

Hochgeladene P₁-zentrierte Kationen: Aussichten in der Synthese**

Kai-Oliver Feldmann und Jan J. Weigand*

Carbene · Kationen · Liganden · Phosphor · Synthesemethoden

Professor Wolfgang Beck zum
80. Geburtstag gewidmet

„p-Block elements play key roles in nearly all fields of chemistry.“^[1] Die moderne Hauptgruppenchemie hat eine Vielzahl beeindruckender Verbindungen hervorgebracht, die durch faszinierende Eigenschaften und neuartige Bindungsmotive bestechen.^[1,2] Neben der Entdeckung neuartiger Verbindungen gilt das Hauptaugenmerk längst auch der Entwicklung von Anwendungen. Hierzu ist ein tiefes Verständnis der beteiligten Chemie erforderlich, das aus der Grundlagenforschung gewonnen wird. Die zunehmende Notwendigkeit für ökonomisch und ökologisch attraktivere Synthesemethoden gibt einen zusätzlichen Antrieb für die Entwicklung neuartiger Reagentien, die sich in bisher beispiellosen chemischen Transformationen einsetzen lassen.

Phosphor-zentrierte Kationen wurden bisher überwiegend als Laborkuriositäten betrachtet. Allerdings konnte in den letzten Jahren eine Vielzahl von P-zentrierten Kationen mit unterschiedlichsten Bindungsmotiven am Phosphoratom zugänglich gemacht werden.^[3] Bekannte, auf phosphorhaltigen Reagentien beruhende Reaktionen wie die Wittig-, Mitsunobu-, Corey-Fuchs- und Michaelis-Arbuzov-Reaktion verlaufen über monokationische Zwischenstufen.^[4] Obwohl viele dieser Phosphorkationen oft außergewöhnliche Eigenschaften haben, wurde ihr Potential als leistungsfähige Reagentien in der Synthese bisher nicht wirklich ergründet. Daher erscheint es als längst überfällig, das Potential von hochgeladenen P₁-zentrierten Kationen als Reagentien in der Synthese zu erforschen.

Innerhalb der Vielzahl von Bindungsmotiven, die für hochgeladenen P₁-zentrierten Kationen beschrieben wurden,^[5] sind Kationen des Typs [L₂PCl]²⁺ und [L₃P]³⁺ besonders interessant (Abbildung 1). Diese Kationen besitzen ein Phosphoratom in der Oxidationsstufe +III in Kombination mit N- und C-basierten Substituenten (L_N, L_C). Weiss et al. berichteten in bahnbrechenden Studien über die Synthese von Per-oniosubstituierten Phosphorverbindungen in den Oxidationsstufen +III (1²⁺, 2³⁺; Abbildung 1)^[6] und +V.

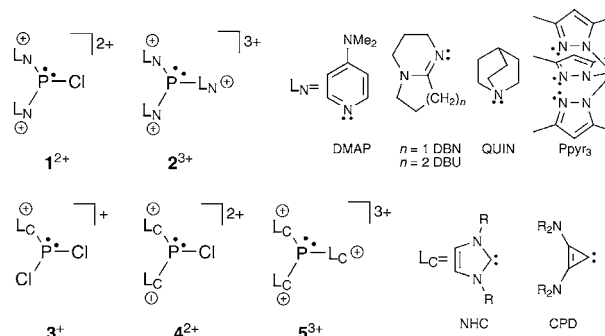


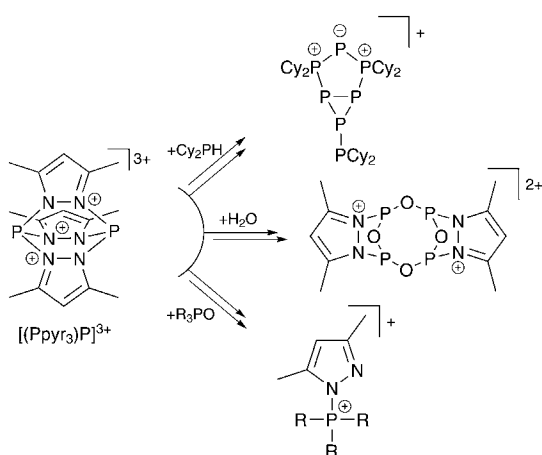
Abbildung 1. Beispiele für hochgeladene P^{III}-zentrierte Kationen.

Diese Weiss-Verbindungen beinhalten DMAP oder QUIN als N-basierte Substituenten. Bertrand et al. berichteten über die Synthese von onio-, dionio- und trioniosubstituierten Phosphanen, die durch die Reaktion von DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) oder DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) mit Chlorphosphanen erhalten wurden.^[7]

Eine wichtige Eigenschaft von hochgeladenen P^{III}-zentrierten Kationen ist ihre reduktive Bildung von P^I-Spezies in Gegenwart von Lewis-Basen. So kommt es im Fall des Chloridsalzes des Dikations 1²⁺ (L_N = DMAP) durch eine anioneninduzierte Redoxreaktion zur Eliminierung von Chlor und Bildung des P^I-Kations [(DMAP)₂P]⁺.^[6b] Diese beeindruckende Reaktivität wurde der optimalen Stabilisierung der Phosphid-Einheit im P^I-Kation [(DMAP)₂P]⁺ zugeschrieben, welche durch -I- und Feldeffekte^[6,8] begründet ist. Diese Art von Redoxreaktion kann verhindert werden, indem z. B. ein dreizähliger Ligand wie Ppyr₃ (Abbildung 1) mit PCl₃ in Gegenwart von Me₃SiOTf umgesetzt wird. Der Erfolg dieser Reaktion liegt darin begründet, dass das gebildete Chloridion als Me₃SiCl abgefangen wird. Das resultierende Triktion [(Ppyr₃)P]³⁺ wird bei dieser Reaktion in Form seines Triflatsalzes erhalten und stellt das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines Triktionen des Typs 2³⁺ dar.^[9] Aufgrund der Pyrazol-Einheiten, die als Abgangsgruppen fungieren können, zeigt das Kation [(Ppyr₃)P]³⁺ eine ungewöhnliche Reaktivität und ist als Reagens in der Synthese besonders vielversprechend. Dies wurde kürzlich durch die Verwendung von [(Ppyr₃)P]³⁺ zum Aufbau bisher unbekannter P-O-^[9] und P-P-Bindungen^[10] demonstriert. Darüber hinaus wurde über Umwandlung von P-O- in P-N-Bindungen

[*] K.-O. Feldmann, Dr. J. J. Weigand
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
Graduate School of Chemistry, Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: jweigand@uni-muenster.de

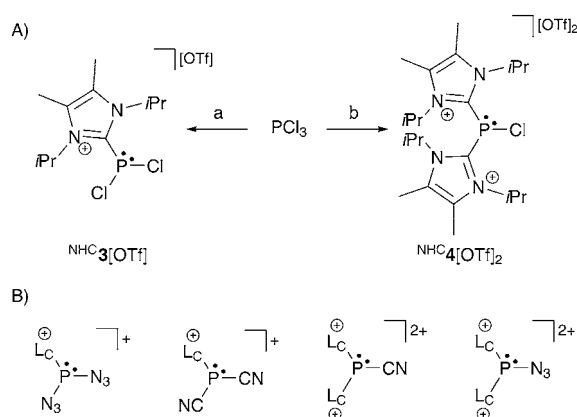
[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für K.-O.F.), das European Phosphorus Science Network (PhoSciNet CM0802) und die DFG (WE 4621/2-1) unterstützt.



Scheme 1. Beispiele für Reaktivität des Kations $[(\text{Ppyr}_3)\text{P}]^{3+}$.

durch chemoselektive Aktivierung und nachfolgende Substitution berichtet (Schema 1).^[11]

Die Bildung von Kationen des Typs 4^{2+} (Abbildung 1) wurde zunächst durch die schon erwähnte Neigung der reduktiven Bildung von P^{I} -Spezies verhindert. Dementsprechend isolierten Macdonald und Mitarbeiter das P^{I} -zentrierte Kation $[(\text{NHC})_2\text{P}]^+$ aus der Reaktion eines sterisch wenig anspruchsvollen NHC (N-heterocyclisches Carben) mit PCl_3 .^[12] Der reduktive Reaktionsverlauf lässt sich durch die Verwendung von erst kürzlich eingeführten Silylimidazoliumsalzen $[\text{NHC}-\text{SiMe}_3][\text{OTf}]$ vermeiden, die als „Imidazoliumtransfer“-Reagens eingesetzt werden können (Schema 2).^[13] Dieser Ansatz basiert auf dem von Betrand et al. eingeführten Oniosubstituententransfer-Protokoll^[7b] und er-

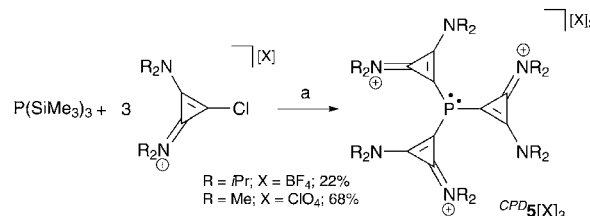


Scheme 2. A) Synthese der Kationen NHC_3^+ und NHC_4^{2+} als Triflatsalze: a) $[\text{NHC}-\text{SiMe}_3][\text{OTf}]$, Fluorbenzol, $-\text{Me}_3\text{SiCl}$; b) $2[\text{NHC}-\text{SiMe}_3][\text{OTf}]$, Fluorbenzol, $-\text{Me}_3\text{SiCl}$. B) Beispiele für Kationen, die sich von NHC_3^+ und NHC_4^{2+} ableiten.

möglicht die effiziente Synthese der einzigartigen $[(\text{NHC})\text{PCl}_2]^+$ (NHC_3^+) und $[(\text{NHC})_2\text{PCl}]^{2+}$ -Kationen (NHC_4^{2+} , Schema 2). Das dreifach substituierte Kation $[(\text{NHC})_3\text{P}]^{3+}$ (NHC_5^{3+} ; Abbildung 1) kann ebenfalls über diese Route erhalten werden.^[14] Die Isolierung einer Reihe von Cyano- und

Azido-substituierten Kationen, die sich von NHC_3^+ und NHC_4^{2+} (Schema 2) ableiten, beweist, dass diese Kationen einen vielversprechenden Ausgangspunkt für nachfolgende Funktionalisierungen darstellen.^[13]

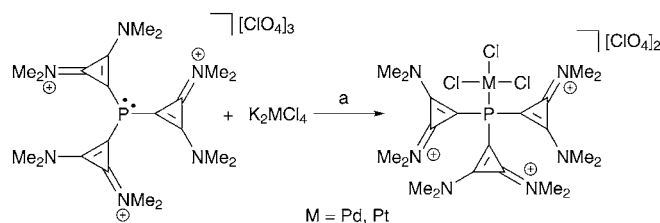
Kürzlich berichtete Alcarazo und Mitarbeiter über einen alternativen Synthesansatz zur Herstellung von Kationen des Typs 5^{3+} (Abbildung 1). In ihrer Synthesestrategie nutzten sie $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und 1-Chlor-2,3-bis(dialkylamino)cyclopropeniumsalze zur Herstellung der Triationen des Typs $[(\text{CPD})_3\text{P}]^{3+}$ (CPD_5^{3+}) (Schema 3; CPD = Cyclopropenyl-



Scheme 3. Synthese der CPD-Derivate $[(\text{CPD})_3\text{P}][\text{X}]_3$ ausgehend von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und Chlorcyclopropeniumsalzen: a) Fluorbenzol, 60°C , über Nacht für $\text{R} = i\text{Pr}$; 3 d für $\text{R} = \text{Me}$, $-3 \text{SiMe}_3\text{Cl}$.

den).^[15] Die Reaktion verläuft über einen stufenweisen nucleophilen Angriff des Phosphans am elektronenarmen chlor-substituierten Kohlenstoffatom des Iminiumsalzes mit einhergehender Eliminierung von Me_3SiCl . Von Vorteil bei der Bildung des Kations $[(\text{CPD})_3\text{P}]^{3+}$ ist sicher die erhöhte Elektrophilie des 1-Chlor-2,3-bis(dialkylamino)cyclopropeniumsalzes am chlorsubstituierten Kohlenstoffatom und der geringere sterische Anspruch des CPD im Vergleich zu NHCs.

Eine Einkristallstrukturanalyse des Kations in $[(^{\text{Me}}\text{CPD})_3\text{P}][\text{ClO}_4]_3$ zeigte, dass der Grad der Pyramidalisierung am Phosphoratom (65.2%) mit demjenigen in Phosphoranen (z. B. 56.7% für PPh_3) vergleichbar ist. Dieser Befund zeigt, dass in dieser Verbindung ein freies Elektronenpaar am zentralen Phosphoratom vorhanden sein sollte. Quantenchemische Rechnungen ergeben, dass das HOMO maßgeblich aus dem freien Elektronenpaar besteht, obwohl die Gesamtladung $+3$ ist. Darüber hinaus impliziert das sehr niedrig liegende LUMO eine signifikante π -Acidität des Kations. Daher sollte eine Komplexbildung mit elektronenreichen Übergangsmetallfragmenten möglich sein. Diese konnte überzeugend bestätigt werden mit der Reaktion von $(^{\text{Me}}\text{CPD})_5\text{P}[\text{ClO}_4]_3$ mit K_2PdCl_4 bzw. K_2PtCl_4 , wobei sich die entsprechenden Komplexe $[(^{\text{Me}}\text{CPD})_3\text{P}-\text{MCl}_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; Sche-



Scheme 4. Synthese der Komplexe $[(^{\text{Me}}\text{CPD})_3\text{P}-\text{MCl}_3][\text{ClO}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$): a) CH_3CN , über Nacht, $-\text{KCl}$, $-\text{KClO}_4$.

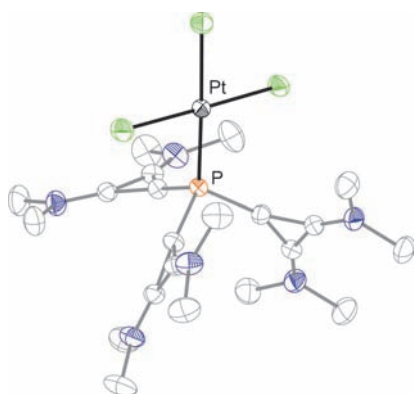


Abbildung 2. Molekülstruktur des Komplexes $[(\text{MeCPD})_3\text{P-PtCl}_3][\text{ClO}_4]_2$ (Perchloratanionen und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt).

ma 4 und Abbildung 2) bildeten. Die Art der Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall in diesen Komplexen wurde auf Grundlage einer Ladungsdekompositionsanalyse interpretiert. Es zeigte sich dabei, dass die Stabilität der Komplexe aus einer maßgeblichen $\text{M} \rightarrow \text{L}-\pi$ -Rückdonierung ($0.43e$) und nur sekundär aus einer $\text{L} \rightarrow \text{M}-\sigma$ -Donierung ($0.31e$) resultiert.

In jüngsten Studien wurden einige interessante Aspekte auf dem Gebiet der hochgeladenen P^{III} -zentrierten Kationen aufgezeigt. So konnten solche Kationen bereits als Reagentien für die Synthese von bisher unbekannten Phosphorverbindungen über konzeptionell neuartige Bindungsknüpfungsreaktionen und Aktivierungsprozesse eingesetzt werden. Die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die ein P^{III} -zentriertes Kation enthalten, stellt eine bemerkenswerte Erweiterung zur bereits bestehenden Chemie dieser Kationen dar. In ihren Ligandeneigenschaften gleichen diese Kationen den klassischen Phosphanen, was Perspektiven für

die Entwicklung einer neuen Klasse von Komplexen eröffnet, die Anwendung in der homogenen Katalyse finden könnten.

Eingegangen am 28. Februar 2012

Online veröffentlicht am 31. Mai 2012

- [1] G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3851.
- [2] Themenhefte über „Main Group Chemistry“: a) *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3851–4488; b) *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 1510–1782.
- [3] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36.
- [4] J. J. Li, *Name Reactions*, Springer, Dordrecht, **2009**.
- [5] J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4868–4872.
- [6] a) R. Weiss, S. Engel, *Synthesis* **1991**, 1077–1079; b) R. Weiss, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [7] a) R. Reed, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464–465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 399–401; b) G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, *6*, 371–375.
- [8] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; b) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942–7944.
- [9] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, A. K. C. Echtermhoff, A. Ehlers, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6314–6317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6178–6181.
- [10] K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, DOI: 10.1002/ange.201201414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, DOI: 10.1002/anie.201201414.
- [11] K.-O. Feldmann, S. Schulz, F. Klotter, J. J. Weigand, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1805–1812.
- [12] B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965–1967.
- [13] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16321–16323.
- [14] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, F. D. Henne, unveröffentlicht.
- [15] J. Petušková, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20758–20760.