,5-disubstituierten Selenophenen **96** und Selenazolen **97** in 90–99 % Ausbeute aus



Schema 15. Synthese von Selenocarbonsäuren mit **WR**.

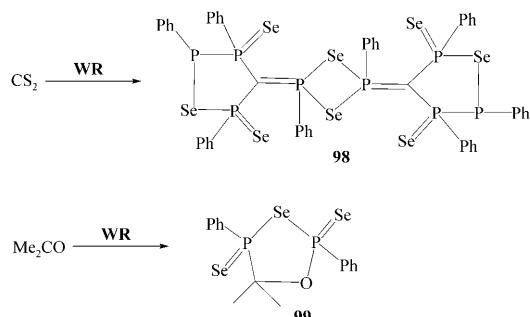
den 1,4-Diketonen [$\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^2$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Aryl}$] bzw. 1,4-Diamiden [$\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NHNC(O)R}^2$; $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ oder Alkyl, $\text{R}^2 = \text{Aryl}$ oder Alkyl] durch Umsetzung mit **WR** synthetisiert (Schema 16).^[38]



Schema 16. Synthese von 2,5-disubstituierten Selenophenen und Sele-nazolen mit **WR**.

5. Synthese von P-Se-Heterocyclen

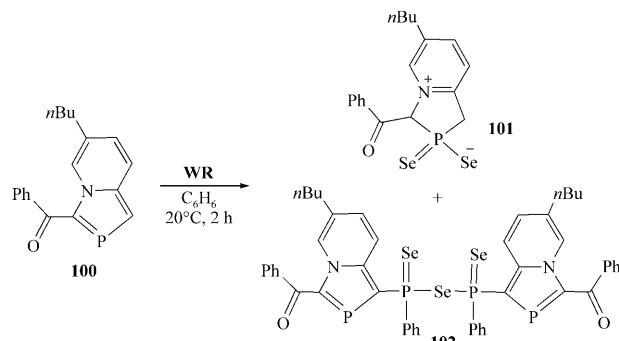
Woollins et al. und andere haben die Synthese einer Reihe von Phosphor-Selen-Heterocyclen mit **WR** untersucht. Die ersten derartigen Verbindungen waren **98** und **99**, die durch Umsetzung von **WR** mit CS_2 bzw. Aceton erhalten wurden (Schema 17).^[14a,b]



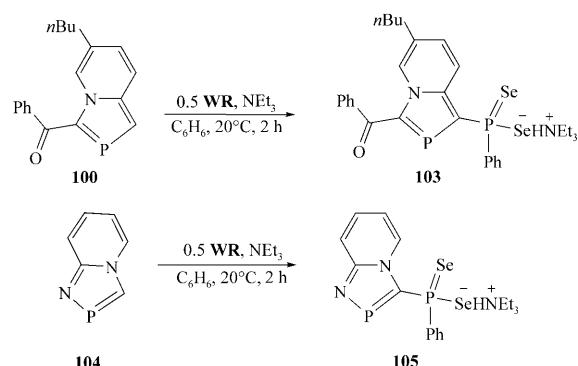
Schema 17. Synthese von vier- und fünfgliedrigen P-Se-Heterocyclen mit **WR**.

Die Umsetzung des Phosphaindolizins **100** mit **WR** in Benzol bei Raumtemperatur verlief nicht wie erwartet unter Sauerstoff-Selen-Austausch, sondern lieferte zwei neue Produkte: das hellgelbe, kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pyridiniumdiselenophosphinat **101** (27% Ausbeute) und das Selenoanhydrid **102**, das durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde und als Gemisch von zwei Diastereomen reomeren in einem Verhältnis von nahezu 1:1 vorliegt (Schema 18).^[39] Dagegen führte die Reaktion des Phosphaindolizins **100** mit **WR** und NEt_3 in geeigneter Stöchiometrie mit 87% Ausbeute zum Diselenophosphinat **103** als einzigem Reaktionsprodukt. Analog wurde das Diselenophosphinat **105** in 42 % Ausbeute durch Umsetzung von 1-Aza-2-phosphaindolizin (**104**) mit **WR** erhalten (Schema 19).

reomeren in einem Verhältnis von nahezu 1:1 vorliegt (Schema 18).^[39] Dagegen führte die Reaktion des Phosphaindolizins **100** mit **WR** und NEt_3 in geeigneter Stöchiometrie mit 87% Ausbeute zum Diselenophosphinat **103** als einzigem Reaktionsprodukt. Analog wurde das Diselenophosphinat **105** in 42 % Ausbeute durch Umsetzung von 1-Aza-2-phosphaindolizin (**104**) mit **WR** erhalten (Schema 19).

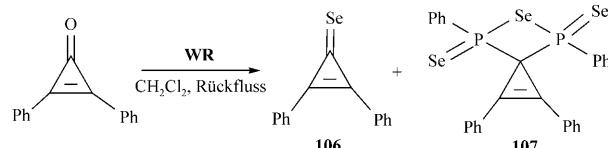


Schema 18. Reaktion eines Phosphaindolizins mit **WR**.



Schema 19. Synthese eines neuen Diselenophosphinats mit **WR**.

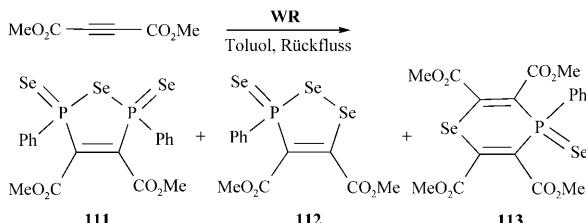
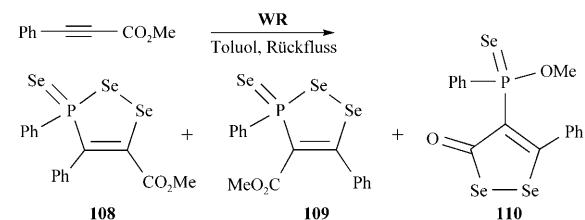
Eine umfangreichere Reihe von P-Se-Heterocyclen lieferte die Reaktion von **WR** mit ungesättigten organischen Substraten, die reaktive $\text{C}=\text{O}$ -, $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen enthalten. Beispielsweise ergab die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon mit **WR** den Spirocyclus **107** mit einem P_2SeC -Vierring zusammen mit dem Selenocarbonylderivat **106** (Schema 20).^[19]



Schema 20. Synthese eines spirocyclischen Heterocyclus mit **WR**.

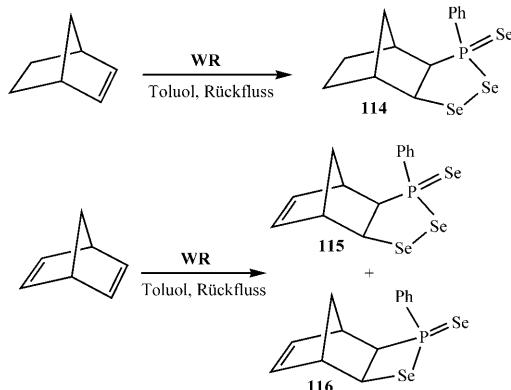
Die Reaktion von Alkinen mit **WR** führte zu den Heterocyclen **108–113**, die in 20–26 % Ausbeute isoliert wurden (Schema 21).^[19, 40]

Selenierungsreagentien



Schema 21. Synthese neuer P-Se-Heterocyclen mit **WR**.

Mit Norbornen reagierte **WR** in siedendem Toluol unter Spaltung des P_2Se_2 -Rings in 20% Ausbeute zu dem 1,2-Diselena-3-phospholan **114** mit einem (durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesenen) C_2PSe_2 -Fünfring.^[41] Dagegen verläuft die Reaktion von **WR** mit Norbornadien etwas vollständiger als mit Norbornen und liefert neben dem analogen Produkt **115** mit einem C_2PSe_2 -Ring auch den Heterocyclus **116** mit einem C_2PSe -Vierring, der analog zu Thiaphosphetan (C_2PS)-Ringen ist (Schema 22).^[42]

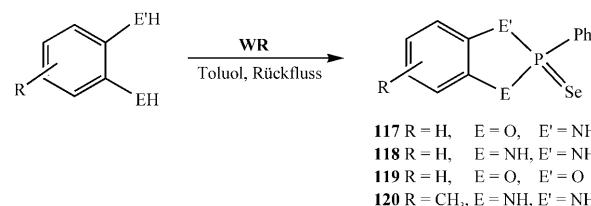


Schema 22. Reaktion von Norbornen und Norbornadien mit **WR**.

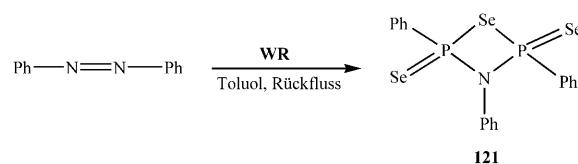
Die Umsetzungen von **WR** mit 2-Aminophenol, 1,2-Phenyldiamin, Catechol oder 3,4-Diaminotoluol führen unter Spaltung des Dimers zu den Produkten **117–120** (Schema 23).^[43]

Azobenzol reagiert mit **WR** unter Spaltung der N=N-Bindung und Substitution eines verbrückenden Selenatoms in **WR** durch eine NPh-Einheit zum ersten kristallographisch charakterisierten Selenaazadiphosphoran **121** (Schema 24).^[41]

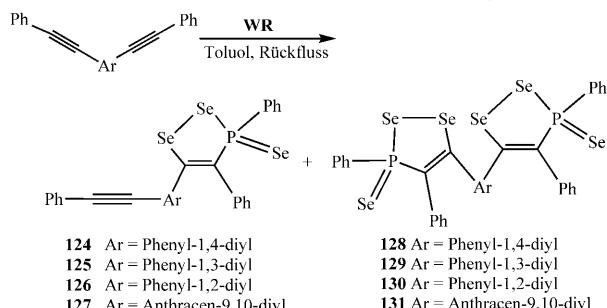
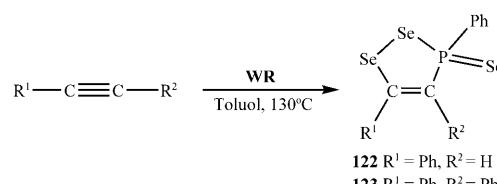
Die Synthese der fünfgliedrigen PSe_2C_2 -Heterocyclen **122–131** gelang durch formale Addition einer $\text{Ph}(\text{Se})\text{PSe}_2$ -Einheit von **WR** an die Dreifachbindung von Alkinen (Schema 25). Bei der Umsetzung eines sterisch gespannten Naphthalindialkinks wurde zusammen mit dem fünfgliedrigen



Schema 23. Bildung einfacher Heterocyclen mit **WR**.

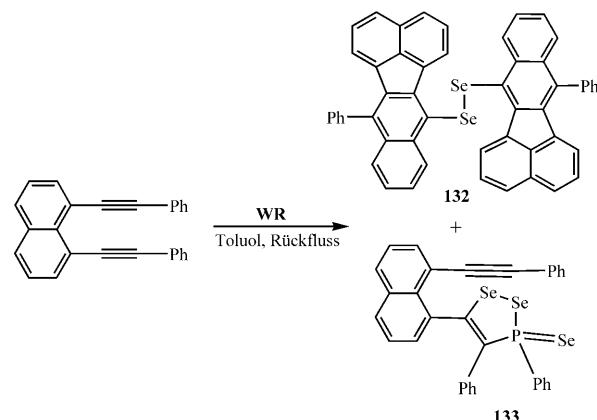


Schema 24. Synthese eines Selenaazadiphosphorans mit **WR**.



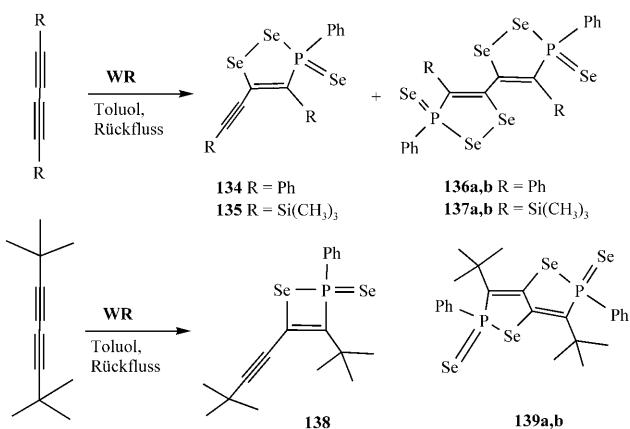
Schema 25. Synthese von PSe_2C_2 -Fünfringen mit **WR**.

PSe_2C_2 -Heterocyclus **133** das ungewöhnliche Diselenid **132** erhalten, das über eine intramolekulare Cycloaddition mit Umlagerung entsteht (Schema 26).^[40,44]



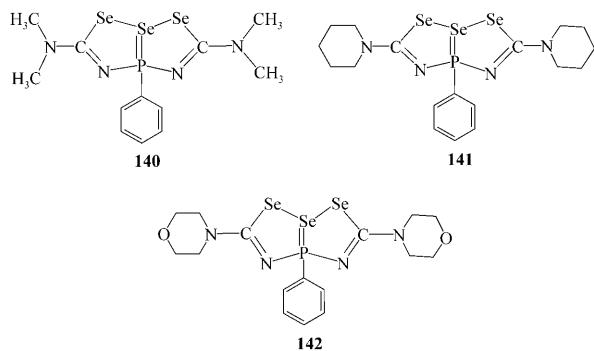
Schema 26. Unerwartete Diselenidbildung bei der Reaktion eines Di-alkins mit **WR**.

Die analoge Umsetzung von **WR** mit symmetrischen di-substituierten Diinen ($\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$; $\text{R}=\text{Ph}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) im Molverhältnis 2:1 in siedendem Toluol lieferte zwei Produkte: die fünfgliedrigen $\text{P}(\text{Se})\text{Se}_2\text{C}_2$ -Heterocyclen **134** und **135** mit einem nicht umgesetzten Alkinrest sowie die Bisheterocyclen **136** und **137** (als Diastereomerenpaare), in denen zwei $\text{P}(\text{Se})\text{Se}_2\text{C}_2$ -Fünfringe über eine Einfachbindung verknüpft sind. Mit $t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CtBu}$ reagierte **WR** dagegen zu dem viergliedrigen $\text{P}(\text{Se})\text{SeC}_2$ -Heterocyclus **138** mit einer nicht umgesetzten Dreifachbindung und dem Heteropentalen **139** (ebenfalls als Diastereomerenpaar) mit zwei $\text{P}(\text{Se})\text{SeC}_3$ -Ringen, die über die beiden zentralen Kohlenstoffatome des ursprünglichen Diinsystems kondensiert sind (Schema 27).^[45]



Schema 27. Reaktion von Diinen mit **WR**.

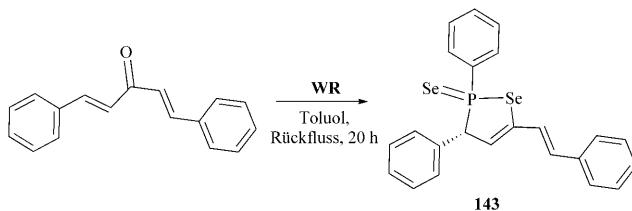
Die Reaktionen von **WR** mit zehnfachen Überschüssen der Dialkylcyanamide R_2NCN [$\text{R}_2=\text{Me}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$] in siedendem Toluol lieferten die Heteropentalene **140–142** in ca. 5 % Ausbeute (Schema 28).^[46]



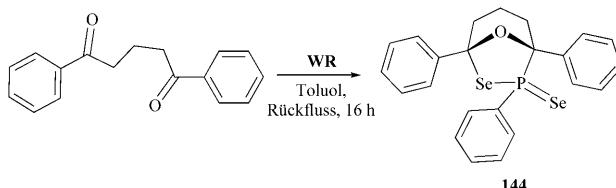
Schema 28. 1,6,6 γ^4 -Triseleno-3a-phospha-3,4-diazapentalene, die durch Reaktion von Dialkylcyanamiden mit **WR** erhalten wurden.

Aus Dibenzylidenaceton und **WR** wurde in Toluol unter Rückfluss nach 20 h in 56 % Ausbeute der Heterocyclus **143** mit planarem $\text{C}_5\text{P}(\text{Se})\text{Se}$ -Ring erhalten (Schema 29).^[47]

Die Reaktion von **WR** mit 1,5-Diphenylpentan-1,5-dion in siedendem Toluol lieferte den heterocyclischen [3.2.1]Triacyclus **144** in 22 % Ausbeute (Schema 30).^[48]

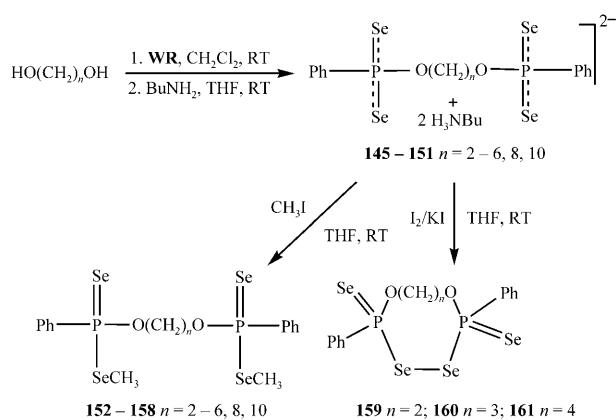


Schema 29. Synthese von 2,3-Diphenyl-5-phenylvinyl-[1,2]selena-phosphol-2-selenid mit **WR**.



Schema 30. Synthese eines P-Se-heterocyclischen [3.2.1]Triacyclus mit **WR**.

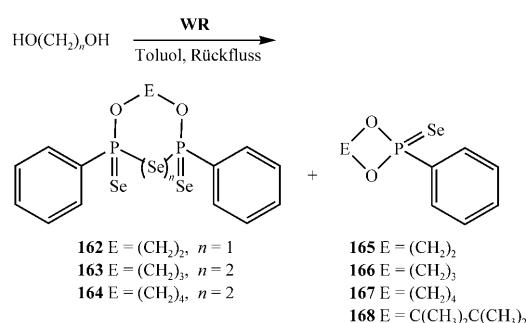
Erst kürzlich wurde berichtet, dass die Reaktionen der Diole $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2-6, 8$ und 10) mit **WR** in wasserfreiem Dichlormethan und danach mit Butylamin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in 91–97 % Ausbeute zu den entsprechenden Ammoniumsalzen **145–151** führen. Diese wurden mit Methyliodid in 50–86 % Ausbeute zu den Bisdiselenophosphonsäuredimethylestern **152–158** und mit I_2/KI in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zu den acht-, neun- und zehngliedrigen cyclischen Diseleniden **159–161** umgesetzt, die in 70–90 % Ausbeute erhalten wurden (Schema 31).^[49,50]



Schema 31. Synthese von Ammoniumsalzen und Dimethylestern von Bisdiselenophosphonsäuren sowie von acht-, neun- und zehngliedrigen Ringen aus den entsprechenden Diolen und **WR**.

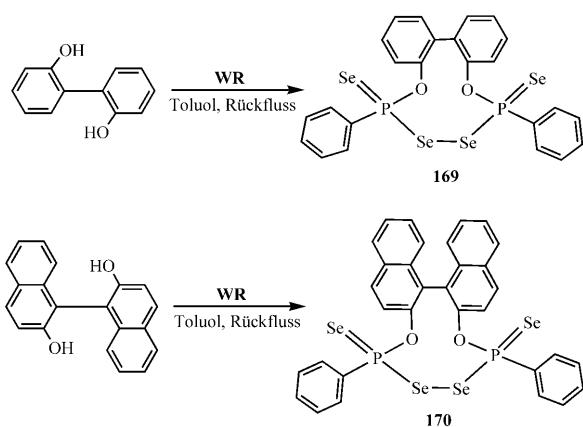
Interessanterweise entstanden beim Erhitzen einer Toluolösung von **WR** mit Ethylenglycol neue Ringsysteme: das siebengliedrige Triselenapyrophosphonat **162** und das fünfgliedrige 1,3-Dioxaphosphorinan-2-selenid **165**. Dagegen reagierten 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol unter den gleichen Bedingungen mit **WR** zu den cyclischen Tetraselenapyrophosphonaten **163** bzw. **164** und den 1,3-Dioxaphospho-

rinan-2-seleniden **166** bzw. **167**. Die Reaktion von Pinacol mit einem Äquivalent **WR** in siedendem Toluol ergab lediglich das 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-phenyl-2-selenid **168** als hellgelben Feststoff in 69% Ausbeute (Schema 32).^[49]



Schema 32. Reaktion von Diolen mit **WR**.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen eines aromatischen Diols mit **WR** in siedendem Toluol lieferte nach 15 h ausschließlich die Diselenide **169** und **170** als weiße Kristalle in 61% bzw. 65% Ausbeute (Schema 33).^[50]

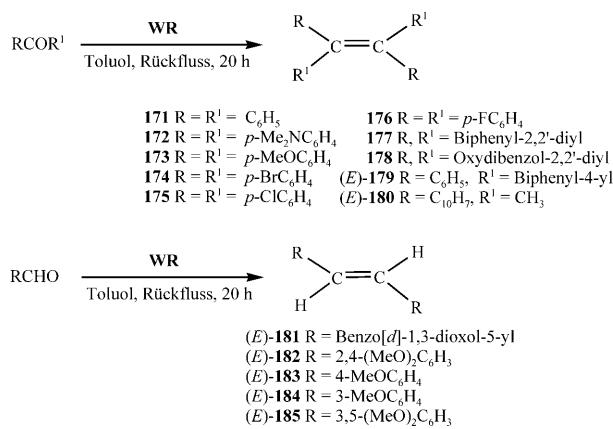


Schema 33. Synthese von zehngliedrigen Ringen durch Umsetzung aromatischer Diole mit **WR**.

6. Verwendung als Kupplungs- und Desoxygenierungsreagens

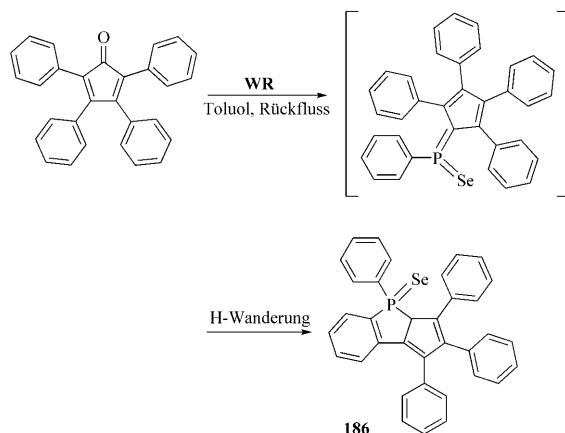
Zahlreiche Ketone und Aldehyde reagierten mit **WR** in siedendem Toluol unter reduktiver Dimerisierung in 53–100% Ausbeute zu den symmetrischen und unsymmetrischen *E*-Alkenen **171**–**185** (Schema 34).^[51] Die breit anwendbare Methode könnte sich als besonders vorteilhaft erweisen, wenn basenempfindliche Substituenten vorliegen. Hinsichtlich des Mechanismus nimmt man an, dass diese Reaktion über eine ähnliche Zwischenstufe verläuft wie die Wittig-Reaktion.

Der Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit **WR** führte dagegen nicht zum Dimerisierungsprodukt, sondern zu dem stabilen fünfgliedrigen Heterocyclus **186**. In diesem Fall wird vermutlich aus sterischen Gründen der Angriff eines



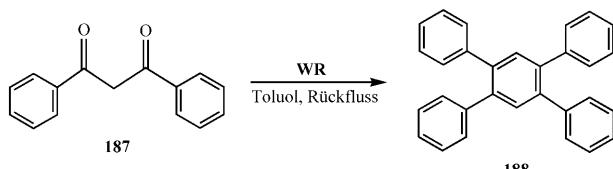
Schema 34. Reduktive Dimerisierung von Ketonen und Aldehyden in Gegenwart von **WR**.

zweiten Tetraphenylcyclopentadienon-Moleküs auf die Zwischenstufe verhindert, und stattdessen erfolgt eine Wasserstoffwanderung unter Bildung des Phosphorheterocyclus (Schema 35).^[51]



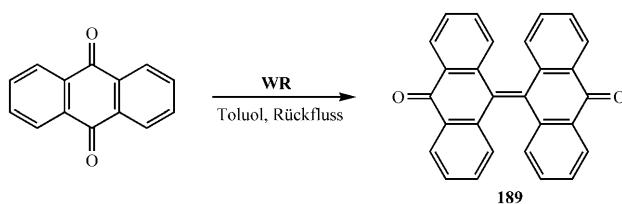
Schema 35. Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit **WR**.

Bei Verwendung von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (**187**) anstelle eines Alkens als Ausgangsmaterial wurde die besonders interessante aromatische Verbindung **188** erhalten (Schema 36). Die Reaktion lässt sich wahrscheinlich auch auf viele andere β -Diketone anwenden. Mit heterocyclischen Substraten würde sich ein Zugang zu einer Reihe neuer Heterocyclus eröffnen.^[51]



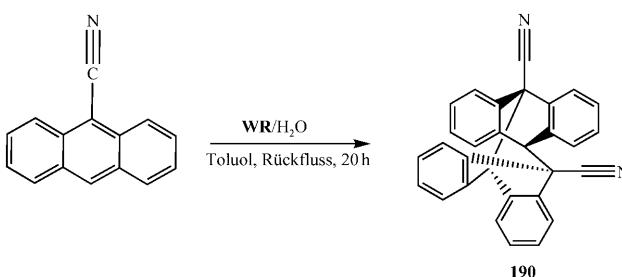
Schema 36. Reaktion von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion mit **WR**.

Die analogen Reaktion von **WR** mit Anthracen-9,10-dion ergab 9,9'-Bianthracen-10,10'-dion (**189**) in 90% Ausbeute (Schema 37).^[52]



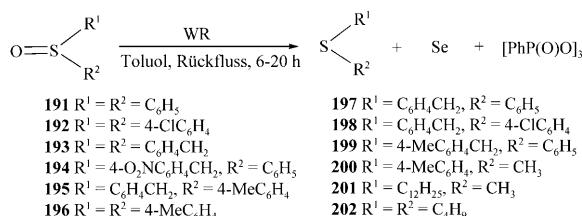
Schema 37. Reaktion von Anthracen-9,10-dion mit **WR**.

Überraschenderweise lieferte die Reaktion von 9-Cyananthracen mit **WR** in siedendem Toluol nach der Zugabe von Wasser ausschließlich in 29% Ausbeute das Dimerisierungsprodukt **190**, in dem die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe erhalten blieb (Schema 38).^[52]



Schema 38. Reaktion von 9-Anthracencarbonitril mit **WR**/ H_2O .

Eine Reihe von Sulfoxiden konnte mit **WR** unter verhältnismäßig milden Bedingungen effizient und in 81–99 % Ausbeute zu den entsprechenden Sulfiden **191–202** desoxygeniert werden (Schema 39).^[53] Diese Reaktion hat sich wegen ihrer einfachen Aufarbeitung, ihrer milden Bedingungen, ihrer hohen Selektivität und des hohen Substratumsatzes als besonders nützlich erwiesen.



Schema 39. Desoxygenierung von Sulfoxiden zu Sulfiden mit **WR**.

7. Schlussbemerkungen

Das Woollins-Reagens hat sich bei der Synthese zahlreicher vier- bis zehngliedriger P-Se-Heterocyclen und bei der Herstellung einiger einfacher Metallkomplexe und mehrkerigner Cluster bewährt. Die Reaktion von **WR** mit funktionalisierten Verbindungen, die Diol-, Amid-, Nitril-, Keto-, Aldehyd-, Alken- oder Alkingruppen enthalten, bietet die Möglichkeit, Selen allein oder zusammen mit Phosphor in organische Verbindungen einzuführen. Weitere wichtige Anwendungen von **WR** sind die Desoxygenierung von Sulf-

oxiden zu Sulfiden und die reduktive Dimerisierung von Ketonen und Aldehyden zu symmetrischen und unsymmetrischen *E*-Alkenen.

Wir danken dem Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC, Großbritannien) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 4. Februar 2008
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2008

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy, Langenfeld

- [1] a) H. Ishihara, M. Koketsu, Y. Fukuta, F. Nada, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8408; b) M. Bollmark, J. Stawinski, *Chem. Commun.* **2001**, 771.
- [2] T. Wirth, *Organoselenium Chemistry: Modern Developments in Organic Synthesis (Topics in Current Chemistry)*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **2000**.
- [3] a) S. W. May, S. H. Pollock, *Drugs* **1998**, *56*, 959; b) T. C. Stadtman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, *899*, 399; c) N. Metanis, E. Keinan, P. E. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16684.
- [4] a) G. Muges, W.-W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125; b) H. E. Ganther, *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 1459; c) H. Sies, H. Masumoto, *Adv. Pharmacol.* **1997**, *38*, 2229; d) M. R. Detty, P. B. Merkel, S. L. Gibson, R. Hilf, *Oncol. Res.* **1992**, *4*, 367; e) D. A. Bellnier, D. N. Young, M. R. Detty, S. Camacho, A. R. Oseroff, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 630; f) K. A. Leonard, J. P. Hall, M. I. Nelen, S. R. Davies, S. O. Gollnick, S. Camacho, A. R. Oseroff, S. L. Gibson, R. Hilf, M. R. Detty, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4488; g) D. F. Smee, J. H. Huffman, L. L. Hall, J. W. Huggins, R. W. Sidwell, *Antiviral Chem. Chemother.* **1990**, *1*, 211; h) P. Franchetti, L. Cappellacci, M. Grifantini, A. Barzi, G. Nocentini, H. Yang, A. O'Connor, H. N. Jayaram, C. Carrell, B. M. Goldstein, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3829; i) P. Franchetti, L. Cappellacci, G. Abu Sheikha, H. N. Jayaram, V. V. Gurudutt, T. Sint, B. P. Schneider, W. D. Jones, B. M. Goldstein, G. Petra, A. De Montis, A. G. Loi, P. La Colla, M. Grifantini, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1731; j) V. Galet, J. L. Bernier, J. P. Hénichart, D. Lesieur, C. Abadie, L. Rochette, A. Lindenbaum, J. Chalas, J. F. Renaud de La Faverie, B. Pfeiffer, P. Reinard, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 2903; k) C. I. C. Hayes, R. M. Budnick, H. E. Ganther, *Cancer Res.* **1991**, *51*, 595.
- [5] A. Krief in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 11* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 515.
- [6] T. G. Back in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 7* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, **1994**, S. 3690.
- [7] T. Wirth, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3740.
- [8] E. G. Hope, W. Levenson, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 109.
- [9] a) M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5061; b) R. A. Cherkasov, G. A. Kutyrev, A. N. Pudovik, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2567; c) M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Synthesis* **2003**, 1929; d) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223; e) H. Hoffman, G. Schumacher, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2963.
- [10] I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homogeneous and Heterocycles, Vol. 2*, Academic Press, London, **1987**.
- [11] a) M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3653; b) M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **1997**, 855; c) M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **1997**, 1269; d) A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1741.

- [12] a) K. Karaghiosoff, K. Eckstein, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 75, 257; b) K. Karaghiosoff, K. Eckstein, R. Motzer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93/94, 185; c) K. Karaghiosoff, Habilitationsschrift, Universität München, **1997**.
- [13] G. Großmann, G. Ohms, K. Kruger, K. Karaghiosoff, K. Eckstein, J. Hahn, A. Hopp, O. L. Malkina, P. Hrobarik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1269.
- [14] a) J. C. Fitzmaurice, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 741; b) P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1190; c) P. T. Wood, J. D. Woollins, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 41, 51; d) M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 351.
- [15] a) S. W. Hall, M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1991**, 10, 261; b) M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 65, 111.
- [16] J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble, A. W. Cordes, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 39, 153.
- [17] J. Hahn, A. Hopp, A. Borkowsky, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 64, 129.
- [18] a) P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2001**, 2288; b) P. Kilian, P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1461.
- [19] I. P. Gray, P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6221.
- [20] S. Parveen, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2006**, 2586.
- [21] P. Kilian, S. Parveen, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2008**, 1908.
- [22] T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 450.
- [23] M. Yoshifuji, S. Sangu, M. Hirano, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1993**, 1715.
- [24] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 603.
- [25] H. Voelker, U. Pieper, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 255.
- [26] M. Yoshifuji, N. Higeta, D. An, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1998**, 17.
- [27] P. Jutzi, N. Brusdeilius, H. G. Stammmer, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 997.
- [28] I. Baxter, A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. William, *Chem. Commun.* **1997**, 2049.
- [29] I. P. Parkin, M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1990**, 9, 987.
- [30] I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2005**, 2188.
- [31] a) A. Rothenberger, W. Shi, M. Shafaei-Fallah, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5974; b) W. Shi, M. Shafaei-Fallah, A. Rothenberger, *Chem. Commun.* **2007**, 4255; c) W. Shi, L. Zhang, M. Shafaei-Fallah, A. Rothenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 440;
- [32] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5251.
- [33] P. Bhattacharyya, J. D. Woollins, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5949.
- [34] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1171.
- [35] J. Bethke, K. Karaghiosoff, L. A. Wessjohann, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6911.
- [36] a) A. K. Mohanakrishnan, P. Amaladass, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7201; b) P. Amaladass, N. S. Kumar, A. K. Mohanakrishnan, *Tetrahedron* **2008**, 64, 7992.
- [37] S. Knapp, E. Darout, *Org. Lett.* **2005**, 7, 203.
- [38] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] R. K. Bansal, N. Gupta, N. Bharatiya, G. Gupta, A. Surana, G. Hackenbracht, K. Karaghiosoff, *Heteroat. Chem.* **1998**, 9, 445.
- [40] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2705.
- [41] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 300.
- [42] a) M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1175; b) M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **1997**, 855.
- [43] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 116.
- [44] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 891.
- [45] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2007**, 1465.
- [46] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 112, 2049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1973.
- [47] Y. Li, G. Hua, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 64, o4.
- [48] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 64, o184.
- [49] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Tetrahedron* **2008**, 64, 5442.
- [50] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 120, 2899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2857.
- [51] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2007**, 1477.
- [52] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] G. Hua, J. D. Woollins, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3677.