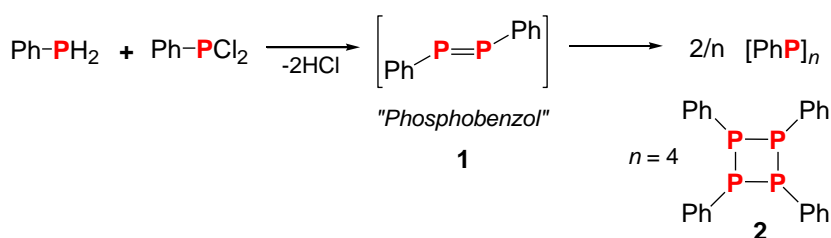
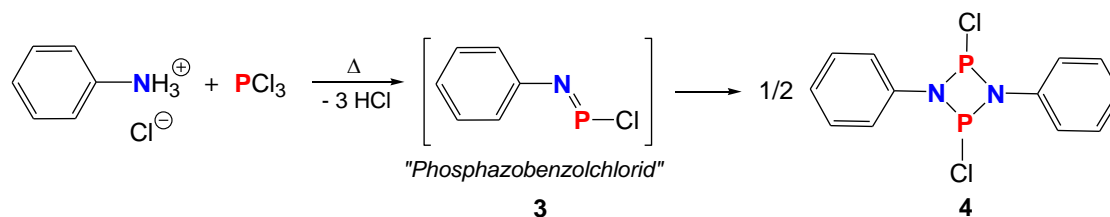


3 Vom Michaelis'schen „Phosphobenzol“ und „Phosphazobenzolchlorid“ bis zur heutigen Phosphorchemie in Rostock

Ausgehend von detaillierten Untersuchungen zur Chemie des Phenylphosphans, beschäftigte sich Michaelis bereits im Jahre 1877 mit der Reaktion von Phenylphosphan mit Phenyldichlorphosphan (Schema 1). Hierbei stellte er fest: „Phosphorylchlorid wirkt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung auf Phenylphosphin ein, indem ganz glatt Diphosphenyl entsteht.“^[1] Die Grundlage für seine Schlussfolgerung bildete sein Verständnis für diese Chemie und eine Elementaranalyse (C und H Gehalt). In der folgenden Diskussion schreibt er: „Das Diphosphenyl entspricht in seiner Zusammensetzung ganz dem Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$, man kann es deshalb auch als Phosphobenzol bezeichnen. In seinen Eigenschaften ist es aber vollkommen von diesem verschieden.“ Diese einfache Dehydrochloridkupplungsreaktion ist 75 Jahre später des Öfteren unter verschiedenen Bedingungen von vielen Arbeitsgruppen wiederholt worden; sie führte jedoch zu anderen isolierten Produkten bei gleichbleibender Zusammensetzung aber unterschiedlichen Schmelzpunkten.^[2-8] Heute wissen wir, dass es sich um verschiedene (teils cyclische) Oligomere des Typs $[PhP]_n$ handelte. Im Jahre 1964 konnten Daly und Maier zeigen, dass Michaelis das Tetraphenyl-*cyclo*-Tetraphosphan (**1**) isoliert hatte (Schmelzpunkt $149-150^\circ$, Schema 1).^[3] Das erste stabile und vollständig charakterisierte „Phosphobenzol“ oder wie man heute sagt, ein Diphosphen $R-P=P-R$, wurde von Yoshifuji et al. 1981 in der Reaktion von Supermesityldichlorphosphan (Mes^*PCl_2 , $Mes^* = 2,4,6-t-Bu_3C_6H_2$) mit Magnesium beschrieben.^[9]



Schema 1. Synthese von oligomeren Phenylphosphanen $[PhP]_n$ nach A. Michaelis.



Schema 2. Synthese von Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazan nach Michaelis.

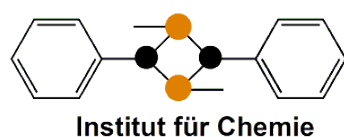
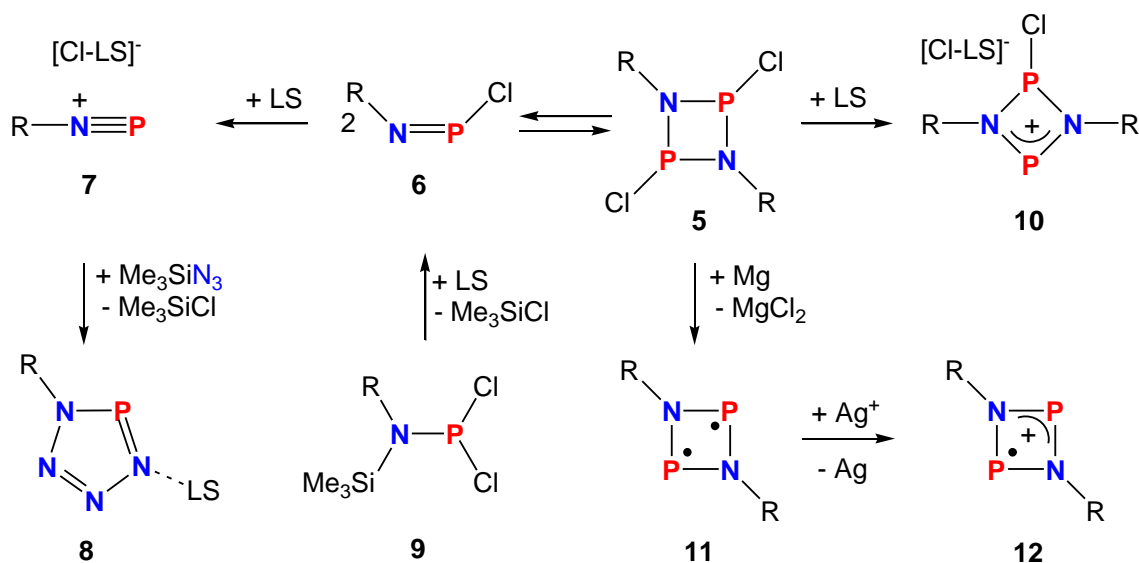
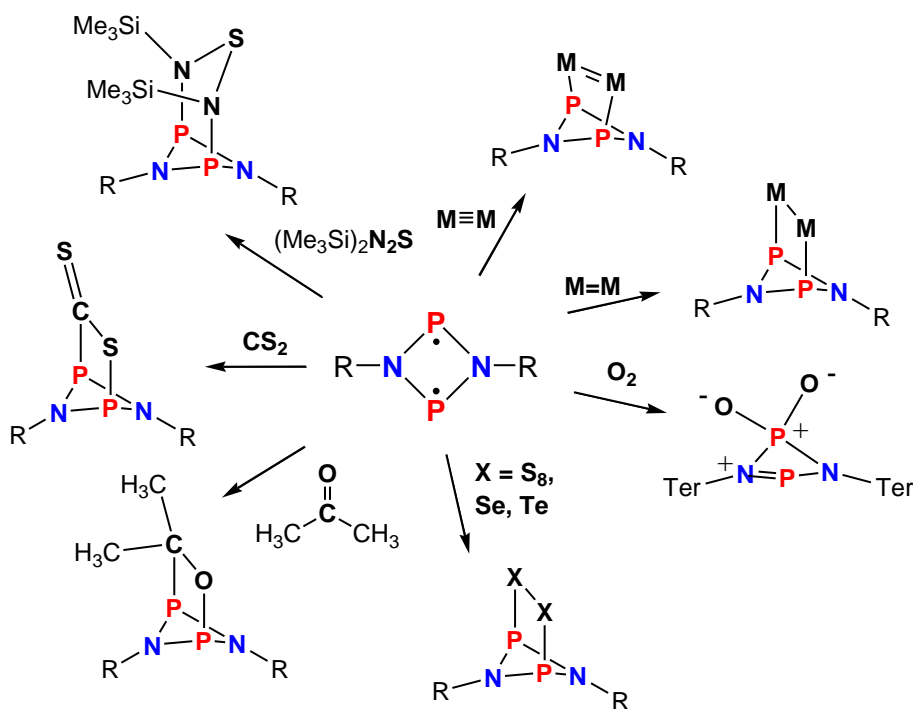


Abbildung 1. Logo des Instituts für Chemie der Universität Rostock

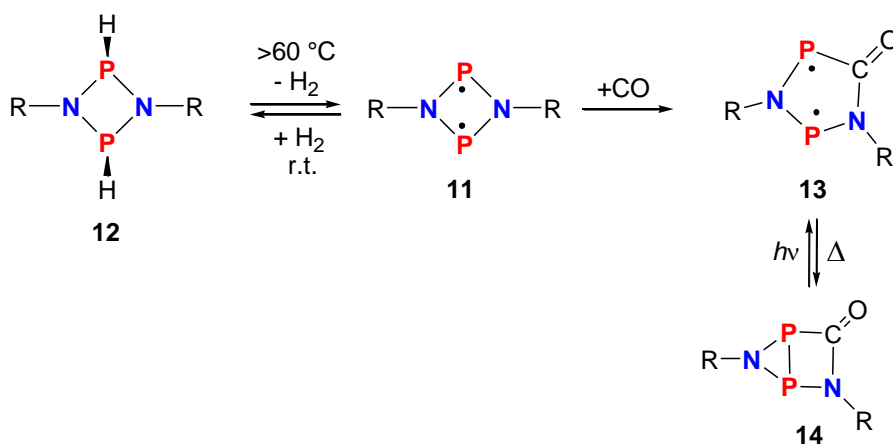
Nach der Entdeckung des „Phosphobenzols“ lag es nahe, dass Michaelis die Dehydrochloridkupplungsreaktion zur Generierung einer P-P-Bindung weiter untersuchte und anstelle des Phenylphosphans Anilin einsetzte, um auf diese Weise eine P-N-Bindung zu knüpfen (Schema 2, Verbindung **3**).^[10] Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte er „völlig reines, staubtrocknes und staubfeines salzsaures Anilin“ mit Phosphortrichlorid zwei Tage lang am Rückflusskühler. Die neue isolierte Verbindung (Schmelzpunkt 136-137°C), die er Phosphazobenzolchlorid (Ph-N=P-Cl) nannte, beschrieb er - genau wie bei der Phosphobenzolentdeckung - wieder als monomere Verbindung. Interessanterweise ergab die eigene Molekulargewichtbestimmung die doppelte Masse. Da er dieser Messung offenbar nicht traute, blieb er beim monomeren „Phosphazobenzolchlorid“ (**3**), schrieb aber in einer Fußnote: „Unter der unwahrscheinlichen Annahme der doppelten Molekulargröße würde die Verbindung einen viergliedrigen Ring C₆H₅N-(PCl)₂-NC₆H₅ bilden“ (Schema 2, Verbindung **4**).^[10] Diese unwahrscheinliche Annahme erwies sich als richtig, wie Davies et al. 1973 zeigen konnten.^[11] Seit 2010 repräsentiert der viergliedrige 1,3-Dichlor-2,4-Diphenyl-*cyclo*-1,3-Diphosphadiazanring (**4**), den Michaelis als erster synthetisieren konnte, das Logo des Institutes für Chemie der Universität Rostock (Schema 2, Abbildung 1). Das erste „echte Phosphazobenzolchlorid“ wurde von Niecke und Mitarbeitern 1988 beschrieben,^[12] die in einer analogen Reaktion das sterisch anspruchsvolle Mes*NH₂ mit PCl₃ zur Reaktion brachten und das monomere Mes*N=P-Cl (Supermesityliminochlorphosphan) isolieren und vollständig charakterisieren konnten.



Schema 3. Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane als wertvolle Bausteine zur Synthese von Tetrazaphospholen (**8**), cyclischen Phospheniumkationen (**10**), P-zentrierten Biradikalen (**11**) und Radikalkationen (**12**, LS = Lewis-Säure).



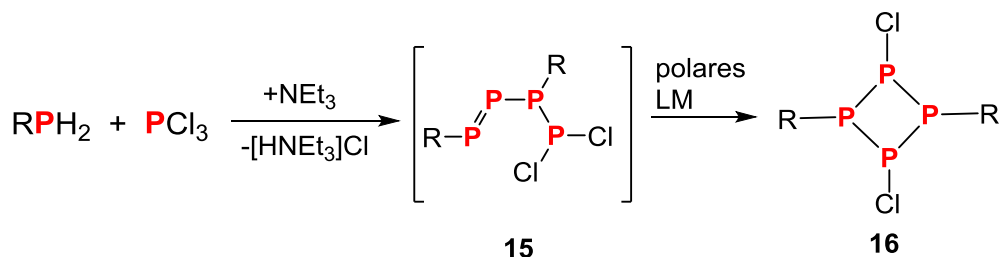
Schema 4. Reaktion des $[P(\mu-NR)_2P]$ mit Molekülen, die über aktivierbare Einfach- und Mehrfachbindungen verfügen ($R =$ sperriger Substituent, $M = R'C$, $M' = R'R''C$, RP , RN).



Schema 5. Reaktion des $[P(\mu-NR)_2P]$ Biradikals mit Wasserstoff und CO.

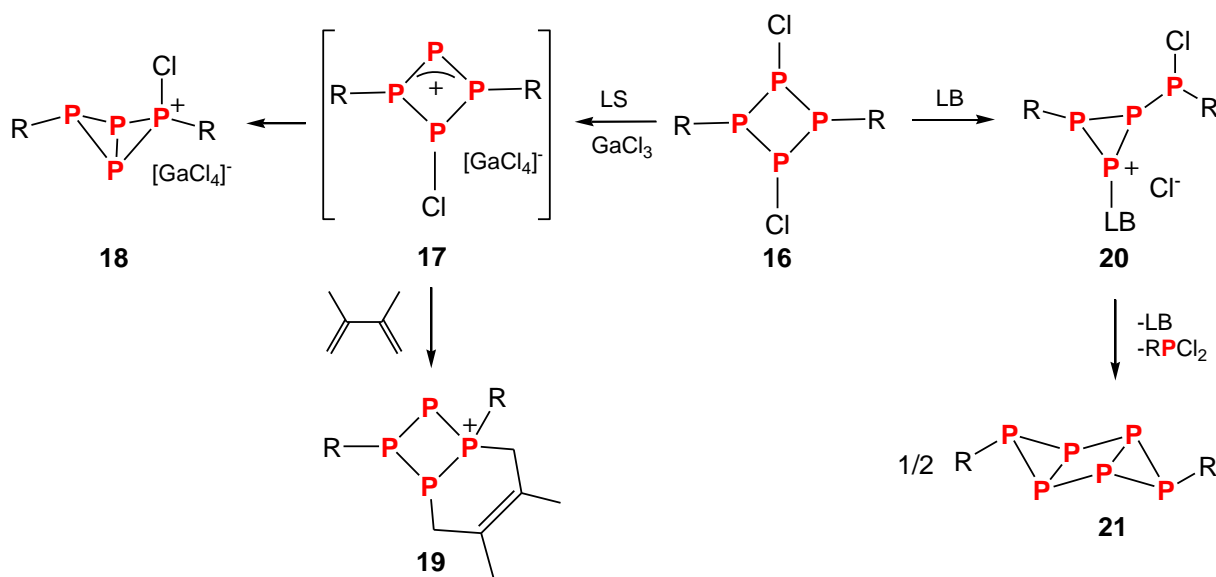
Seit den Arbeiten von Michaelis hat sich die Organophosphor(stickstoff)chemie rasant weiter entwickelt,^[13–17] worauf wir im Folgenden auch nicht näher eingehen wollen; aber wir wollen zeigen, dass die Phosphorchemie in Rostock wieder ganz in der Tradition von Michaelis steht. So hat sich die Arbeitsgruppe von Axel Schulz (Institut für Chemie Universität Rostock) intensiv mit dem Gleichgewicht zwischen dem monomeren $RN=PCl$ (formale Phosphazobenzolchlorid-Derivate, **4**) und seinem Dimeren, dem Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazanen (**5**) beschäftigt (Schema 3), 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] 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. Me₃Si-N₃ unter Me₃SiX-Eliminierung das Tetrazaphosphol (**8**) isoliert werden (Schema 3).^[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 [P(μ -NR)₂P] (**11**) transformieren.^[25,26] Singulett-Biradikale des Typs [P(μ -NR)₂P] (**11**) lassen sich im Gram-Maßstab 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 [P(μ -NR)₂P]⁺ (**12**) oxidieren^[27] bzw. sind in der Lage kleine Moleküle mit Mehrfachbindungen zu aktivieren, wobei im Regelfall Käfigstrukturen entstehen (Schema 4). Aber auch Moleküle mit Einfachbindungen (Chalkogene, R-Cl, NH₃) werden aktiviert.^[28,29] Nahezu reversibel verläuft die Aktivierung von H₂ (**12**, Schema 5).^[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 5).^[31]

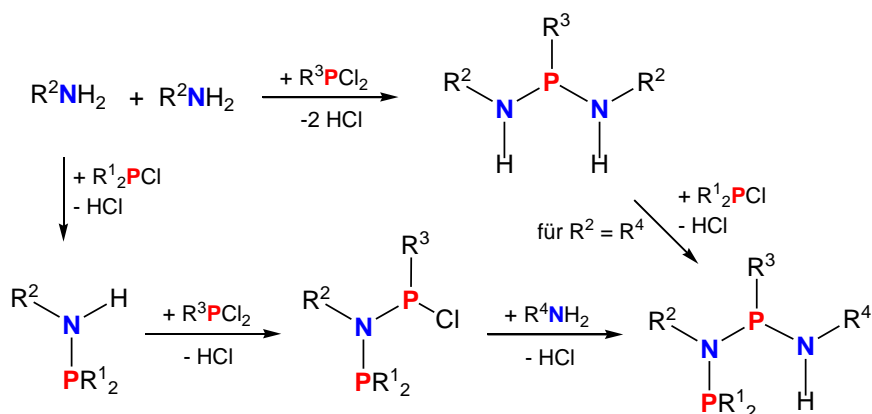


Schema 6. Synthese von Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphanen (R = Mes*, LM = Lösungsmittel.)

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 P₁-Bausteine steht weiterhin in Rostock im Fokus einiger Arbeiten (Schemata 6-7). So konnte erfolgreich in bis zu 60% Ausbeuten das zum Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazan analoge Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphane (**16**) in der Reaktion von RPH₂ mit PCl₃ unter Basen-Einfluss synthetisiert und charakterisiert werden.^[32] ³¹P-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 Tetraphosphoniumkations (**17**) in der Reaktion mit GaCl₃, das sich bereits tiefen Temperaturen in das cyclische Chlorophosphoniumkation **18** umlagert.^[33] Das Tetraphosphoniumkations **17** lässt sich aber durch eine [4+2] Cycloaddition abfangen (Produkt **19**). Mit Lewis-Basen reagiert **16** zu Basen-stabilisierten 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]



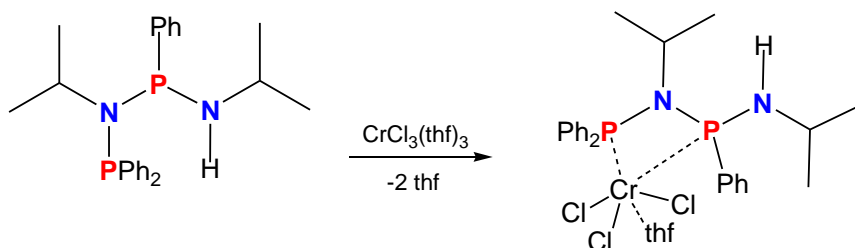
Schema 7. Folgechemie ausgehend vom Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphanen (R = Mes*, LS = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.)



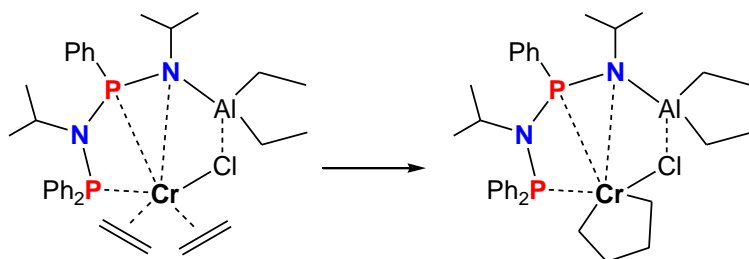
Schema 8. Verschiedene Methoden zur Synthese von Aminodiphosphinoaminliganden.

Im Arbeitskreis von Uwe Rosenthal (Leibniz-Institut für Katalyse) werden neue $\text{P}(\text{R}^1)\text{N}(\text{R}^2)\text{P}(\text{R}^3)\text{N}(\text{R}^4)\text{H}$ -Liganden (Schema 8) synthetisiert und in der homogenen Katalyse zusammen mit $\text{CrCl}_3(\text{thf})$ und Et_3Al als Aktivator zur selektiven Ethen-Trimerisierung zu 1-Hexen getestet (Schema 9). 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 $\text{P}(\text{R}^1)\text{N}(\text{R}^2)\text{P}(\text{R}^3)\text{N}(\text{R}^4)\text{H}$ -Liganden für verschiedene Substitutionsmuster untersucht, wobei immer wieder die Dehydrochloridkupplungsreaktion zur Knüpfung der N-P-Bindung zum Einsatz gelangt (Schema 8).^[35] 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 10) die C_6 -Selektivität bewirken.^[37] Neben $\text{CrCl}_3(\text{thf})$ konnte auch Chrom(III)acetylacetonat, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 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]



Schema 9. Bildung eines P-gebundenen Cr-Komplexes, wenn keine Deprotonierung stattfindet, der katalytisch inaktiv ist.



Schema 10. Dinukleares Modell für die katalytisch aktive Spezies.

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 Phosphonig- und Phosphorigsäureester aufgrund ihrer thermischen Labilität bzw. Hydrolyseneigung 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. Prijs, 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. Chemi. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [13] M. Baudler, *Angew. Chemi. Int. Ed.* **1987**, *26*, 419–441.
- [14] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chemi. 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. Dyballa, 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.