

# Die Reaktion des weißen Phosphors mit $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ : Bildung von $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ durch eine unerwartete Nitrosonium-Insertion\*\*

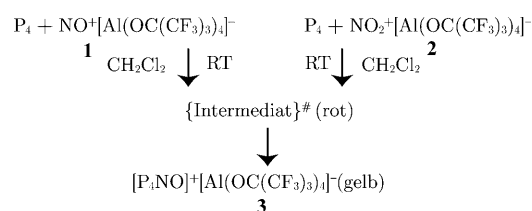
Tobias Köchner, Sebastian Riedel, Anna J. Lehner, Harald Scherer, Ines Raabe, Tobias A. Engesser, Franziska W. Scholz, Urs Gellrich, Philipp Eiden, Roberto A. Paz Schmidt, Dietmar A. Plattner und Ingo Krossing\*

Obwohl seit Jahrzehnten auf dem Gebiet der Polyphosphorchemie intensiv geforscht wird,<sup>[1]</sup> sind Kenntnisse über homoleptische Polyphosphorkationen immer noch auf die Ergebnisse von massenspektrometrischen<sup>[2]</sup> und quantenchemischen Untersuchungen<sup>[3]</sup> beschränkt. Im Allgemeinen sind die kationischen diamagnetischen Käfige mit ungerader Zahl an Phosphoratomen stabiler, wobei  $\text{P}_9^+$ , das aus zwei  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen  $\text{P}_5$ -Käfigen mit einem gemeinsamen Phosphoniumatom besteht, eine besondere Stabilität zukommt.<sup>[4]</sup> Dieser Käfig findet sich auch in einem der wenigen bekannten P-Kationen des Typs  $[\text{P}_5\text{R}_2]^+$  ( $\text{R} = \text{Cl}-\text{I}$ , Ph, DippN(Cl)NDipp (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl)).<sup>[5-8]</sup> Formal werden diese Gerüste durch die Insertion eines carbenanalogen  $\text{PR}_2^+$ -Fragments in eine P-P-Bindung von  $\text{P}_4$  gebildet (zur  $\text{P}_4$ -Aktivierung siehe Lit. [9,10]).

Stabile Carbene können, abhängig von ihrer elektronischen Struktur, mit  $\text{P}_4$  unter Bildung von  $\text{P}_1$ - bis  $\text{P}_{12}$ -Strukturen wechselwirken.<sup>[11]</sup> Vor kurzem wurden auch größere kationische  $\text{P}_7$ -Käfige synthetisiert,<sup>[5]</sup> jedoch gelang die Herstellung eines reinen  $\text{P}_n^+$ -Kations bisher nicht. Daher muss ein geeignetes Eielektronenoxidationsmittel gefunden werden, um  $\text{P}_4$  (Ionisationsenergie (IE) 9.34 eV)<sup>[12]</sup> zu oxidieren und  $\text{P}_n^+$ -Kationen zu erzeugen. Im Folgenden berichten wir über die Reaktion von  $\text{P}_4$  mit den Salzen  $[\text{NO}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**1**) (IE(NO) = 9.26 eV<sup>[14]</sup>) und  $[\text{NO}_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**2**) (IE( $\text{NO}_2$ ) = 9.59 eV<sup>[15]</sup>). Zumindest **2** sollte eine ausreichende Oxidationskraft besitzen, um  $\text{P}_4$  zu oxidieren. Das Salz **2** wurde aus  $\text{NO}_2[\text{BF}_4]$  und  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  in  $\text{SO}_2$

hergestellt (94 % Ausbeute), wobei unlösliches  $\text{Li}[\text{BF}_4]$  zurückblieb, und mittels Einkristallstrukturanalyse, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert (zu Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen).

Die Reaktionen von **1** und **2** mit  $\text{P}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen völlig unerwartet den gleichen Verlauf, und das unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte (zwischen  $3\text{P}_4:1\text{NO}_x^+$  und  $9\text{P}_4:1\text{NO}_x^+$ ): Über ein rotes Intermediat wird das gelbe Endprodukt  $[\text{P}_4\text{NO}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (**3**) erreicht (Schema 1).



**Schema 1.** Die Reaktionen von **1** und **2** mit  $\text{P}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Verbindung **3** kann durch Insertion des carbenanalogen  $\text{NO}^+$  in eine P-P-Bindung von  $\text{P}_4$  verstanden werden. Die Bildung eines E-N(O)-E-Fragments durch Insertion von  $\text{NO}^+$  in die E-E-Bindung von Hauptgruppenelementen ist bisher ohne Präzedenz.<sup>[16]</sup> Die Struktur des  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kations wurde durch Lösungs- und Festkörper-NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie aufgeklärt und ist darüber hinaus in Einklang mit quantenchemischen Rechnungen und der Massenbilanz der Reaktion.

Anfangs wurden die Umsetzungen bei 203 K durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des weißen Phosphors wurde die Reaktionsmischung auf 298 K erwärmt. Die zunächst farblose Reaktionsmischung wurde schlagartig bordeauxrot, bis eines der Edukte verbraucht war; danach wurde die Lösung leicht gelblich. Wird die gesamte Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, verschwindet die rote Färbung nach etwa 10 s. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des gelben Reaktionsprodukts **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung 1 a) zeigt zwei Triplets bei –232 und 360 ppm (Integration 1:1) mit einer  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von –160 Hz ( $\text{P}_5\text{X}_2^+$ -Verbindungen<sup>[8]</sup> weisen eine ähnliche Kopplung auf). Weitere Kopplungen konnten nicht beobachtet werden.

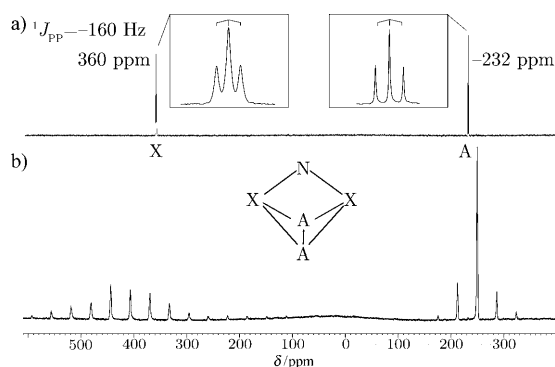
Sowohl das Kopplungsmuster als auch die chemischen Verschiebungen deuten auf einen  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Phosphorkäfig hin, bei dem eine  $\text{PX}_2$ -Phosphoniumeinheit des strukturell verwandten  $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$ -Kations durch ein Hetero-

[\*] Dipl.-Chem. T. Köchner, Dr. S. Riedel, Dipl.-Chem. A. J. Lehner, Dr. H. Scherer, Dr. I. Raabe, T. A. Engesser, Dipl.-Chem. F. W. Scholz, Dipl.-Chem. P. Eiden, Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum FMF  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 70104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6001  
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

Dipl.-Chem. U. Gellrich, Dipl.-Chem. R. A. Paz Schmidt, Prof. Dr. D. A. Plattner  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. M. Kaupp für die Bereitstellung von Rechenzeit, Prof. Dr. B. Breit für die Erlaubnis, sein React-IR-Gerät zu nutzen, Dr. C. Knapp für intensive Diskussionen sowie der DFG und dem FCI für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003031> zu finden.



**Abbildung 1.** a)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (161.99 MHz) von **3** (Spinsystem  $\text{A}_2\text{X}_2$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 285 K. b)  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3** mit einer Rotationsfrequenz von 6 kHz bei 298 K.

atom (N) ersetzt ist. Das Signal bei  $-232$  ppm ist demnach der distalen P-P-Kante ( $\text{P}_\text{A}$ ) zuzuordnen, und das verbreiterte Signal ( $\Delta\nu_{1/2} = 65$  Hz) bei 360 ppm gehört zu den Phosphor-Atomen ( $\text{P}_\text{X}$ ), die dem Stickstoff benachbart sind. Diese Nachbarschaft führt zu einer signifikanten Entschirmung sowie zu einer Verbreiterung des Triplets durch eine nicht-aufgelöste Kopplung zum Quadrupolkern  $^{14}\text{N}$ . Folglich kann das Singulett im Lösungs- $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum bei 173 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 270$  Hz) dem verbrückenden Stickstoffatom zugeordnet werden.

Die gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen sehr gut überein (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Zahlreiche Versuche, für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle zu

**Tabelle 1:** Gemessene und berechnete NMR-Parameter von  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ .

Kern	Lösung <sup>[a]</sup> $\delta$	Festkörper <sup>[d]</sup> $\delta_{\text{iso}}$	berechnet
$^{14}\text{N}$	175	—	220 <sup>[b]</sup>
$^{31}\text{P}$ (A)	$-232$	$-248$	$-232$ <sup>[b]</sup>
$^{31}\text{P}$ (X)	360	407	348 <sup>[b]</sup>
$^1J_{\text{PP}}$ /Hz	$-160$	$-160$	$-152$ <sup>[c]</sup>

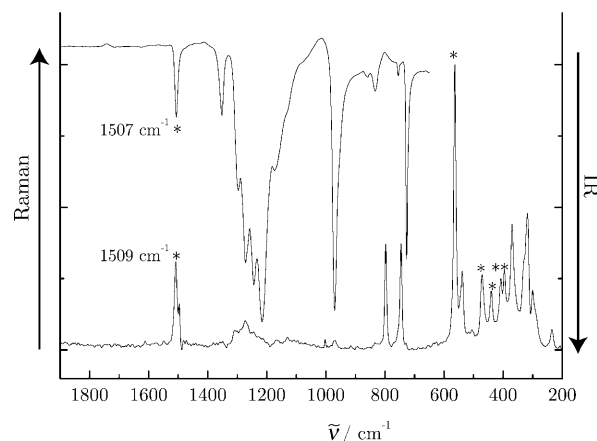
[a] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [b] CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Niveau auf  $\text{P}_4$  ( $\delta = -521$ ) referenziert;  $\text{NO}^+$  (Standard  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 20.2$  ppm. [c] B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau. [d] Rotationsfrequenz: 6 kHz. Die isotrope chemische Verschiebung wurde mit TOPSPIN 2.1<sup>[17]</sup> berechnet.

züchten, scheiterten. Wir konnten würfelförmige Produkte erhalten, die im polarisierten Licht keine Auslöschung zeigten. Alle Röntgenbeugungsexperimente zwischen 100 und 298 K lieferten aber weder Reflexe noch Pulverringe. Durch Schwingungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie ließ sich jedoch nachweisen, dass es sich bei der Verbindung nicht um weißen Phosphor handelte. Die Verbindung **3** konnte reproduzierbar im 1-g-Maßstab hergestellt werden.

Dass das Anion intakt ist, konnte durch Festkörper-NMR-Spektroskopie ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) nachgewiesen werden. Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum stimmt mit dem der Lösung überein, d. h. zwei Signale bei  $\delta_{\text{iso}} = -248$  und  $+407$  ppm (Abbildung 1b). Das Signal bei höherer Frequenz zeigt eine hohe Anisotropie ( $\delta_{11} = 500$ ,  $\delta_{22} = 463$ ,  $\delta_{33} = 258$ ), welche der

Nachbarschaft zu weiteren Heteroatomen Rechnung trägt. Bei Rotationsfrequenzen von 15 kHz ist bei dem niederfrequenten Signal die Triplettaufspaltung mit einer  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung von  $-160$  Hz zu erkennen. Daraus ist zu schließen, dass die kationische Struktur in Lösung mit der im Festkörper übereinstimmt.

Das Schwingungsspektrum von **3** (Abbildung 2 und Tabelle 2) zeigt neben Anionenbanden eine N=O-Streckschwingung bei 1507 (IR)/1509  $\text{cm}^{-1}$  (Raman), eine intensive



**Abbildung 2.** FT-ATR-IR- (ZnSe, Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ , 32 Scans) und FT-Raman-Spektrum (2048 Scans,  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung, 32 mW Laserleistung, 1064 nm) von **3**.  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Banden: \*. Alle anderen Banden können  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  zugeordnet werden.

**Tabelle 2:** Berechnete und gemessene Schwingungsmoden des  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kations.

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ] (%)	ber. <sup>[c]</sup>	ber. <sup>[d]</sup>	Zuordnung
1507 <sup>[a]</sup> (1496) <sup>[b]</sup>	1509 (31)	1545	1558/1517	$\text{A}_1 \nu_s(\text{NO})$
	563 (100)	555	538/540	$\text{A}_1 \delta_s(\text{P}_4\text{N})$
		558	547/531	$\text{B}_1 d_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NO})$
	470 (26)	466	435/426	$\text{A}_1 \delta_s(\text{P}_4\text{N})$
	441 (21)	436	420/415	$\text{B}_2 \nu_{\text{as}}(\text{PP})$
	408 (25)	405	387/384	$\text{B}_1 \rho(\text{PP})$
	397 (28)	392	379/374	$\text{A}_1 \delta(\text{PNP})$

[a] ZnSe-ATR-IR-Spektroskopie. [b]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in situ (REACT-IR Silicium). [c] CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau. [d] BP86/aug-cc-pVTZ-Niveau. Die kursiv gesetzten Zahlen wurden mit der anharmonischen Korrektur erhalten.

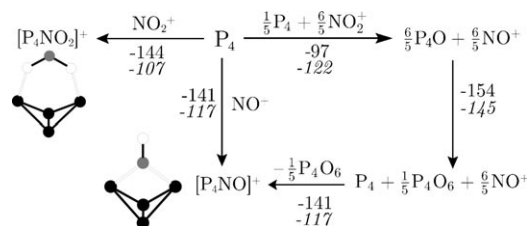
Phosphorkäfigschwingung bei  $563\text{ cm}^{-1}$  (Raman:  $\text{A}_1$ , teilweise überlagert von einer Anionenbande) sowie weitere Käfigschwingungen bei 471, 440, 408 und  $393\text{ cm}^{-1}$ . Diese Zuordnungen werden durch Vergleiche mit Spektren des Anions<sup>[18]</sup> und Berechnungen der (harmonischen) Schwingungsspektren des Kations in **3** bis zum CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau gestützt. Nach anharmonischen Korrekturen auf dem DFT-Niveau konnte die Übereinstimmung mit dem Experiment für die signifikante N=O-Streckschwingung noch verbessert werden (Tabelle 2).

Freies gasförmiges  $[\text{NO}]^+$  hat eine Schwingungsfrequenz von  $1903\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{NO}]^+$  in vielen Festkörperstrukturen eine von

ca.  $2300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[19,20]</sup> Die NO-Moden der Metallkomplexe mit terminalen Nitrosylliganden<sup>[21]</sup> erscheinen im Bereich von  $1664\text{--}1789\text{ cm}^{-1}$ ,  $\eta^2$ -verbrückendes NO absorbiert im Bereich von  $1445\text{--}1603\text{ cm}^{-1}$ . Matrixisoliertes PNO, die einzige Verbindung mit einer PNO-Einheit, zeigt eine Absorption bei  $1755\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[22]</sup> Die Bindungslängen der NO-Verbindungen variieren von  $106\text{ [NO]}^+$  über  $115\text{ [NO]}^{\cdot}$  bis zu  $123\text{ pm}$  (NO-Komplexe). Daher ist, unter Berücksichtigung der mittleren NO-Streckschwingungsfrequenz von  $1508\text{ cm}^{-1}$ , eine NO-Bindungslänge zwischen  $115$  und  $123\text{ pm}$  zu erwarten, die von leicht negativ geladenem NO herrührt. Die positive Ladung des Kations muss demnach an der  $\text{P}_4$ -Einheit lokalisiert sein. Diese Zuordnung ist auch in Einklang mit den Ergebnissen unserer Berechnungen (siehe Abbildung 4 und Tabelle 3).

Auch das aufgenommene ESI-Massenspektrum deutet auf die Zusammensetzung als monomeres  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  hin (siehe die Hintergrundinformationen): Bei  $m/z\ 153.8$  tritt das für  $[\text{P}_4\text{N}_1\text{O}_1]^+$  erwartete Signal auf. Dieses Fragment wird durch CID ( $40\text{ eV}$ , Laborsystem, Xe als Stoßgas) in zwei weitere Hauptbestandteile mit  $m/z\ 123.8\text{ [P}_4\text{]}^+$  und  $92.8\text{ [P}_3\text{]}^+$  zerlegt, die auf den erwarteten Verlust von NO bzw. PNO zurückzuführen sind.

Die Bildung von  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  aus  $\text{NO}^+$  und  $\text{P}_4$  ist ein exergoner Prozess (Abbildung 3). Ein Vergleich der Thermochemie ( $\Delta_R U$ ) der Bildung des Kations auf dem CCSD(T)/aug-

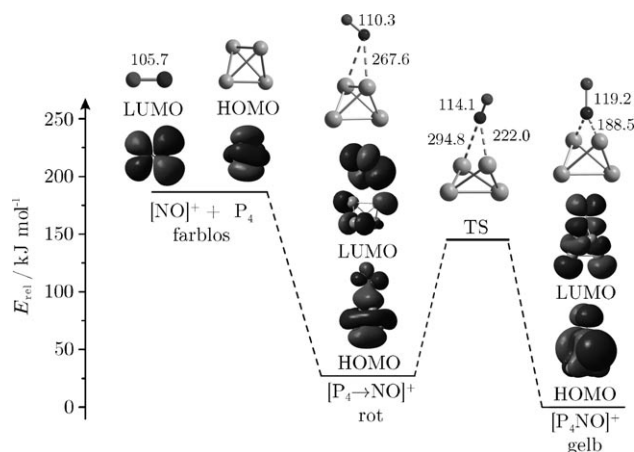


**Abbildung 3.** Thermochemie der Reaktionen des  $\text{NO}^+$ - und  $\text{NO}_2^+$ -Kationen mit  $\text{P}_4$  zu den Kationen  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  und  $[\text{P}_4\text{NO}_2]^+$ . Die freien Reaktionsenthalpien ( $\Delta_R G$ ) sind für  $T = 298\text{ K}$  angegeben, Lösungswerte (auf dem B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau) sind kursiv gesetzt (COSMO-Modell:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon_r = 8.93$ <sup>[23]</sup>).

cc-pVTZ- ( $-151\text{ kJ mol}^{-1}$ ) und dem B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau ( $-186\text{ kJ mol}^{-1}$ ) zeigt, dass das Hybrid-DFT-Niveau ausreichend für die Beschreibung der Thermochemie ist. Die Reaktion von  $\text{NO}_2^+$  mit  $\text{P}_4$  wurde mit folgendem Modell näher untersucht: Als erster Schritt der Reaktion wurde die Bildung instabiler Phosphoroxide, wie  $\text{P}_4\text{O}$ , unter Reduktion von  $\text{NO}_2^+$  zu  $\text{NO}^+$  angenommen (Abbildung 3). Dieser Vorschlag wird durch In-situ-IR-Beobachtungen gestützt, welche eine intermediäre Bildung von  $\text{NO}^+$  in den Reaktionen ausgehend von  $\text{NO}_2^+$  zeigen. Im weiteren Reaktionsverlauf disproportioniert  $\text{P}_4\text{O}$  und bildet z.B. weniger lösliches  $\text{P}_4\text{O}_6$  (oder andere höhere Oxide) und  $\text{P}_4$ , was sich mit der beobachteten Bildung unlöslicher Rückstände während der Reaktion deckt. Diese energetisch bevorzugte Disproportionierung ist eine mögliche Erklärung für die Beobachtung, dass nur das Kation  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  und nicht auch das ebenfalls

mögliche, allerdings weniger günstige Kation  $[\text{P}_4\text{NO}_2]^+$  gebildet wird.

Der Reaktionsverlauf, der zur Bildung von  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  führt, lässt sich durch In-situ-IR-Spektroskopie (REACT-IR) verfolgen. Zunächst erscheint nur die Bande von gelöstem freiem  $\text{NO}^+$  bei  $2242\text{ cm}^{-1}$ , dann folgt eine schwache intermediäre Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , und schließlich zeigt sich die NO-Bande des Produkts  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  bei  $1496\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Verlauf lässt sich durch die Verlängerung des NO-Abstands während der Reaktion erklären (Abbildung 4). Die auftre-

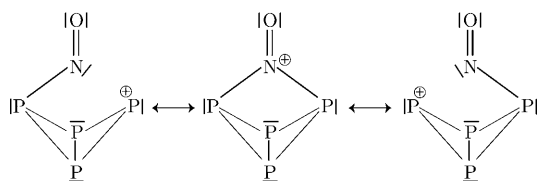


**Abbildung 4.** Reaktionspfad (SCF-Energien) der Bildung von  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  (B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau). Die Abstände sind in pm angegeben.

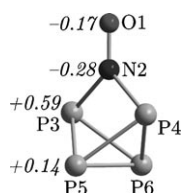
tenden Farben stimmen mit den berechneten UV/Vis-Spektren ((RI)-CC2/def2-TZVPP-Niveau, siehe Hintergrundinformationen) überein. Die größten Beiträge zur Farbigkeit sind in elektronischen Anregungen aus den  $\text{P}_4$ -Orbitalen in eines der  $\pi^*$ -Orbitale der NO-Bindung zu suchen (Abbildung 4).

Die rote Farbe, die bei Raumtemperatur für einige Sekunden sichtbar ist, weist auf ein Intermediat hin, das allerdings NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Dieses rote Intermediat wird einem  $\text{C}_s$ -symmetrischen  $[\text{P}_4 \rightarrow \text{NO}]^+$ -Addukt zugeordnet, das ca.  $27\text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher als das Kation  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$  ist (Abbildung 4). Möglicherweise ist dieser Reaktionsverlauf ein orbitalkontrollierter Vorgang: Das  $\pi^*$ -LUMO von  $\text{NO}^+$  hat den größten Koeffizienten am Stickstoff und wechselwirkt mit dem HOMO von  $\text{P}_4$  unter Bildung des roten Intermediats. Dabei entsteht das  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kation über einen  $\text{C}_s$ -symmetrischen Übergangszustand (Abbildung 4). Ein ähnlicher Verlauf wurde in einer theoretischen Studie zur Insertion des Silylens  $\text{SiH}_2$  in eine Kante von  $\text{P}_4$  beschrieben.<sup>[24]</sup>

Die Bindungsverhältnisse im  $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kation können einfach durch Lewis-Resonanzformeln erklärt werden (Abbildung 5). Diese zeigen, dass hauptsächlich die Phosphoratome P3 und P4 die positive Ladung tragen. Dies wird durch die NPA-Ladungen und die NBO-Analyse gestützt (Schema 2 und Tabelle 3), wobei die größte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung die negative Hyperkonjugation aus dem freien Sauerstoffelektronenpaar in das  $\sigma^*$ -Orbital der N-P-Bindung ist. Dadurch wird diese Bindung verlängert. Die



**Abbildung 5.** Lewis-Resonanzformeln von  $[P_4NO]^+$ . Die beiden äußeren tragen am meisten zur tatsächlichen elektronischen Struktur bei.



**Schema 2.** Berechnete Struktur von  $[P_4NO]^+$  mit den NPA-Ladungen kursiv (siehe auch Tabelle 3). Die Winkel (3-2-4) und (2-3-5) betragen 104.1 bzw. 81.6°.

Ladungsverteilung ist in gewisser Weise mit der in Metall- $(\eta^2\text{-NO})$ -Komplexen<sup>[21]</sup> vergleichbar, wie die berechnete übereinstimmende N-O-Bindungslänge und die beobachtete N-O-Streckschwingungsfrequenz zeigen. Ebenso sind in den NMR-Spektren die Signale der positiv polarisierten Phosphoratome zu höheren Frequenzen verschoben.

Die Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten (BKP) der P-P-Bindungen in  $[P_4NO]^+$  (3,–1) ist etwas größer als die in  $P_4$  (0.61 e $\text{\AA}^{-3}$ ) (siehe Hintergrundinformationen).

**Tabelle 3:** Berechnete Struktur und Bindungsparameter von  $[P_4NO]^+$  (siehe auch Schema 2).

Atome	$d$ [pm] <sup>[a]</sup>	$\rho(r)$ (3,–1) [e $\text{\AA}^{-3}$ ] <sup>[b]</sup>	$\varepsilon$ (–3,1) <sup>[b]</sup>	WBI <sup>[b,c]</sup>
(1-2)	119.3	3.58	0.05	1.70
(2-3)	183.1	0.88	0.20	0.74
(3-5)	224.4	0.67	0.40	0.90
(5-6)	219.3	0.67	0.02	1.04

[a] (FULL)-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau.  
[c] Wiberg-Bindungsindex.

[b] BP86/aug-cc-pVTZ-Niveau.

Am bindungskritischen Punkt der N-O-Bindung ist die Elektronendichte in  $[P_4NO]^+$  ca. 1.4 e $\text{\AA}^{-3}$  kleiner als in  $NO^+$  (4.99 e $\text{\AA}^{-3}$ ). Vergleicht man die Elektronendichte auf dem P-N-BKP in  $[P_4NO]^+$  mit der auf dem BKP von  $H_2P-NH_2$  (1.08 e $\text{\AA}^{-3}$ ), so spricht dies für die vorgeschlagene Lewis-Resonanzformulierung in Abbildung 5.

Die MS-Untersuchungen legen nahe, dass  $[P_4NO]^+$  als Quelle für Phosphorkationen dienen könnte. Um dies zu untersuchen, wurde  $[P_4NO]^+$  mit dem  $\sigma$ -Donor  $P(C_6H_5)_3$  umgesetzt. Wird  $P(C_6H_5)_3$  zu einer Lösung von **3** in  $CD_2Cl_2$  gegeben, bildet sich spontan und ausschließlich das literaturbekannte<sup>[26]</sup> Triphospheniumion  $[P(P(C_6H_5)_3)_2]^+$  (Spektren sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt).  $[P_4NO]^+$  fungiert somit als reine „P<sup>+</sup>“-Quelle, wobei Neutralverbindungen wie PNO,<sup>[22,27,28]</sup> das auch im Massenspektrum gefunden wurde, gebildet werden. Diese Ergebnisse zeigen die vielversprechende Anwendbarkeit von  $[P_4NO]^+$  zu Synthesezwecken auf und lassen auf andere interessante Phosphorkationen hoffen.

Abschließend sei bemerkt, dass die Herstellung der reinen homopolyatomaren Phosphorkationen als eine der großen Herausforderungen bestehen bleibt.  $NO^+$ - und  $NO_2^+$ -Salze sind, unabhängig von der Stöchiometrie, nicht in der Lage,  $P_4$  unter Bildung von  $P_n^+$  zu oxidieren, obwohl zumindest  $NO_2^+$  dafür genügend Oxidationskraft besitzt. Stattdessen wurde das neuartige Kation  $[P_4NO]^+$  durch eine E-N(O)-E-Insertion von  $NO^+$  in eine Bindung zwischen Hauptgruppenelementatomen gebildet. Die positive Ladung in  $[P_4NO]^+$  ist größtenteils über die Phosphoratome delokalisiert. Damit ist ein großer Schritt in Richtung der leichteren Gruppe-15-Kationen gemacht und außerdem ein interessantes Edukt für weitere Umsetzungen hergestellt worden. Darüber hinaus haben wir mit  $NO_2[Al(OC(CF_3)_3)_4]$  ein einfach zu synthetisierendes Oxidationsmittel für vielfältige Anwendungen vorgestellt.

## Experimentelles

Präparative Synthese von **3**: 250 mg (0.25 mmol)  $NO[Al(OC(CF_3)_3)_4]$  und 31 mg (0.25 mmol) frisch sublimiertes  $P_4$  wurden in ein zweiseitenklages Schlenk-Gefäß mit einer G4-Fritte eingewogen. Bei –196 °C wurden 15 mL  $CH_2Cl_2$  (gelagert über  $CaH_2$ ) auf die Edukte kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde unter kräftigem Schütteln oder Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung zeigte bis zur Beendigung der Reaktion eine bordeauxrote Farbe. Sobald die Reaktionsmischung leicht gelblich wurde, wurde auf –10 °C abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt. Das Produkt war von gelblicher Farbe und konnte in 91 % Ausbeute isoliert werden. Es ist feuchtigkeits-, licht- und luftempfindlich, konnte aber bei 2 °C mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

Eingegangen am 19. Mai 2010,  
veränderte Fassung am 4. August 2010  
Online veröffentlicht am 23. September 2010

**Stichwörter:** Computerchemie · Hauptgruppenchemie · Kationen · Nitrosonium-Insertion · Phosphoraktivierung

- [1] a) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1273; b) N. Korber, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 124&125, 339; c) N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1107; d) N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155; e) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7200; f) F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945; g) A. Pfizner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 699; h) A. Pfizner, M. F. Braeu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4228; i) A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 199; j) M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7616; k) N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2364; l) N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6196; m) Y.-y. Carpenter, C. A. Dyker, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15732; n) C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 28; o) C. A. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. D. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4277; p) C. A. Dyker, S. D. Riegel, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7464; q) S. D. Riegel, N.



- Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Chem. Commun.* **2007**, 4668; r) J. J. Weigand, N. Burford, R. J. Davidson, T. S. Cameron, P. Seelheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943; s) J. J. Weigand, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6733; t) J. J. Weigand, N. Burford, D. Mahnke, A. Decken, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7689.
- [2] a) Z. Y. Liu, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Z. Phys. D* **1996**, *38*, 171; b) R. Huang, H. Li, Z. Lin, S. Yang, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1418; c) A. V. Bulgakov, O. F. Bobrenok, V. I. Kosyakov, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 19; d) R. Huang, H. Li, Z. Lin, S. Yang, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 167; e) A. V. Bulgakov, O. F. Bobrenok, V. I. Kosyakov, I. Ozerov, W. Marine, M. Heden, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, *Phys. Solid State* **2002**, *44*, 617; f) A. V. Bulgakov, O. F. Bobrenok, I. Ozerov, W. Marine, S. Giorgio, A. Lassesson, E. E. B. Campbell, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1369; g) R. Huang, Z. Liu, P. Zhang, Y. Zhu, F. Lin, J. Zhao, L. Zheng, *Jiegou Huaxue* **1993**, *12*, 180; h) R.-B. Huang et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *151*, 55; i) T. P. Martin, *Z. Phys. D* **1986**, *3*, 211.
- [3] a) R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260; b) P. Ballone, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4941; c) M. D. Chen, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *THEOCHEM* **2000**, *499*, 195; d) M. D. Chen, R. B. Huang, L. S. Zheng, Q. E. Zhang, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 22; e) M. D. Chen, J. T. Li, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 439; f) J. N. Feng, M. Cui, X. R. Huang, P. Otto, F. L. Gu, *THEOCHEM* **1998**, *425*, 201; g) E. Fluck, C. M. E. Pavlidou, R. Janoschek, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1979**, *6*, 469; h) L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *THEOCHEM* **2004**, *677*, 59; i) M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703; j) P. C. Hiberty, F. Volatron, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 129; k) R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6710; l) R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7564; m) D. Wang, C. Xiao, W. Xu, *THEOCHEM* **2006**, *759*, 225.
- [4] T. Xue, J. Luo, S. Shen, F. Li, J. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 26.
- [5] J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 295.
- [6] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210.
- [7] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406.
- [8] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- [9] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178.
- [10] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236.
- [11] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530.
- [12] J. Drowart, J. Smets, J. C. Reynaert, P. Coppens, *Adv. Mass Spectrom.* **1978**, *7A*, 647.
- [13] A. Decken, H. D. B. Jenkins, G. B. Nikiforov, J. Passmore, *Dalton Trans.* **2004**, 2496.
- [14] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119.
- [15] K. S. Haber, J. W. Zwanziger, F. X. Campos, R. T. Wiedmann, E. R. Grant, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 58.
- [16] NO<sup>+</sup> inseriert in C-C-Bindungen, jedoch nicht unter Bildung eines C-N(O)-C-Fragments, sondern unter Bildung eines C-N-O-C-Fragments, siehe z. B. K. Mizuno, N. Ichinose, T. Tamai, Y. Otsuji, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4669. Häufiger sind NO<sup>+</sup>-Insertionen in die C-M-Bindungen von Übergangsmetallkomplexen, siehe z. B. P. Legzdins, B. Wassnik, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 317; A. Goldhaber, K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, M. Wolfgruber, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 516. Darüber hinaus wurde auch über eine seltenere NO<sup>+</sup>-Insertion in M-H-Bindungen berichtet, siehe R. Melenkivitz, J. S. Southern, G. L. Hillhouse, T. E. Concolino, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12068.
- [17] BrukerBiospin, *Topspin*, v. 2.1, Rheinstetten, **2007**.
- [18] I. Raabe, K. Wagner, K. Gutsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966.
- [19] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
- [20] J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 623.
- [21] B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth, *Compr. Coord. Chem.* **1987**, *2*, 100.
- [22] R. Ahlrichs, S. Schnuck, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 421.
- [23] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83. Aufl., CRC, Boca Raton, **2002**.
- [24] R. Damrauer, S. E. Pusede, *Organometallics* **2009**, *28*, 1289.
- [25] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [26] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226.
- [27] D. J. Grant, D. A. Dixon, A. E. Kemeny, J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164305.
- [28] T. Okabayashi, E. Yamazaki, M. Tanimoto, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3012.