

P≡P, ein Laborreagens?

Christopher A. Russell

Diphosphor · Phosphor · Photochemie · Pnikogene

Warum Phosphor als P₄ und Stickstoff als N₂ vorkommt, ist eine beliebte Prüfungsfrage in den unteren Semestern. Eine Routineantwort verweist auf die starken Mehrfach- und schwachen Einfachbindungen bei Elementen der zweiten Periode – und auf die umgekehrte Situation bei den schwereren Homologen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Typische Bindungsstärken von homonuklearen Einfach- und Dreifachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 15.^[1]

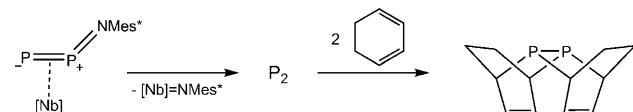
Stickstoff	[kJ mol ⁻¹]	Phosphor	[kJ mol ⁻¹]
E(N≡N)	946	E(P≡P)	490
E(N–N)	159	E(P–P)	200
Verhältnis	5.95	Verhältnis	2.45

Dennoch ist seit langem bekannt, dass Phosphor unter geeigneten Bedingungen als zweikernige Spezies vorliegen kann. Es wurde gezeigt, dass ein Gleichgewicht zwischen P₂ und P₄ existiert, wenn auch erst unter extremen Bedingungen, etwa bei Temperaturen über 800 °C und niedrigen Drücken. Bei Atmosphärendruck erreicht die Dissoziation von P₄ zu 2P₂ ca. 50% bei 1800 °C. Damit ist diese Chemie in erster Linie für Astronomen, Plasmachemiker und Anwender von Matrixisolationstechniken von Interesse. Erzählt man in der Grundvorlesung von dieser faszinierenden Chemie, erntet man Schulterzucken und muss zu der Einsicht gelangen, dass die Anwendung von P₂ als Reagens mit den verfügbaren experimentellen Methoden ein Traum bleiben dürfte. Aber ist das wirklich so? Zwei kürzlich erschienene Studien aus der Arbeitsgruppe von Cummins werfen ein interessantes Licht auf diese Vorstellungen und zeigen Möglichkeiten für die Routineanwendung von P₂ als Laborreagens auf.

In der ersten Studie, erschienen 2006,^[2] wurde eine P₂NR-Einheit an einem mit sperrigen Amidogruppen versehenen Niobzentrum aufgebaut. Das Erwärmen dieser Spezies in Cyclohexadien führte zur Bildung einer stabilen Nb^V-Imidospezies sowie von P₂, das als Dienophil reagierte und in einer doppelten Diels-Alder-Reaktion durch das Cyclohexadien abgefangen wurde. Als letztendliches Produkt dieser Reaktion entstand ein interessantes käfigartiges Diphosphan. Wichtig ist, dass der gesamte Prozess nicht bei Temperaturen über 65 °C ausgeführt wird, was zu dem Schluss führt, dass P₂

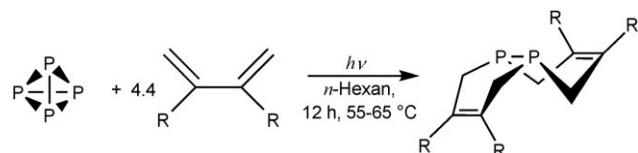
auch ohne die Anwendung extremer Bedingungen zugänglich sein könnte. Bei aller Bedeutung dieses Resultats enthält das Syntheseprotokoll jedoch Schritte, die eine beträchtliche Hürde für die meisten Synthesechemiker darstellen und eine breite Anwendung dieser Methode als gangbare Route zu P₂ verhindern dürften.

Um eine alternative Route zu diesen Produkten zu finden, griffen Tofan und Cummins auf lange zurückliegende Arbeiten von G. von Rathenau^[4] zurück. Von Rathenau berichtete, dass die Raumtemperaturphotolyse von P₄ mit einer Quecksilberlampe roten Phosphor ergibt und schlug außerdem vor, dass diese Umwandlung über P₂ als Zwischenstufe verläuft. Es ist erstaunlich, dass diese bereits 1937 erschienene Arbeit bis zur Cummins-Studie nur ganze dreimal zitiert wurde. Beim Versuch, das gleiche Produkt zu erzeugen, wie es in Schema 1 mit Cyclohexadien als Enophil gezeigt ist, erwies



Schema 1. [Nb] = Nb[N(Np)Ar]₃, Np = Neopentyl, Ar = 3,5-C₆H₃Me₂, Mes* = 2,4,6-C₆H₂(tBu)₃.

sich das gefundene Produkt als photoreaktiv und wurde nur in Spuren erhalten. Dagegen wurde durch Verwendung von 1,3-Dimethylbutadien tatsächlich das erwartete Cycloaddukt in moderaten Ausbeuten gewonnen. Ein ähnliches Produkt wird auch mit Butadien selbst erhalten, wenn auch in sehr niedrigen Ausbeuten (Schema 2).



Schema 2. R = H, Me.

Es bleibt abzuwarten, ob dieser schematisch einfache Zugang zu P₂ allgemein anwendbar sein wird, sind doch die Bedingungen des Experiments – Verwendung eines photochemischen Reaktors mit sechzehn 253.7-nm-Lampen und Durchführung sämtlicher Schritte in der Inertgasatmosphäre einer Handschuhbox – ziemlich spezialisiert. Darüber hinaus schließen die für die Bildung von P₂ erforderlichen Bedin-

[*] Prof. C. A. Russell
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-929-0509

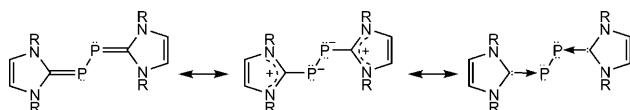
gungen einige attraktive Reaktionspartner aus. Diesbezüglich wäre es faszinierend, die Lebensdauer des photochemisch erzeugten P_2 zu kennen und zu sehen, ob es für Folgereaktionen stabilisiert werden kann. Ungeachtet dieser Einwände zeigt die Cummins-Studie aber klar auf, dass P_2 im Labor unter relativ milden Bedingungen zugänglich ist und dass seine Lebensdauer ausreichen dürfte, um es als Reagens einzusetzen.

Zusätzlich zu der oben beschriebenen Studie zur Bildung von freiem P_2 muss auf andere kürzlich erschienene Beispiele hingewiesen werden, in denen P_2 -Einheiten erzeugt und stabilisiert wurden. Die älteste und verbreitetste Methode zur Stabilisierung ist die Koordination an Übergangsmetalle. Es ist nicht der Sinn dieses Highlights, die Bandbreite an Reaktionen zu dokumentieren, in denen P_2 in Komplexen mit Übergangselementen beobachtet wurde. Vor dem Hintergrund aber, dass etliche dieser Reaktionen Übergangsmetallsubstrate, weißen Phosphor und Photochemie nutzten, wäre es mit Blick auf die oben beschriebene Studie faszinierend zu erfahren, ob diese Arbeiten bezüglich der Bildung von freiem P_2 als Schlüsselintermediat neu interpretiert werden können. In diesem Zusammenhang ist auch eine etwas andere Methode zur Stabilisierung der P_2 -Einheit bemerkenswert, bei der P_2 durch Singulett-Carbene abgefangen wird. Robinson und Mitarbeiter berichteten,^[5] dass die Reduktion eines NHC- PCl_3 -Addukts mit Kaliumgraphit das Produkt $[(NHC)PP(NHC)]$ ergibt. Für dieses Molekül können mehrere kanonische Formen gezeichnet werden (Schema 3), und eine Analyse der experimentellen Daten im Ver-

dukte als Bisphosphiniden impliziert eine elektronenreiche P_2 -Einheit, die leicht oxidierbar sein sollte – und dies ist auch tatsächlich der Fall.^[7] Die sehr verschiedenen chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren von $P_2(NHC)_2$ ($\delta = -52.4$ ppm) und $P_2(CAAC)_2$ (+59.4 ppm) weisen außerdem darauf hin, dass das P_2 -Fragment der NHC-ligierten Spezies elektronenreicher ist als in der CAAC-ligierten Verbindung. Elektrochemische Studien identifizierten das korrekte Oxidationsmittel, und während die elektronenärmere Verbindung nur einfach oxidiert wird (unter Bildung eines Radikalkations), ist die elektronenreichere Spezies sowohl einfach als auch doppelt oxidierbar, wobei im letzteren Fall ein Carben-stabilisiertes P_2 -Dikation entsteht. In Anbetracht dessen, dass wir dieses Highlight mit einem Vergleich zwischen Phosphor und Stickstoff eingeleitet haben, ist es interessant festzustellen, dass über eine ähnliche Chemie von Carben-stabilisiertem PN und seinem Radikalkation vor kurzem berichtet wurde.^[8]

Zusammenfassend haben diese Entwicklungen gezeigt, dass die Chemie des Diphosphors nicht nur Experimentatoren mit Zugang zu Hochenergietechniken vorbehalten ist. Die wahre Bandbreite der Technik, vor allem was die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Möglichkeit zur Stabilisierung der reaktiven Einheit für Anwendungen in Folgereaktionen angeht, wird zweifelsohne in der nahen Zukunft erforscht werden.

Eingegangen am 5. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 15. November 2010



Schema 3. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

bund mit Computerstudien spricht für die Formulierung als ein Bisphosphiniden mit zwei durch eine Einfachbindung verbundenen P-Zentren, von denen jedes zwei freie Elektronenpaare aufweist und von einer NHC-Gruppe koordiniert wird (Schema 3; rechts).

Ein ähnliches Produkt wurde von Bertrand et al. bei der direkten Reaktion eines cyclischen Alkylaminocarbens (CAAC) mit P_4 beobachtet.^[6] Die Formulierung dieser Pro-

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997.
- [2] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276.
- [3] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7516.
- [4] G. von Rathenau, *Physica* **1937**, 4, 503.
- [5] 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.
- [6] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530.
- [7] O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 369.
- [8] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5930; b) L. Weber, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5829.