

Ein P-H-funktionalisiertes Al/P-basiertes frustriertes Lewis-Paar: Substrataktivierung und selektiver Wasserstofftransfer

Lukas Keweloh, M Sc. Hans Klöcker, Ernst-Ulrich Würthwein und Werner Uhl*

Abstract: Die Hydroaluminierung eines sekundären Alkinylphosphans ergab ein neuartiges P-H-funktionalisiertes FLP. Die reaktive P-H-Gruppe beeinflusst nicht die typischen FLP-Eigenschaften, der Aktivierung der Substrate folgt aber in einer neuartigen Reaktionsweise die Übertragung eines Wasserstoffatoms unter Bildung ungewöhnlicher Phosphaharnstoff-, Iminophosphan- oder Phosphanyltriazen-Derivate.

Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) stehen im Zentrum aktueller Forschungstätigkeiten.^[1] Sie enthalten koordinativ ungesättigte Lewis-saure und -basische Zentren in einzelnen Molekülen oder in bimolekularen Systemen und wurden in zahllosen stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen eingesetzt. Die größte Aufmerksamkeit hat dabei die heterolytische Spaltung von H₂ gefunden,^[1,2] der ambiphile Charakter der FLPs ermöglicht aber viele weitere ungewöhnliche Aktivierungs- oder Komplexierungsreaktionen.^[1] Kürzlich haben wir über die Synthese eines Al/P-basierten FLPs, Mes₂P-C(Al'Bu₂)=C(H)-Ph berichtet, das durch Hydroaluminierung eines Alkinylphosphans zugänglich ist und das erste in der Literatur beschriebene geminale FLP darstellt.^[3] Al-Atome sind durch eine inhärent hohe Lewis-Acidität ausgezeichnet, die eine Aktivierung durch elektronenziehende Gruppen überflüssig macht. Diese FLPs wurden zur Koordination unterschiedlicher Substrate,^[4] zur Phasentransferkatalyse (Hydridtransfer)^[5] oder zur katalytischen Dehydrierung von Amminboranen eingesetzt.^[6] Funktionalisierte Derivate mit einer schützenden und einer reaktiven Gruppe (X) an P oder Al sollten neue Perspektiven in der FLP-Chemie eröffnen. Die spezifischen FLP-Eigenschaften sollten die Koordination von Molekülen ermöglichen, die Gruppe X könnte anschließend auf die aktivierte Substrate übergehen.

Al/P-basierte FLPs sind leicht durch Hydroaluminierung von Alkinylphosphanen zugänglich.^[3,7] Eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese eines P-H-funktionalisierten FLPs ist Mes(H)P-C≡C-CMe₃ (**1**), das durch Umsetzung von Mes(Cl)P-C≡C-CMe₃^[8] mit Li[HB₃E₃] in 95 % Ausbeute

[*] M.Sc. L. Keweloh, M. S. H. Klöcker, Prof. Dr. W. Uhl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

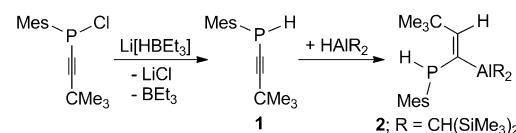
E-Mail: uhlw@uni-muenster.de

Prof. Dr. E.-U. Würthwein

Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

Hintergrundinformationen und ORCID von Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201511048> zu finden.

erhalten wird (Schema 1). **1** ist thermisch beständig, zersetzt sich weder in Toluol- oder THF-Lösung noch in der Schmelze bei 80 °C und zeigt eine für dreifach koordinierte P^{III}-Atome



Schema 1. Synthese des P-H-funktionalisierten FLP **2**.

charakteristische ¹J_{PH}-Kopplungskonstante von 233.8 Hz. Die Röntgen-Strukturanalyse (Abbildung 1)^[9] belegt die pyramide Umgebung des P-Atoms, das an ein H-Atom, eine Mesityl- und eine Alkinylgruppe bindet (Winkel C1-P1-C4 103.02(7)°). Die Hydroaluminierung von **1** mit sterisch hoch

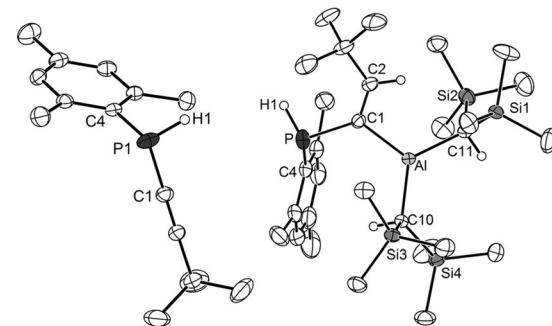
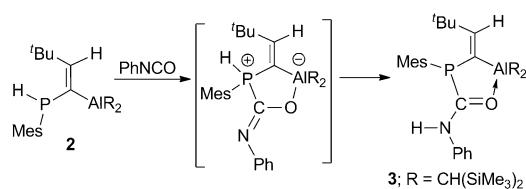


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1** und **2** (40% Wahrscheinlichkeit).

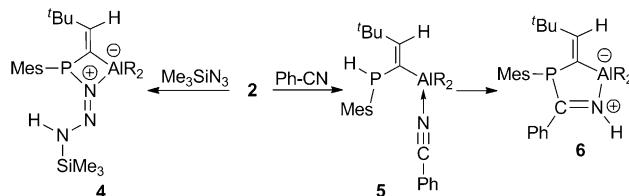
abgeschirmtem H-Al[CH(SiMe₃)₂]₂^[10] ergibt das neuartige P-H-funktionalisierte FLP **2** in 73 % Ausbeute. Die Deprotonierung der P-H-Gruppe durch das basische Hydrid tritt als unerwünschte Konkurrenzreaktion nicht auf. Die voluminösen CH(SiMe₃)₂-Reste verhindern Folgereaktionen wie die Dimerisierung. Die Koordinationszahl drei an P und die trans-Anordnung von P und H an der C=C-Bindung werden durch die Kopplungskonstanten ¹J_{PH} und ³J_{PH} (221.4 und 31.8 Hz) bestätigt. Die Festkörperstruktur (Abbildung 1)^[9] zeigt die monomere Formeleinheit mit der geminalen Anordnung von P- und Al-Atomen, die eine trigonal-pyramidal bzw. planare Umgebung aufweisen. Der große intramolekulare Al···P-Abstand von 333 pm tritt ähnlich in den Dimesityl-Verbindungen (ca. 330 pm)^[5] auf und belegt die Abwesenheit signifikanter bindender Al-P-Wechselwirkungen.

Aus der Umsetzung von **2** mit Phenylisocyanat als einem typischen Heterokumulen bei -30 °C isolierten wir die farblose Verbindung **3** (Schema 2) in 60 % Ausbeute. Dem ³¹P-



Schema 2. Reaktion von **2** mit Phenylisocyanat.

NMR-Spektrum war nur die Kopplung des P-Atoms zum vinylischen H-Atom ($^3J_{PH} = 47.1$ Hz) zu entnehmen. Im 1H -NMR-Spektrum fehlte das Signal der P-H-Gruppe mit der großen $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten, dafür wurde eine Resonanz bei $\delta = 7.19$ ppm einer N-H-Gruppe zugeordnet. Die Molekülstruktur (Abbildung 2)^[9] bestätigt den einmaligen



Schema 3. Reaktionen von **2** mit Trimethylsilylazid und Benzonitril; R = CH(SiMe₃)₂.

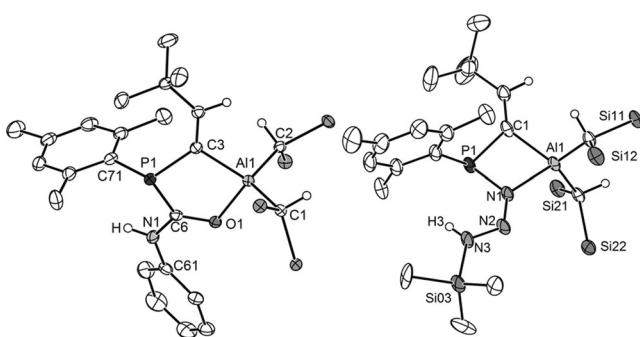


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **3** und **4** (40% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: **3**: O1-C6 127.0(2), N1-C6 133.3(2), P1-C6 183.8(2); **4**: N1-N2 127.3(1), N2-N3 132.3(1), P1-N1 179.2(1).

Reaktionsverlauf mit der Koordination der NCO-Einheit an das FLP über die C=O-Bindung (127.0(2) pm) und der Übertragung des H-Atoms von P zu N unter Bildung eines Phosphaharnstoff-Derivats (N-C 133.3(2); P-C 183.8(2) pm). Wir fanden nur eine einzige weitere Verbindung mit diesem Strukturmotiv ($H_2N-CO-PH_2$ als Kronenether-Komplex),^[11] das in **3** möglicherweise durch die Koordination an das Al-Atom stabilisiert wird. Die Reaktion beginnt vermutlich mit der Koordination der Carbonylgruppe an die P- und Al-Atome von FLP **2**, was dem normalen Reaktionsverlauf entspricht.^[12] Die Bindung über die C=N-Gruppe wurde nur mit einem sterisch wenig abgeschirmten Al/P-FLP beobachtet.^[12] **3** entsteht schließlich durch formale 1,3-Verschiebung des H-Atoms vom vierfach koordinierten P- zum basischeren N-Atom.

Die Umsetzung von **2** mit Trimethylsilylazid (Schema 3) als einem typischen Vertreter von Homokumulenen ergab Verbindung **4** mit einem viergliedrigen AlCPN-Heterocyclus. Sie entsteht durch die Koordination des terminalen N-Atoms an P und Al und die Verschiebung des an P gebundenen H-Atoms zum Si-gebundenen N-Atom. Das N-H-Proton zeigt eine 1H -NMR-Resonanz bei $\delta = 7.52$ ppm. Der N1-N2-Abstand (127.3(1) pm, Abbildung 2)^[9] entspricht einer N=N-Bindung, die N2-N3-Bindung ist nur wenig länger (132.3(1) pm), was auf eine delokalisierte π -Bindung hinweist. Für den

P-N-Abstand wird der typische Wert von P-N-Einfachbindungen beobachtet (179.2(1) pm). In **3** und **4** tritt ein kurzer intramolekularer Kontakt zwischen den N-H-Protonen und dem *ipso*-C-Atom einer Mesitylgruppe auf (245 und 248 pm; N-H \cdots π -Wechselwirkung), der möglicherweise die Konformation im festen Zustand stabilisiert und die chemische Verschiebung dieser Protonen zu hohem Feld beeinflusst. **3** und **4** sind bei 70°C in Benzol über mehrere Stunden unzersetzt haltbar. Die einzigartige Struktur von **4** leitet sich vom Triazen, R-N=N-NH₂, oder einem unbekannten Phosphanyltriazen (1-Phosphatetrazen), R₂P-N=N-NH₂,^[13] ab, das durch Koordination zum Al stabilisiert wird. Beim Abkühlen auf 210 K werden in den 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren mit geringer, aber steigender Intensität Resonanzen einer zweiten Spezies beobachtet, die von *cis/trans*-Isomeren oder einer Veränderung der Ringgröße herühren könnten. Die Reaktion mit Phenylazid scheint zu einem ähnlichen viergliedrigen Heterocyclus zu führen (siehe die Hintergrundinformationen). Ein Dublett von Doublets im 1H -NMR-Spektrum mit einer großen $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten von 472.9 Hz belegt eine P-H-Gruppe mit vierfach koordiniertem P-Atom [$\delta - (^{31}P) = 71.1$ (**4**), vgl. -11.8 ppm]. Die Umlagerung wird wahrscheinlich durch eine mesomere Delokalisierung des freien Elektronenpaares am N-Atom in den aromatischen Ring und die dadurch verringerte Basizität des N-Atoms verhindert.

Benzonitril mit einer isolierten C≡N-Bindung reagierte mit **2** in *n*-Pentan zunächst zu einem Addukt (**5**), das sich in 7 d bei Raumtemperatur bzw. nach 12 h bei 50°C in Verbindung **6** umwandelt (73% Ausbeute). Die Koordinationszahl drei am P-Atom von **5** ergibt sich aus einer nur geringen Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz von $\delta = -80.8$ in **2** zu $\delta = -76.2$ ppm und einer $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten von 228.0 Hz (**2**: 221.4 Hz). Die für das zentrale H-Atom der CH(SiMe₃)₂-Gruppe (AlCH₂Si₂) beobachtete Hochfeldverschiebung ($\delta = -0.50$ zu -0.69 ppm) beruht auf der erhöhten Koordinationszahl des Al-Atoms. Im 1H -NMR-Spektrum von **6** tritt das charakteristische Dublett der P-H-Gruppe nicht mehr auf, stattdessen wird eine Resonanz bei $\delta = 8.80$ ppm dem N-H-Proton zugeordnet. Die Kopplungskonstante zwischen P- und dem vinylischen H-Atom steigt von 34.7 auf 47.8 Hz. Die Röntgen-Strukturanalyse (Abbildung 3)^[9] zeigt einen nahezu planaren fünfgliedrigen C₂NAIP-Heterocyclus mit endocyclischer C=N-Bindung (130.4(1) pm), einer N-H-Gruppe und einem dreifach koordinierten P-Atom. **6** lässt sich als ein Iminophosphan (H-N=C(R)-PR₂) beschreiben.^[14] Aus dieser Reaktion lässt sich ein allgemeiner Reaktionsweg ableiten. Die Substrate nähern sich dem Lewis-sauren Al-

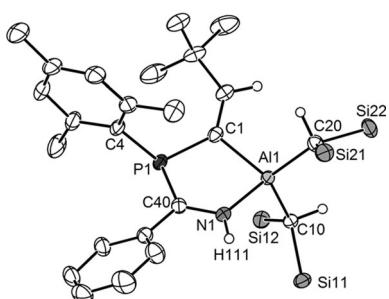
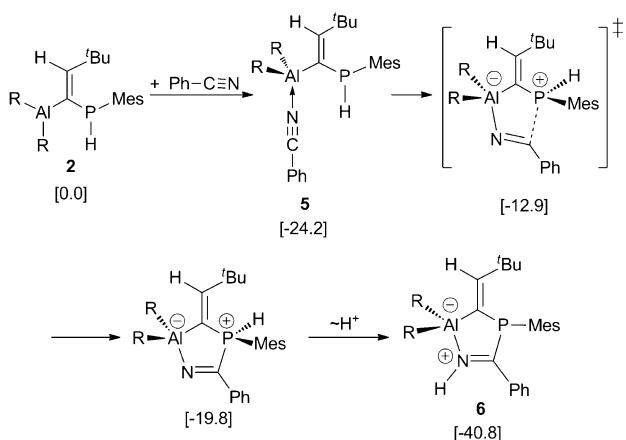


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** (40% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N1-C40 130.4(2), P1-C40 181.6(2).

Atom über das freie Elektronenpaar am Heteroatom (O oder N). Im zunächst entstehenden Addukt (**5**) erhöht sich die Polarität der Bindungen, wodurch die Knüpfung einer P-C-Bindung begünstigt wird. H-Verschiebung vom P- zum basischen N-Atom ergibt die schließlich isolierten Verbindungen.

Die Reaktion von **2** mit Benzonitril wurde mit quanten-chemischen DFT-Rechnungen für die Gasphase untersucht (Schema 4). Die Bildung des Addukts **5** ist exotherm mit



Schema 4. Berechneter Mechanismus für die Reaktion von **2** mit Benzonitril; relative Energien in Klammern [kcal mol^{-1}]; M062x/6-311+G(d,p) + GD3 + ZPE; $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

24.2 kcal mol^{-1} (mit Nullpunktskorrektur). 1,5-Cyclisierung führt zu einem cyclischen Intermediat mit intakter P-H-Gruppe. Die Rechnungen ergaben, dass diese Reaktion bezogen auf **2** und Benzonitril exotherm ($19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), bezogen auf **5** aber leicht endotherm ist ($4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die moderate Barriere für die Cyclisierung beträgt $11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (bezogen auf **5**). Im letzten Schritt führt die Verschiebung des H-Atoms von P zu N in exothermer Reaktion zu **6** ($-40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf **2** und Benzonitril, $-16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf **5**). In kondensierter Phase könnten intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder mit Reaktionskomponenten wie **5**, seiner cyclischen Form oder mit bereits gebildetem **6** (Autokatalyse) die H-Verschiebung erleichtern. Die Rechnungen zeigen einen alternativen Weg, der auf der Deprotonierung von **2** oder **5** mit

einer Base basiert (**2** und **5** sind relativ schwache Säuren) und über hoch reaktive Anionen verläuft. Das von **5** abgeleitete Anion cyclisiert exotherm ($-33.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf das Anion von **5**) über eine vernachlässigbare Barriere. Das Endprodukt **6** wird nach erneuter Addition des Protons gebildet (siehe die Hintergrundinformationen).

Das P-H-funktionalisierte Al/P-basierte FLP **2** zeigt ein hoch interessantes neuartiges Reaktionsverhalten. Ungesättigte Substrate werden durch das amphiphile FLP-Gerüst koordiniert und die aktivierte Spezies durch H-Verschiebung reduziert, wobei ungewöhnliche Strukturmotive (Phosphaharnstoff, Phosphanyltriazen, Iminophosphan) entstehen. Durch Kontrollexperimente wurde gezeigt, dass die P-H-Bindung des Alkinylphosphans **1** selbst bei hohen Temperaturen inert gegenüber diesen Substraten ist. Erst die einzigartige Kooperativität zwischen den typischen Aktivierungseigenschaften des FLPs und der reduzierenden Wirkung der P-H-Gruppe ermöglicht diese Reaktionen. Die Wanderung des H-Atoms vom FLP-Gerüst zu den aktivierten Substraten ergibt neue funktionalisierte Phosphorverbindungen, die nach anderen Methoden nicht leicht zugänglich sind. Diese spezifische Reaktivität öffnet den Zugang zu einem vielversprechenden neuen Gebiet der FLP-Chemie. Die Wechselwirkung mit den Al-Atomen ähnlich wie in **3**, **4** und **6** kann zur Stabilisierung solcher Spezies beitragen, die Erzeugung der Al-freien Verbindungen durch Hydrolyse oder Hydrierung stellt aber eine interessante Herausforderung für zukünftige Untersuchungen dar.

Stichwörter: Aluminium · Dichtefunktionalrechnungen · Frustrated Lewis-Paare · Insertionsreaktionen · Kooperativität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3212–3215
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3266–3269

- [1] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; c) „Frustrated Lewis Pairs, Vol. I and II“: *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, **2013**.
- [2] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [3] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011–4014.
- [4] „Frustrated Lewis Pairs, Vol. I and II“: W. Uhl, E.-U. Würthwein, in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 334 (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, **2013**, S. 101–119.
- [5] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911–5914; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6013–6016.
- [6] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256–4259; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350–4353.
- [7] W. Uhl, C. Appelt, J. Backs, H. Westenberg, A. Wollschläger, J. Tannert, *Organometallics* **2014**, *33*, 1212–1217.
- [8] H. Klöcker, M. Layh, A. Hepp, W. Uhl, *Dalton Trans.* DOI: 10.1039/c5dt02825f.
- [9] CCDC-1437761 (**1**), -1437757 (**2**), -1437758 (**3**), -1437759 (**4**) und -1437760 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen

- Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [10] W. Uhl, E. Er, A. Hepp, J. Kösters, J. Grunenberg, *Organometallics* **2008**, *27*, 3346–3351.
 - [11] A. Jupp, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19131–19134; siehe auch: M. Nieger, B. Klupfel, W. Malisch, CCDC 198134.
 - [12] S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033–9045.
 - [13] Ein Phosphoniumtriazenid wurde publiziert: A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, I. E. Boldeskul, M. P. Ponomarchuk, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *J. Gen. Chem. USSR* **1988**, *58*, 249–254.
 - [14] Freie Iminophosphane: a) T. van Dijk, S. Burck, A. J. Rosenthal, M. Nieger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Chem.* **1988**, *58*, 249–254.

Eur. J. **2015**, *21*, 9328–9331; koordinierte Derivate: b) M. Ghalib, L. Könczöl, N. Nyulaszi, P. G. Jones, G. J. Palm, J. W. Heinicke, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 51–54; c) V. Cadierno, M. Zablocka, B. Donnadieu, A. Igau, J. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4524–4528; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4698–4702; d) V. Cadierno, M. Zablocka, B. Donnadieu, A. Igau, J.-P. Majoral, A. Skowronska, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 221–229; e) N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2012**, *37*, 9–13; f) U. Segerer, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 21–26.

Eingegangen am 27. November 2015
Online veröffentlicht am 2. Februar 2016