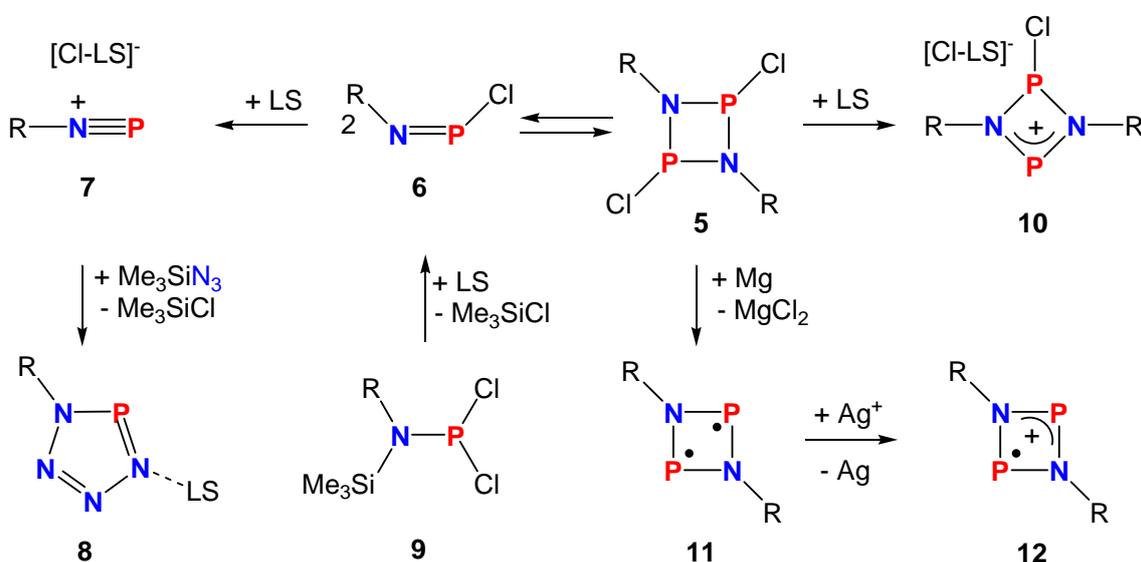


Chemie in Rostock heute

Gisela Boeck, Tim Peppel, Detlef Selent, Axel Schulz

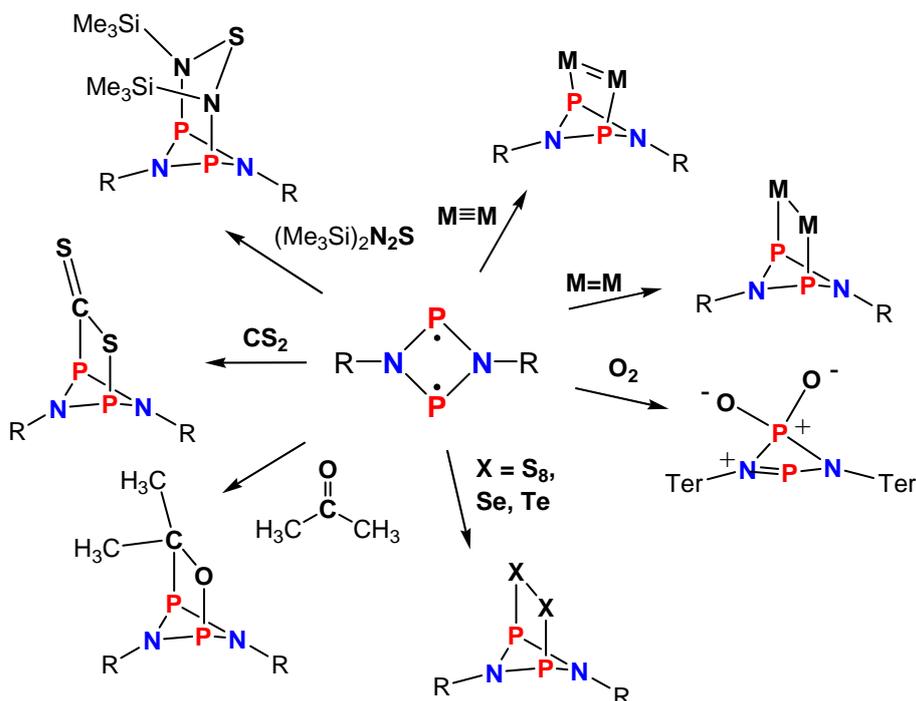
Die Phosphorchemie in Rostock steht wieder ganz in der Tradition von Michaelis. So hat sich die Arbeitsgruppe von Axel Schulz (Institut für Chemie Universität Rostock) intensiv mit dem Gleichgewicht zwischen dem monomeren $\text{RN}=\text{P}(\text{Cl})_2$ (formale Phosphazobenzolchlorid-Derivate) und seinem Dimeren, dem Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazanen (**5**) beschäftigt (Schema 1), das in Abhängigkeit vom sterischen Einfluss des Substituenten R entweder auf Seiten des Monomeren (**6**, sehr große Substituenten, z.B. Supermesitylrest) oder des Dimeren liegt (**5**, kleine Substituenten).^[18,19]



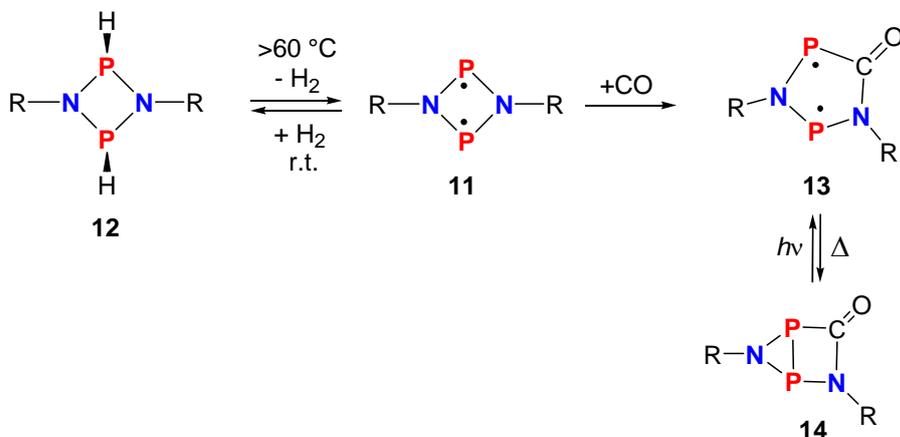
Schema 1. Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane als wertvolle Bausteine zur Synthese von Tetrazaphospholen (**8**), cyclischen Phospheniumkationen (**10**), P-zentrierten Biradikalen (**11**) und Radikalkationen (**12**, LS = Lewis-Säure).

Ausgehend vom Monomeren (**6**) kann durch Chloridabstraktion mittels einer Lewis-Säure das entsprechende Phosphadiazoniumsalz^[12] (**7**) generiert werden und in einer [3+2]-Cycloaddition mit einem 1,3-Dipolmolekül wie z.B. $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ unter Me_3SiX -Eliminierung das Tetrazaphosphol (**8**) isoliert werden (Schema 1).^[20] Die Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane **5** sind ebenfalls vielseitig einsetzbar: (i) Mithilfe von starken Lewis-Säuren lassen sich so die *cyclo*-Diazadiphosphoniumkationen^[21–24] (**10**) darstellen bzw. (ii) mittels starker Reduktionsmittel zu den Phosphor-zentrierten *open-shell*-Singulett-Biradikalen $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{P}]$ (**11**) transformieren.^[25,26] Singulett-Biradikale des Typs $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{P}]$ (**11**) lassen sich im Grammaßstab herstellen und sind thermisch bis über 200°C stabil. Daher eignen sie sich hervorragend für eine Folgechemie. Z. B. lassen sie sich zu den persistenten Radikalkationen $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{P}]^+$ (**12**) oxidieren^[27] bzw. sind in der Lage kleine Moleküle mit Mehrfachbindungen zu aktivieren, wobei im Regelfall Käfigstrukturen entstehen (Schema 2). Aber auch Moleküle mit Einfachbindungen (Chalkogene, R-Cl, NH_3) werden aktiviert.^[28,29] Nahezu reversibel verläuft die Aktivierung von H_2 (**12**, Schema 3).^[30] Mit CO erfolgt eine Insertion in den viergliedrigen Ring, was zur Bildung eines nun fünfgliedrigen biradikaloiden

Heterocyclus (**13**) führt, der sogar unter Lichteinfluss transannular eine P-P-Bindung eingehen (Verbindung **14**) kann (Schema 3).^[31]



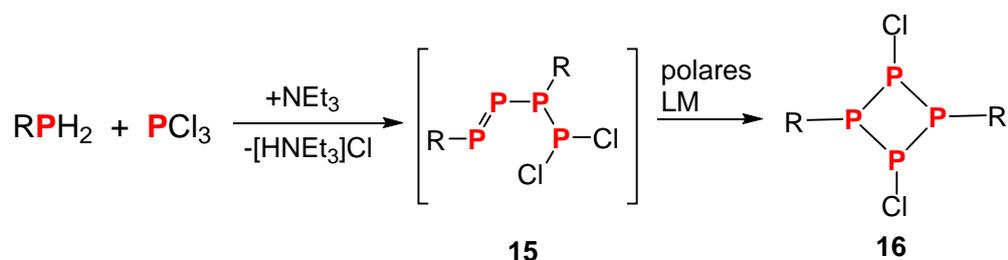
Schema 2. Reaktion des $[P(\mu-NR)_2P]$ mit Molekülen, die über aktivierbare Einfach- und Mehrfachbindungen verfügen (R = sperriger Substituent, M = R'C, M' = R'R''C, RP, RN).



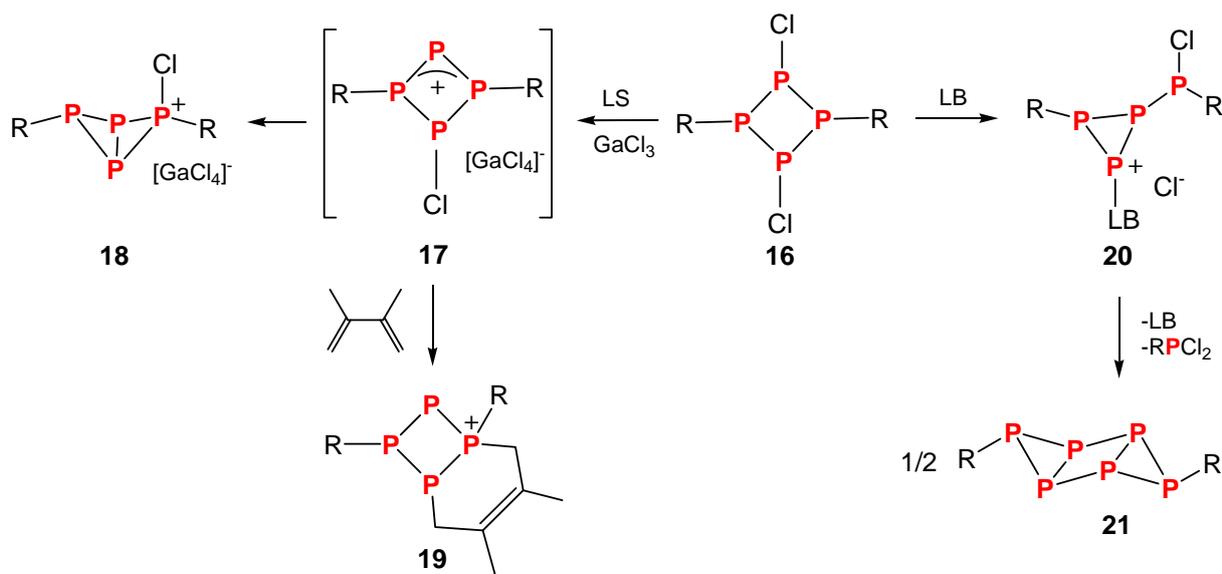
Schema 3. Reaktion des $[P(\mu-NR)_2P]$ Biradikals mit Wasserstoff und CO.

Interessanterweise, lässt sich mit dem Biradikal **11** auch das echte Michaelische Phosphobenzol anfangen (Schema 4, für M' = Ph-P). Auch die Synthese neuer Cyclophosphane ausgehend von P_1 -Bausteine steht weiterhin in Rostock im Fokus einiger Arbeiten (Schemata 4, 5). So konnte erfolgreich in bis zu 60% Ausbeuten das zum Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazan analoge Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphane (**16**) in der Reaktion von RPH_2 mit PCl_3 unter Basen-Einfluss synthetisiert und charakterisiert werden.^[32] ^{31}P -NMR-spektroskopische Studien zeigten, dass sich im ersten Schritt das offenkettige Tetraphosphan **15** bildet, welches dann in einem exergonischen Prozess in einem polaren Lösungsmittel zum Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphane **16** isomerisiert. Wie im Schema 7

dargestellt, lässt sich ausgehend von **16** ebenfalls eine vielfältige Folgechemie durchführen,^[33] z.B. die Generierung eines cyclischen Tetraphospheniumkations (**17**) in der Reaktion mit GaCl₃, das sich bereits tiefen Temperaturen in das cyclische Chlorophosphoniumkation **18** umlagert.^[33] Das Tetraphospheniumkations **17** lässt sich aber durch eine [4+2] Cycloaddition abfangen (Produkt **19**). Mit Lewis-Basen reagiert **16** zu Basenstabilisierten Kationen **20**, die sich wiederum unter Abspaltung von RPCl₂ und der Base als tricyclisches Hexaphosphan **21** stabilisieren und als solches in guten Ausbeuten isoliert werden können.^[34]

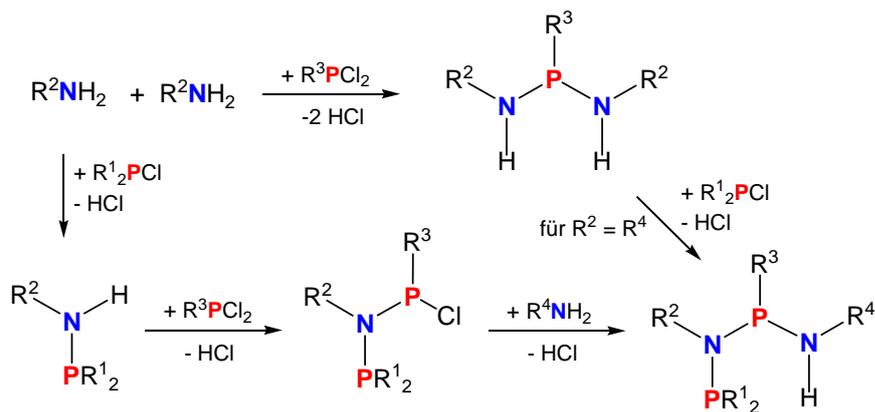


Schema 4. Synthese von Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphanen (R = Mes*, LM = Lösungsmittel.)

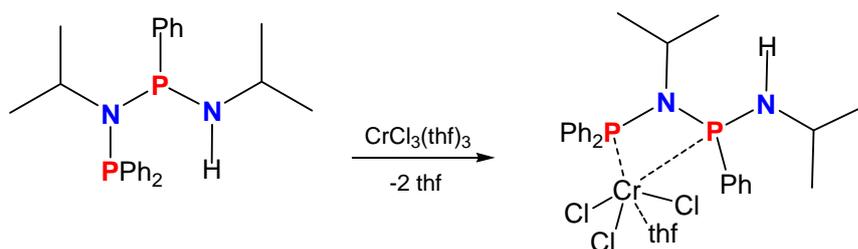


Schema 5. Folgechemie ausgehend vom Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphanen (R = Mes*, LS = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.)

Im Arbeitskreis von Uwe Rosenthal (Leibniz-Institut für Katalyse) werden neue $P(R^1)N(R^2)P(R^3)N(R^4)H$ -Liganden (Schema 6) synthetisiert und in der homogenen Katalyse zusammen mit CrCl₃(thf) und Et₃Al als Aktivator zur selektiven Ethen-Trimerisierung zu 1-Hexen getestet (Schema 7).

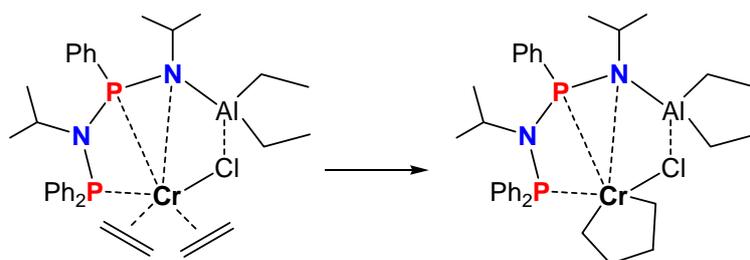


Schema 6. Verschiedene Methoden zur Synthese von Aminodiphosphinoaminliganden.



Schema 7. Bildung eines P-gebundenen Cr-Komplexes, wenn keine Deprotonierung stattfindet, der katalytisch inaktiv ist.

Hierbei spielt vor allem das Substitutionsmuster am PNPNH-Liganden als auch die Koordinationsmodi am Chrom- bzw. Aluminiumzentrum eine besondere Rolle (Schema 10). Aus diesem Grund wurden Zweischritt- bzw. Dreischrittmethoden zur Synthese von $P(R^1)N(R^2)P(R^3)N(R^4)H$ -Liganden für verschiedene Substitutionsmuster untersucht, wobei immer wieder die Dehydrochloridkupplungsreaktion zur Knüpfung der N-P-Bindung zum Einsatz gelangt (Schema 8).^[35]



Schema 8. Dinukleares Modell für die katalytisch aktive Spezies.

Neben diesen Aufbaureaktionen kann auch mit $LiNR^2R^3$ gearbeitet werden.^[36] Es konnte gezeigt werden, dass die Deprotonierung des PNPNH-Liganden und die Bildung eines dinuklearen Komplexes (Schema 8) die C_6 -Selektivität bewirken.^[37] Neben $CrCl_3(thf)$ konnte auch Chrom(III)acetylacetonat, $Cr(acac)_3$, nach Aktivierung als Katalysator eingesetzt werden, wobei unter anderen Reaktionsbedingungen auch 1-Okten als Hauptprodukt neben 1-Hexen generiert werden kann.^[36] In einer Erweiterung dieses Katalysatorkonzeptes gelang es, lineare Phosph(III)azane des Typs $R^1(R^2)N-P(Ph)-NR^3-P(Ph)-N(R^4)R^5$ zu synthetisieren und diese ebenfalls in der Tri- bzw. Tetramerisierung von Ethen unter Verwendung von Chromkatalysatoren (nach Aktivierung mit MMAO = modifiziertes Methylaluminoxan) einzusetzen.^[38]

Ein weiterer Schwerpunkt in der phosphororganischen Synthese am Leibniz-Institut für Katalyse liegt im Arbeitskreis von Matthias Beller. Ziel ist die Entwicklung neuer Übergangsmetallkatalysierter Reaktionssequenzen. Dafür werden neue, darunter auch stickstoffhaltige Phosphorverbindungen als Kokatalysatoren synthetisiert. So wurde z. B. die hervorragende Eignung von Phosphinopyrrolen und Phosphinoaminen für C-C Knüpfungsreaktionen belegt, wenn sie in Kombination mit Palladium eingesetzt werden.^[39–41] Arbeiten zu Diphosphinen mit großem Bisswinkel ergaben einen günstigen Einfluss auf die Rh-katalysierte konsekutive Isomerisierung/Hydroaminomethylierung interner Olefine.^[42] Es konnte auch gezeigt werden, dass die rutheniumkatalysierte Transformation von Olefinen zu Alkoholen mit einem Wassergas-Gemisch besonders effektiv in Gegenwart von N-hemilabilen Phosphinoimidazolen erfolgt.^[43] Im Bereich von Armin Börner erfolgen sowohl Synthesen von chiralen Mono- und Diphosphinen zur Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung,^[44] als auch Untersuchungen zu Phosphorigsäurederivaten für die regioselektive Hydroformylierung interner Olefine.^[45] Wege der Katalysatordeaktivierung bei der durch chirale Diphosphan-Rhodiumkomplexe homogen katalysierten asymmetrischen Olefinhydrierung stehen seit längerem im Fokus.^[46] Für die Hydroformylierungsreaktion wurden Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen untersucht, denen die dort als Kokatalysator eingesetzten Phosponig- und Phosphorigsäureester aufgrund ihrer thermischen Labilität bzw. Hydrolyseempfindung unterliegen können.^[47,48]

Literatur

- [1] H. Köhler, A. Michaelis, *Chem. Ber.* **1877**, *10*, 807–814.
- [2] W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *3957*, 2462–2466.
- [3] J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167–1168.
- [4] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296–2304.
- [5] T. Weil, B. Puijs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 616–618.
- [6] L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583–1588.
- [7] V. A. N. Ghemen, **1963**, 814–823.
- [8] A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2226–2231.
- [9] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [10] A. Michaelis, G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 490–497.
- [11] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 379–385.
- [12] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [13] M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 419–441.
- [14] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 217–237.
- [15] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [16] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–56.
- [17] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [18] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [19] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2010**, *22*, 35–43.
- [20] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–8.
- [21] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [22] C. Hering, M. Hertrich, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3880–3892.
- [23] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6345–6349.
- [24] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–91.
- [25] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [26] A. Hinz, R. Kuzora, A. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg.*

- Chem.* **2016**, *2016*, 3611–3619.
- [27] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7426–7430.
- [28] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–6.
- [29] A. A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. A. Villinger, *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [30] A. V. A. Hinz, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**.
- [31] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2776–2779.
- [32] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 12607–12615.
- [33] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6926–6930.
- [34] J. Bresien, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18543–18546.
- [35] M. Gongoll, B. H. Müller, S. Peitz, B. R. Aluri, N. Peulecke, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, A. Wöhl, W. Müller, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2013**, *188*, 1845–1854.
- [36] S. Härzschel, F. E. Kühn, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, A. M. Alqahtani, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1678–1682.
- [37] S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, S. Hansen, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1167–1171.
- [38] N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, M. Höhne, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, A. Alqahtani, M. Al Hazmi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8869–8874.
- [39] A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Riermeier, A. Monsees, C. Fuhrmann, N. Shaikh, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 38.
- [40] S. Klaus, H. Neumann, A. Zapf, D. Strübing, S. Hübner, J. Almena, T. Riermeier, P. Groß, M. Sarich, W.-R. Krahnert, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 154–158.
- [41] H. Li, K. Dong, H. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Chem.* **2016**, DOI 10.1038/nchem.2586.
- [42] A. Seayad, *Science (80-.)*. **2002**, *297*, 1676–1678.
- [43] I. Fleischer, K. M. Dybala, R. Jennerjahn, R. Jackstell, R. Franke, A. Spannenberg, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2949–2953.
- [44] J. Holz, O. Zayas, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, A. Monsees, T. H. Riermeier, J. Almena, R. Kadyrov, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5001–5013.
- [45] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometallics* **2011**, *30*, 4509–4514.
- [46] A. Meißner, E. Alberico, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3409–3425.
- [47] D. Selent, W. Baumann, R. Kempe, A. Spannenberg, D. Röttger, K.-D. Wiese, A. Börner, *Organometallics* **2003**, *22*, 4265–4271.
- [48] B. Zhang, H. Jiao, D. Michalik, S. Kloß, L. M. Deter, D. Selent, A. Spannenberg, R. Franke, A. Börner, *ACS Catal.* **2016**, 7554–7565.