

Die Chemie von niedrig koordiniertem Phosphor

Christopher A. Russell*

Dötz-Reaktion · Phosphaalkine · Phosphor ·
Sandwich-Komplexe · Übergangsmetalle

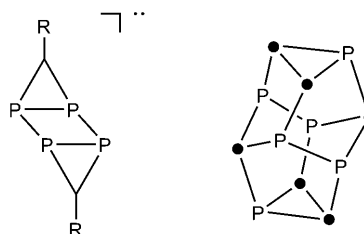
Professor Michael F. Lappert
zum 80. Geburtstag gewidmet

„Phosphor bleibt spannend!“ lautete der Titel eines Highlights von Pfitzner aus dem Jahr 2006,^[1] das sich mit Entwicklungen in der Festkörperchemie dieses Elements beschäftigte. Die gleiche Schlussfolgerung kann auch für die Chemie von molekularem Phosphor gezogen werden. Es gab eine Reihe bedeutender Entwicklungen auf dem Gebiet des niedrig koordinierten Phosphors zu verzeichnen. So beschrieb Cummins elegante Verfahren, mit denen Phosphorhaltige Einheiten ausgehend von terminalen Metall-Phosphid- oder Metall-Nitrid-Gruppierungen auf Übergangsmetallgerüsten angeordnet werden können.^[2] Die Untersuchung der Reaktivität dieser Spezies führte zur Entdeckung einer Syntheseroute zu P_2 unter milden Bedingungen, was wiederum die Untersuchung der Reaktivität dieser Spezies gegen organische und anorganische Verbindungen ermöglichte.^[3] Darüber hinaus resultierten aus einigen der genannten Arbeiten interessante Entwicklungen bei Phosphor-reichen Käfigkomplexen; ähnliche Käfige wurden übrigens auch mithilfe anderer Strategien erhalten.^[4] Mit einem verwandten Verfahren entfernten Grützmacher et al. die Silylgruppe eines über das P-Atom an ein Rutheniumzentrum koordinierten Silylphosphaalkinliganden durch Reaktion mit einem Nucleophil und erhielten auf diese Weise einen Metallkomplex des Cyaphid-Anions.^[5] Dieser Befund ermöglicht die Erforschung der Chemie dieses höheren Homologen des Cyanid-Anions.

Angesichts der vielfältigen Fortschritte in der Phosphorchemie könnte leicht in Vergessenheit geraten, dass die Chemie des niedrig koordinierten Phosphors auf der Phosphaalkinchemie gründet, von der bei Organophosphor- und phosphametallorganischen Synthesen umfassend Gebrauch gemacht wurde. Angesichts der Ähnlichkeit zwischen der Chemie des niedrig koordinierten Phosphors und der organischen Chemie ist es einfach, jene Phosphorverbindungen zu identifizieren, deren Strukturen Abbilder der All-Kohlenstoffmoleküle sind, von denen sie sich formal ableiten.^[6] Neueste Untersuchungen zu 1,2,4-Triphospholid-Komplexen lassen darauf schließen, dass der Austausch von CH-Einheiten im Cyclopentadienylgerüst gegen isolobale P-Reste die elektronische Struktur des Liganden so verändert, dass er

Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren kann.^[7] Das Phosphoratom verhält sich also zwar durchaus wie ein Kohlenstoffanalogon,^[8] hat aber darüber hinaus noch einige Überraschungen zu bieten! Außer den Phospholidkomplexen konnten auch noch weitere Systeme mit Phosphorhaltigen Ringen hergestellt werden – die Bildung von Diphosphacyclobutadien-Sandwich-Komplexen soll in diesem Highlight vorgestellt werden. Die faszinierenden elektronischen Eigenschaften von Phosphor-Heterocyclen können einen wichtigen Anreiz für die zukünftige gezielte Synthese weiterer präparativ nützlicher Phosphor-Ringsysteme liefern.

Neben Beispielen, in denen Phosphor deutliche Ähnlichkeiten zum Kohlenstoff aufweist, gibt es auch zahlreiche Beispiele, in denen sich Phosphor ganz andersartig verhält und Reaktivitäten zeigt, die anscheinend in keinem Zusammenhang mit der „üblichen“ Chemie des Kohlenstoffs stehen. Dies zeigt sich an der bevorzugten Bildung von Käfigen gegenüber Ketten und dem aufstrebenden Gebiet relativ stabiler Phosphorradikale (Schema 1).^[9] Der Austausch von



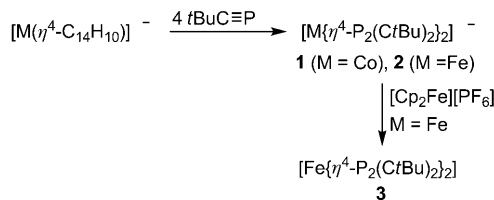
Schema 1. Phosphor-Diradikale ($R = \text{N}i\text{Pr}_2$) und -Käfigverbindungen (● = C_6H_5).

Kohlenstoff gegen Phosphor kann auch zu Molekülen führen, deren Analoga in der metallorganischen Chemie bislang nicht verwirklicht werden konnten, oder die Stabilisierung von Spezies ermöglichen, über deren Entsprechungen in der Kohlenstoffchemie bisher lediglich spekuliert werden kann. Die Frage, ob diese Spezies tatsächlich wahre Analoga ihrer organischen Verwandten sind, bietet aber natürlich noch Raum für intensive Diskussionen.

Lammertsma und Mitarbeitern gelang nun die Synthese homoleptischer Cobalt^[10a] und Eisenkomplexe^[10b] mit anionischen Diphosphacyclobutadien-Sandwich-Liganden aus hochreaktiven Polyaren/Übergangsmetallat-Vorstufen;^[11] des Weiteren gelang ihnen die Oxidation des anionischen Eisen-

[*] Dr. C. A. Russell
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-929-0509
E-Mail: chris.russell@bris.ac.uk
Homepage: <http://www.inchm.bris.ac.uk/people/russell.shtm>

komplexes zum neutralen Bis(1,3-diphosphacyclobutadien)eisen (**3**; Schema 2). Es ist bemerkenswert, dass bisher trotz der Bedeutung von Übergangsmetallkomplexen des Cyclobutadiens für die metallorganische Chemie^[12] weder das All-Kohlenstoffanalogon von **3** (Bis(η^4 -cyclobutadien)eisen) noch die Analoga von **1** und **2** bekannt sind.

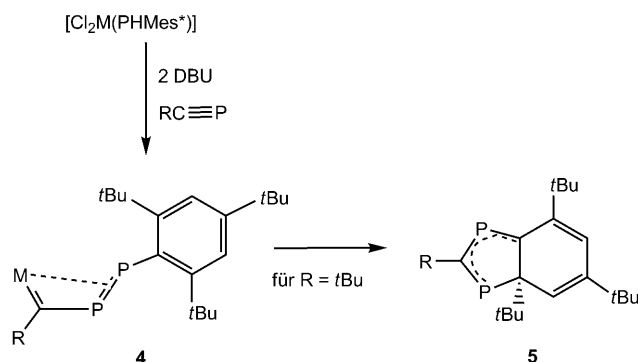


Schema 2. Synthese von Diphosphacyclobutadien-Sandwich-Komplexen. Cp = Cyclopentadienyl.

In den Festkörperstrukturen von **1–3** findet man metallhaltige Einheiten mit zwei nahezu coplanaren 1,3-Diphosphacyclobutadien-Liganden, die im Sandwich-Komplex gestaffelte Konfigurationen einnehmen. Die Dimerisierung der Phosphaalkine ergibt interessanterweise ausschließlich das 1,3-Isomer statt des 1,2-Isomers, was unlängst größeres Interesse auf sich gezogen hat.^[13] DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass das Dianion von **3**, das formal ein 18e-Eisenzentrum enthält, existenzfähig ist, obwohl sein Nachweis noch aussteht. Die Suche nach weiteren homoleptischen Diphosphacyclobutadien-Komplexen wird zweifellos über Eisen und Cobalt hinaus gehen. Besonders in Hinblick auf die Synthesewege zu **1** und **2** ist es interessant zu untersuchen, wie die kürzlich veröffentlichten dianionischen Polyaren-Komplexe der Gruppe-4-Metalle^[14] mit Phosphaalkinen reagieren.

Die Reaktivität von **1** gegen Elektrophile wurde ebenfalls untersucht, wobei die drei ausgewählten Reaktionen zu verschiedenen Produkten führten. Die Reaktion mit H^+ zeigte, dass das Proton mit dem Metallzentrum in Wechselwirkung tritt. Dagegen greifen die sperrigeren Me^+ - und Ph_2P^+ -Gruppen den Diphosphacyclobutadienring an, mit dem Unterschied, dass sich Me^+ an ein P-Zentrum addiert, während Ph_2P^+ in eine P-C-Bindung inseriert wird.^[10a]

Wie oben erwähnt, besteht eine alternative Anwendung der Kohlenstoff/Phosphor-Substitution in der Stabilisierung von möglichen Intermediaten wichtiger organischer Reaktionen. Ein derartiges Beispiel ist die Dötz-Benzanellierung, die die regiokontrollierte Synthese von Arenen aus acyclischen Vorstufen ermöglicht.^[15] Für eine Feinabstimmung dieser wichtigen Reaktionen ist eine detaillierte Aufklärung ihres Mechanismus unerlässlich, aber anspruchsvoll. Lammertsma und Mitarbeitern gelang es nun, den Metallkomplex einer Diphospha-3H-inden-Gruppe **5** zu isolieren – einer stabilen, P_2 -haltigen Einheit, die eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zum Wheland-Intermediat der Dötz-Reaktion aufweist.^[16] Dieser Komplex wurde durch die In-situ-Bildung eines Metallphosphinids und die anschließende Reaktion mit einem Phosphaalkin $\text{RC}\equiv\text{P}$ hergestellt (Schema 3). Erstaunlicherweise ist für $\text{R} = \text{Mes}^*$ das isolierte Produkt ein η^3 -Diphosphenylcarben-Komplex **4**, während für $\text{R} = \text{tBu}$ eine neuartige Umlagerung unter Bildung von **5** eintritt.^[17]



Schema 3. Synthese und Reaktivität von η^3 -Diphosphenylcarben-Komplexen ($\text{M} = (\eta^6\text{-pCy})\text{Ru}$, $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}$). $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{pCy} = \text{para-Cymol}$, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$.

Die Molekülstruktur eines Ruthenium-Komplexes mit dem Liganden **5** im Kristall enthält eindeutig den desaromatisierten Mes^* -Ring und zeigt, dass das Metallzentrum von der Diphosphabutadien- und nicht von der All-Kohlenstoff-Butadieneinheit koordiniert wird. Der Mechanismus der Umsetzung von **4** \rightarrow **5** wurde mit DFT-Rechnungen untersucht. Interessanterweise war dabei kein einfacher, direkter Reaktionspfad zu erkennen, weshalb ein alternativer Ablauf vorgeschlagen wurde, an dem zunächst ein Phosphinidenkomplex und anschließend ein η^3 -Phosphaalkenyl-Phosphiniden-Komplex beteiligt ist.

Die bereits ausgiebig erforschte Beziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff ist also immer noch gut für Überraschungen! Beide oben skizzierten Szenarien profitieren dabei vom Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment. Es lohnt sich, die Feinheiten dieser Beziehung tiefer auszuloten und dieses Forschungsgebiet – insbesondere die Vorteile, die ein Kohlenstoff/Phosphor-Austausch bietet – einer größeren Zahl an Chemikern zu vermitteln.

Online veröffentlicht am 13. Mai 2009

- [1] A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 714–715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 699–700.
- [2] C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876–884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862–870.
- [3] N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9524–9535; N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279.
- [4] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; C. P. Butts, M. Green, T. N. Hooper, R. J. Kilby, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2008**, 856–858; B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8995–8998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8863–8866; B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 175–178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 169–172; J. M. Lynam, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 843–845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 831–833.
- [5] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [6] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537–3538; C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, J.

- Organomet. Chem.* **1993**, 453, C16–C18; O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
- [7] F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. R. Hanks, J. F. Nixon, J. L. Suter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3534–3536; G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1068–1071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1038–1041.
- [8] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [9] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2202–2204; Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, 279, 2080–2082.
- [10] a) R. Wolf, A. W. Ehlers, J. C. Sloatweg, M. Lutz, D. Gudat, M. Hunger, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4660–4663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4584–4587; b) R. Wolf, J. C. Sloatweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3150–3153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3104–3107.
- [11] J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3167–3186.
- [12] D. Seyferth, *Organometallics* **2003**, 22, 2–20.
- [13] A. D. Burrows, A. Dransfeld, M. Green, J. C. Jeffery, C. Jones, J. M. Lynam, M. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3321–3324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3221–3224; C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 3733–3735.
- [14] R. E. Jilek, M. Jang, E. D. Smolensky, J. D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8820–8823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8692–8695.
- [15] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587–608.
- [16] H. Atkas, J. C. Sloatweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2008**, 121, 3154–3157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 48, 3108–3111.
- [17] F. Hohmann, S. Siemoneit, M. Nieger, S. Kotila, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 853–859.

No small Matter

Micro and Nano:

For subscription details please contact Wiley Customer Service:

- >> cs-journals@wiley.com (North and South America)
- >> service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)
- >> cs-journals@wiley.co.uk (All other areas)

WILEY-VCH



Impact Factor

6.408

Thomson Reuters Citation Report 2007

» provides the very best forum for experimental and theoretical studies of fundamental and applied interdisciplinary research at the micro- and nanoscales

Increased frequency from 12 to 24 issues!

2009. Volume 5, 24 issues.
Print ISSN 1613-6810. Online ISSN 1613-6829

For more information please visit

www.small-journal.com

or contact us at small@wiley-vch.de