

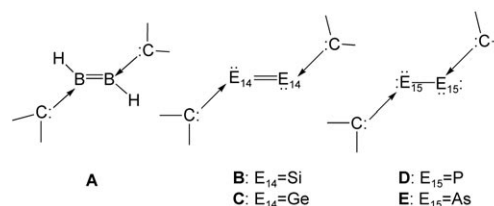
Koordinationschemie einmal anders: Bis(carben)-Addukte von $(P \equiv N)$ und $(P \equiv N)^+$

Lothar Weber*

Carbenliganden · Koordinationschemie · Phosphor ·
Reaktive Zwischenstufen · Stickstoff

Die Herstellung und Erforschung kleiner reaktiver Teilchen übt auf Chemiker seit jeher eine große Faszination aus. Außer dem Verständnis von geometrischer und elektronischer Struktur solcher Individuen interessiert auch deren Reaktivität. Einfache Konzepte, wie das der Schrägbeziehung im Periodensystem und jenes isoelektronischer und isolobaler Verbindungen, trugen dazu bei, diese an sich nur schwer fassbaren Moleküle in größere Zusammenhänge einzuordnen. Die Chemie der Elemente der 15. Gruppe ist in dieser Hinsicht reich an Beispielen. N_2 ist das bislang einzige Allotrop des Elements Stickstoff. Demgegenüber sind Diphosphor (P_2) und Diarsen (As_2) nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen existenzfähig und dimerisieren unter Normalbedingungen zu weißem Phosphor (P_4) bzw. gelbem Arsen (As_4). Der Nachweis des zweiatomigen $P \equiv As$ steht noch aus. Von allen denkbaren Tetraedranen aus P- und As-Bausteinen ist außer P_4 und As_4 bislang nur AsP_3 präparativ gefasst und zweifelsfrei charakterisiert worden.^[1] Hier drängt sich die Frage nach kleinen Teilchen aus P- und N-Atomen und der Vergleich mit N_2 und P_2 auf der einen und P_4 auf der anderen Seite auf. Während eine Vielzahl von Verbindungen mit P-N-Einfach- und Doppelbindungen zum Lehrbuchwissen gehören und im stabilen Salz $[2,4,6\text{-}tert\text{-}Bu_3C_6H_2-N \equiv P]^+ [AlCl_4]^-$ sogar eine P-N-Dreifachbindung $[1.475(8) \text{ \AA}]^{[2]}$ dokumentiert ist, entzieht sich freies monomeres Phosphornitrid ($P \equiv N$) der Isolierung. Durch den Nachweis im interstellaren Raum sowie auch in den Atmosphären von Jupiter und Saturn hat diese Spezies jedoch großes Interesse auf sich gezogen. Im Labor wurde gasförmiges PN durch die Pyrolyse von festem P_3N_5 bei $1050 \text{ K}^{[3a]}$ sowie durch die Enthaloxygenierung von $(NPCl_2)_3$ mit Silber bei 1300°C im Vakuum erzeugt,^[3b] in Edelgasmatrices (Kr, Ar) bei $T \leq 20 \text{ K}$ isoliert und IR-spektroskopisch untersucht. Der P-N-Abstand wurde experimentell zu 1.462 \AA bestimmt und zu 1.49 \AA berechnet.^[3c] Im Unterschied zu P_2 und As_2 , die in kondensierter Phase zu Tetraedranen dimerisieren, konnte beim Aufwärmen der Matrix auf 30 K keine Spezies P_2N_2 nachgewiesen werden. Stattdessen entsteht das nicht isolierbare, trimere P_3N_3 . Das kleinste voll charakterisierte PN-Molekül ist das explosive,

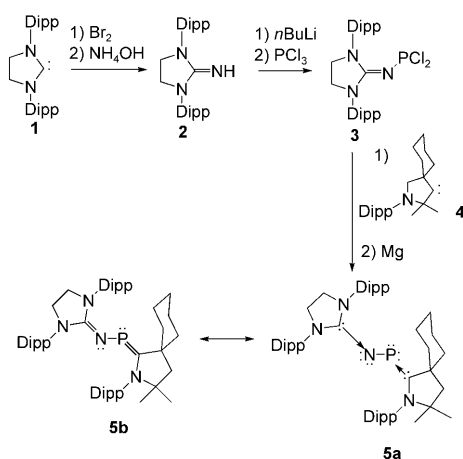
bei Raumtemperatur flüssige Hexaazidocyclotriphosphazen (P_3N_6),^[4a] während P_3N_5 im Kristall eine dreidimensionale Polymerstruktur aufweist.^[4b,c] Einer Fülle von wohldefinierten Übergangsmetallkomplexen mit N_2 -, P_2 - und As_2 -Liganden steht lediglich ein Bericht über die Wechselwirkung von PN mit Metallatomen der Kupfergruppe in der Matrix gegenüber.^[5] In den letzten Jahren wurde ein alternatives, elegantes Konzept zur Stabilisierung kleiner reaktiver Teilchen wie B_2H_2 (**A**),^[6a] Si_2 (**B**),^[6b] Ge_2 (**C**),^[6c] P_2 (**D**)^[6d] und As_2 (**E**)^[6e] durch Adduktbildung mit nucleophilen Singulettcarbenen vorgestellt.



In Anlehnung an dieses Konzept gelang Bertrand et al.^[7] nun die Isolierung von Phosphornitrid durch die Fixierung an zwei Carbendonoren. Hierbei wurde das N-heterocyclische Carben (NHC) **1** durch Bromierung und nachfolgender Ammonolyse in das Guanidinderivat **2** umgewandelt (Schema 1). Über die Lithiierung von **2** mit *n*-Butyllithium und die nachfolgende Addition von Phosphortrichlorid erhielt man das *N*-Dichlorphosphinoguanidin **3**. Die Reaktion von **3** mit dem stabilen cyclischen Alkyl(amino)carben (CAAC) **4** und die nachfolgende Reduktion des Primäraddukts mit Magnesium liefern schließlich das Zielmolekül **5**.

Das Produkt ist an der Luft unbegrenzt haltbar und übersteht 24-stündiges Sieden in Toluol unzersetzt. Laut Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse hat **5** eine planare „trans-bent“-Geometrie [Torsionswinkel C-N-P-C: 179.4°] mit Valenzwinkeln von $102.8(1)^\circ$ und $122.1(1)^\circ$ an der zentralen PN-Einheit. Dabei weisen die exocyclischen C-N- ($1.282(3) \text{ \AA}$) und P-C-Bindungen ($1.719(2) \text{ \AA}$) Mehrfachbindungsanteile auf. In Einklang mit den Molekülstrukturen L_2P_2 (**D**)^[6d] und L_2As_2 (**E**)^[6e] (L = Carbendonor) liegt auch in **5** eine P-N-Einfachbindung von $1.709(2) \text{ \AA}$ Länge vor. Durch die formale Adduktbildung mit zwei Carbendonoren wird die Bindungsordnung n der freien Teilchen $E \equiv E'$ ($E = E' = P$,

[*] Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6146
E-Mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de



Schema 1. Dipp = 2, 6-Diisopropylphenyl.

As; $E = P$, $E' = N$) von $n = 3$ auf $n = 1$ herabgesetzt. Die Grenzstruktur **5b** beschreibt den elektronischen Grundzustand besser als **5a**: nämlich als Phosphaalken, das am P-Atom einen Guanidinsubstituenten trägt. Wie das P_2 -Dicarbenaddukt **D** ist auch **5** oxidierbar. Im Cyclovoltammogramm einer THF-Lösung wird eine Welle für eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation bei $E_{1/2} = -0.51$ V gegen Fc^+/Fc und eine zweite irreversible bei $E_{1/2} = 0.6$ V beobachtet. In Einklang hiermit entsteht bei der Oxidation der Substanz mit $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ im präparativen Maßstab quantitativ ein Salz mit dem Radikalkation 5^+ . Die vollständige Reversibilität des Redoxsystems wird durch die glatte Reduktion von 5^+ mit KC_8 zur Neutralverbindung unterstrichen. Ähnlich wie **5** hat auch das Radikalkation 5^+ gemäß der Röntgenbeugungsanalyse die planare „trans-bent“-Struktur. Hierbei wird der P-N-Abstand auf 1.645(4) Å verringert, und die P-C- und C-N-Bindungen werden auf 1.788(5) bzw. 1.313(5) Å gedehnt.

Was haben wir gelernt?

Bertrands, aber auch Robinsons Arbeiten unterstreichen auf eindrucksvolle Weise die Fähigkeit von elektronenreichen cyclischen Singulettcarbenen, kleine reaktive Teilchen zu fixieren und über deren Addukte einer Isolierung zugänglich zu machen. Das Potenzial dieses Konzepts übertrifft im Falle der Fixierung von $P \equiv N$ offensichtlich das Konzept der Stabilisierung instabiler Teilchen in Übergangsmetallkomplexen und ist bei der Fülle kleiner, bisher schwer zu fassender Spezies bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Han-

delt es sich bei den Metallkomplexen um ein Zusammenspiel eines Lewis-sauren Metallkomplexfragments mit einem Lewis-basischen Liganden $E \equiv E'$, so begegnen wir hier einer Wechselwirkung der Spezies $E \equiv E'$ als Lewis-Säure mit einem Lewis-basischen Singulettcarbenliganden, also praktisch einer „inversen Komplexierung“. Da NHCs gute Abgangsgruppen sind, sollte man nun prüfen, ob sich **5** als PN-Transferreagens eignet. Addukte vom Typ **A–E** und **5** wären dann ideale stabile Speicher für das jeweilige reaktive Teilchen.

Eingegangen am 8. Juni 2010

Online veröffentlicht am 19. Juli 2010

- [1] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15501–15511.
- [2] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [3] a) R. M. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta Part A* **1977**, *33*, 853–857; b) R. Ahlrichs, M. Bär, H. S. Plitt, H. Schnöckel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 179–184; c) R. Ahlrichs, S. Schunck, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 418–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 421–423.
- [4] a) M. Göbel, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6183–6186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6037–6040; b) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938–1940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873–1875; c) K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643–2645.
- [5] R. M. Atkins, P. L. Timms, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 113–116.
- [6] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, Y. Wie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; c) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; d) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; e) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.
- [7] R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933.