

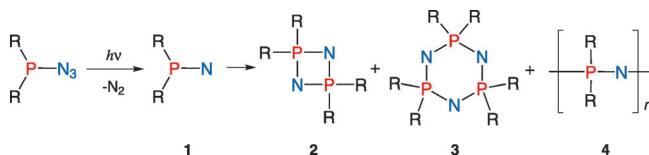
# Stabilisierte暂的な R<sub>2</sub>PN-Spezies\*\*

Axel Schulz\* und Alexander Villinger

Bindungstheorie · Nitrene · Phosphazene ·

Reaktive Zwischenstufen · Stabilisierung

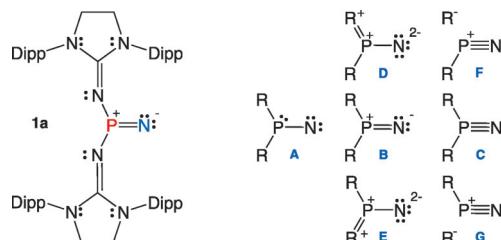
**T**ransiente Spezies spielen bei chemischen Reaktionen eine zentrale Rolle. Deshalb ist das Studium solcher Verbindungen von entscheidender Bedeutung, wenn es darum geht, chemische Reaktionen zu beeinflussen, z.B. hinsichtlich von Selektivitäten, Ausbeuten oder Reaktionsbedingungen. Die Aufklärung der elektronischen Situation, zusammen mit dem Maßschneidern der Reaktivität solcher Intermediate durch (partielle) Stabilisierung, ermöglicht die gezielte Steuerung chemischer Reaktionen, bei denen transiente Spezies als Schlüsselintermediate auftreten. Die Stabilisierung kann durch geeignete Substitution erreicht werden, die z.B. zu einer Delokalisation von Ladungen oder aber zu einer kinetischen Stabilisierung führt, wenn sehr große, sperrige Reste eingesetzt werden. Im Bereich der Phosphor-Stickstoff-Chemie gelang in den letzten 20 Jahren die Isolierung einer Reihe hochreaktiver PN-Spezies durch gezielte Stabilisierung.<sup>[1]</sup> Ausgehend von einem Beitrag der Arbeitsgruppe Bertrand<sup>[2a]</sup> über die Isolierung eines langgesuchten Nitridophosphans(V) (von Bertrand et al. als stabilisiertes Phosphonitren (**1**) bezeichnet), des Monomers der Oligo-/Polyphosph(V)-azene (Schema 1), möchten wir in diesem Highlight die Stabilisierung von transienten R<sub>2</sub>PN- und R<sub>2</sub>NP-Spezies diskutieren.



**Schema 1.** Synthese von Oligo-/Polyphosph(V)-azenen über Azidzersetzung.

Bereits zu Beginn der 1980er Jahre<sup>[2b,c]</sup> beschäftigten sich die Arbeitsgruppen von Bertrand und Majoral mit der Zersetzung von Azidophosphanen (R<sub>2</sub>P-N<sub>3</sub>) unter UV-Bestrahlung und postulierten das vorübergehende Auftreten eines hochreaktiven Phosphonitrens (Spezies **1** in Schema 1, Le-

wis-Darstellung **A** in Schema 2) auf der Basis von gezielt eingesetzten Abfangreaktionen (z.B. mit MeOH, Me<sub>2</sub>NH, Me<sub>3</sub>SiCl) oder der isolierten Dimere (Spezies **2** in Schema 1).



**Schema 2.** Links: Das erste isolierte Nitridophosphan(V) (Dipp=2,6-Diisopropylphenyl). Rechts: Lewis-Darstellungen von **1**: 1) mit P<sup>III</sup>-Atom: **A** (Singulett-)Phosphonitren; 2) mit P<sup>V</sup>-Atom: **B** Iso-phosph(V)-azene; **C, F, G**: Nitridophosphan(V).

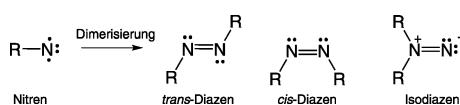
Durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Bis(imidazolidin-2-iminato)-Restes (Schema 2, links) gelang es nun, dieses lang vermutete Intermediat zu isolieren und vollständig zu charakterisieren, da es sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei Raumtemperatur stabil ist. In einem eleganten Reaktionszyklus konnten die Autoren zeigen, dass **1a** immer noch über eine ausreichende Reaktivität verfügt, um als Stickstoffatom-Transferreagens zu fungieren. So reagiert **1a** mit Isopropylisonitril zum Carbodiimid, R<sub>2</sub>P-NCiPr, das wiederum mit Isopropyltrifluormethansulfonat als iPr<sub>2</sub>N(C(=O)S(=O)(F)<sub>2</sub>) abgetrennt werden kann. Abgesehen vom planaren P-Atom ist das wohl interessanteste Strukturmerkmal von **1a** der äußerst kleine P-N-Abstand von 1.457(8) Å, der im Bereich einer P-N-Dreifachbindung liegt und sogar noch kleiner ist als in Mes\*-N≡P<sup>+</sup> (Mes\*=2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) mit 1.475(8) Å<sup>[1a]</sup> (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}$ : P-N 1.82, P=N 1.62, P≡N 1.44 Å).<sup>[1b,c]</sup> Rechnungen zeigen sehr stark polarisierte P-N-Bindungen ( $q(P)=1.92$ ,  $q(N_{\text{terminal}})=-1.22e$ ) mit In-Plane- und Out-of-Plane-Delokalisation der freien Elektronenpaare an den N-Atomen (Schema 2, rechts).<sup>[1a]</sup> Die komplizierte Bindungssituation im π-Bindungsbereich der NP(N)N-Einheit lässt sich in einer guten Näherung auch als Y-aromatisch beschreiben, entsprechend einer Resonanz zwischen den Lewis-Formeln **B**↔**D**↔**E** (Schema 2).<sup>[3]</sup> Die einer Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Analyse zufolge energetisch günstigste Lewis-Formel für **1a** ist in Schema 2 (links) gezeigt. Damit ist in Einklang, dass beim Abspalten des molekularen Stickstoffs unter UV-Bestrahlung sofort die Oxidation des Phosphoratoms (P<sup>III</sup>→P<sup>V</sup>) erfolgt, der sein freies Elektronenpaar fast vollständig auf

[\*] Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger  
Institut für Chemie Universität Rostock und  
Leibniz Institut für Katalyse Rostock  
A.-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Universität Rostock und dem Leibniz  
Institut für Katalyse unterstützt.

das terminale Stickstoffatom überträgt. Dies bedeutet, dass die Lewis-Formel **A** mit einem P<sup>III</sup>-Atom (Elektronensextett am N-Atom) das geringste Gewicht von allen betrachteten Lewis-Formeln haben sollte.

Für durchaus diskussionswürdig halten wir die Namensgebung Phosphinonitren für Spezies **1a**, die unserer Ansicht nach weder der Bindungssituation noch der Folgechemie gerecht wird. Wir wollen die Diskussion ganz im Sinne Shakespeares: „*What's in a name? that which we call a rose—By any other name would smell as sweet.*“ führen. In der Literatur findet man folgende Namen für **1**: Nitrido-λ<sup>5</sup>-phosphan(V), σ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup>-Nitridophosphoran, Nitrilo-λ<sup>5</sup>-phosphan, Iso-phosph(V)-aznen oder Phosph(V)-azin. Die Bezeichnung Phosphinonitren erfolgte in formaler Analogie zu den stabilisierten Carbenen.<sup>[4]</sup> Als Nitrene bezeichnet man neutrale, elektronenarme molekulare Spezies mit einem einwertigen Stickstoffatom, das von einem Elektronensextett umgeben ist (Schema 3). (Demgegenüber verfügen Carbene über ein



Schema 3. Dimerisierung von Nitren zu Diazen (auch Diimin).

zweiwertiges C-Atom und keine lokale  $C_{\infty v}$ -Symmetrie wie am N-Atom). Ohne Abfangreagentien dimerisiert das nackte Nitren R-N unter Bildung des Diazens (Schema 3). Im Unterschied zum Nitren R-N (und auch zu den stabilisierten Carbenen) dimerisiert Spezies **1a** nicht unter Bildung eines Diazens, noch ist das einfach koordinierte N-Atom in Spezies **1a** mit einer Ladung von  $-1.22e$  elektronenarm im σ- oder im π-Bindungsbereich, wie auch die NBO- und Molekülorbital(MO)-Analysen belegen. Es ist also weniger der Nitrencharakter als vielmehr die hohe Polarität der P-N-Bindung, die die hohe Reaktivität erzeugt und letztlich für die schnelle Oligomerisierung verantwortlich ist (Schema 1) – es sei denn, große, sterisch anspruchsvolle Reste schützen die stark polarisierte P-N-Bindung, besonders das stark negativ geladene, ansonsten ungeschützte N-Atom, wie in Spezies **1a**.<sup>[5]</sup> Sowohl die strukturellen (planares P-Atom, P-N-Dreifachbindungs-länge) und bindungstheoretischen Aspekte (stark negativiertes N-, positiviertes P<sup>V</sup>-Atom) als auch die experimentellen Befunde (keine NN-Dimerisierung, sondern [2+2]-Cycloaddition oder Oligo-/Polymerisation, keine Addition an Monoolefine oder konjugierte Diene) zeigen, dass das λ<sup>5</sup>-Phosphinonitren besser als monomeres σ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup>-Nitridophosphoran(V) oder Isophosph(V)-aznen aufzufassen ist.<sup>[1d]</sup>

Dies ist in Einklang mit früheren Untersuchungen von transientem NiPr<sub>2</sub>-substituiertem λ<sup>5</sup>-Nitridophosphoran(V) ( $iPr_2N$ )<sub>2</sub>PN, das in einer [2+2]-Cycloaddition zum entsprechenden Cyclodiphosph(V)-aznen reagiert, das als erstes Phosphazendimer isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[2d]</sup> Die Tatsache, dass hierbei kein Trimer **3** oder oligomere Spezies **4** zu beobachten waren, lässt auf eine kinetische Stabilisierung durch die sterisch anspruchsvollen NiPr<sub>2</sub>-Reste schließen. Wie Wehmschulte et al. zeigten, reichen bereits kleine Änderungen des sterischen Anspruches

aus, um das Dimer bezüglich des Trimers zu destabilisieren.<sup>[6]</sup> So wurde durch oxidative Eliminierung von Stickstoff aus den entsprechenden Terphenyl-substituierten Diazidophosphanen TerP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Terphenyl = Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> oder 2,6(4-tBuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) entweder das dimere Bis(azido)cyclodiphosph(V)-aznen, [NP(N<sub>3</sub>)(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**2**) oder das trimere *trans*-Tris(azido)cyclotriphosph(V)-aznen, [NP(N<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6(4-tBuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**3**) im Sinne einer intramolekularen Staudinger-Reaktion gebildet. Das Auftreten eines Nitridophosphans(V) wurde auch bei der Reaktion von R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>PCl (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Ph oder R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=Cl) mit Me<sub>3</sub>Si-NSN-SiMe<sub>3</sub> diskutiert, die in Gegenwart einer Lewis-Säure wie GaCl<sub>3</sub> ebenfalls zu einem Cyclodiphosph(V)-aznen **2**, stabilisiert als GaCl<sub>3</sub>-Addukt, führt.<sup>[7]</sup> In Anbetracht des geringen sterischen Anspruches der Reste R kann hierbei die kinetische Stabilisierung durch die Adduktbildung mit GaCl<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub> als Grund für das Auftreten eines Dimers anstatt der oligomeren Spezies angesehen werden. Ebenso lässt sich die Polymerisation von Phosphoranimin-Salzen [R<sub>2</sub>P=NSi-Me<sub>3</sub>][X] (R = Aryl, Alkyl, Halogen, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; X = Br, OTf), die als Schlüsselintermediate bei der thermischen kationischen Kondensations-Polymerisation von Phosphoranimin-Monomeren angesehen werden, durch Adduktbildung mit Basen wie *N,N*-Dimethylaminopyridin (dmap) verhindern, wie Manners et al. anhand einer Reihe N-silylierter Derivate zeigen konnten.<sup>[8]</sup> Wird die Base entfernt, kann die Bildung der Trimere **3** oder polymerer Polyphosph(V)-azene **4** wieder thermisch initiiert werden.

In Analogie zu den Phosphinonitren lassen sich auch die konstitutionsisomeren Aminophosphinidene (auch Aminophosphanylidene) R<sub>2</sub>NP als formale Carben-Analoga auf-fassen (Schema 4, Spezies **6**). Erst kürzlich gelang Velian und



Schema 4. Synthese von  $iPr_2NP(1,3\text{-chd})$  über In-situ-Generierung eines Aminophosphinidens.

Cummins die Herstellung eines Dibenzo-7λ<sup>3</sup>-phosphanorbornadiens, R<sub>2</sub>NPA (R = SiMe<sub>3</sub>, *i*Pr; A = Anthracen, Spezies **5**), durch Reduktion des entsprechenden Amino(dichlor)phosphans, R<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>, mit Magnesiumanthracen.<sup>[9]</sup> Das Phosphanorbornadien **5** kann hierbei als Quelle von transientem Aminophosphiniden **6** angesehen werden. Während die Thermolyse zu oligomeren Cyclophosphanen ( $(R_2NP)_n$ , R = SiMe<sub>3</sub>, n = 3; R = *i*Pr, n = 4) unter Freisetzung von Anthracen führt, konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die  $iPr_2NP$ -Einheit in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien (1,3-chd) abgefangen werden kann, wobei  $iPr_2NP(1,3\text{-chd})$  (**7**) gebildet wird. Diese Carben-artige Reaktivität wurde bereits früher von Power et al. beobachtet, wobei in der Reaktion von  $(Me_3Si)_2NP$ Cl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] als Reduktionsmittel sowohl das formale Aminophosphiniden, stabilisiert als [Cr(CO)<sub>5</sub>]-Komplex  $[(Me_3Si)_2NP(Cr(CO)_5)_2]$ , als auch das dimere Diphosphen,  $(Me_3Si)_2N=P=P-N(Me_3Si)_2$ , ebenfalls an-

[Cr(CO)<sub>5</sub>] koordiniert, abgefangen und strukturell charakterisiert werden konnten.<sup>[10]</sup> Des Weiteren gelang Niecke et al. die formale Freisetzung und nachfolgende Transfer-/Additionsreaktion von in situ durch Me<sub>3</sub>Si-Cl-Eliminierung in iPr<sub>2</sub>NP(Cl)SiMe<sub>3</sub> generiertem Diisopropylaminophosphiniden.<sup>[11]</sup> Damit zeigen die Aminophosphinidene im Unterschied zum formalen Phosphinonitren von Bertrand et al. deutlich die erwartete Reaktivität (PP-Dimerisierung/Oligomerisierung, Addition an Diene usw.) entsprechend der analogen Lewis-Darstellung **A** (Schema 2).

Die Synthese eines Raumtemperatur-stabilen Nitrido-phosphans(V), R<sub>2</sub>PN, des Monomers der (Oligo-)Polyphosphazene, ist ein Meilenstein in der Molekülchemie. In situ hergestellte Aminophosphinidene, R<sub>2</sub>NP, konnten bis dato nur stabilisiert am Metallfragment oder durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden.

Eingegangen am 23. Oktober 2012  
Online veröffentlicht am 13. Februar 2013

- 
- [1] a) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716;  
b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779;  
c) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237; d) X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4922–4925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4828–4831.
- 

- [2] a) F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526–1528; b) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 450–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 459–460; c) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, F. El Anba, G. Manuelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3945–3949; d) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088–6089.  
[3] a) P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100–104; b) A. Gobbi, P. I. MacDougall, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1038–1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1001–1003.  
[4] a) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595–896;  
b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.  
[5] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494–6498.  
[6] R. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756–2762.  
[7] C. Hubrich, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1403–1408.  
[8] K. Huynh, E. Rivard, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9979–9987.  
[9] A. Velian, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13978–13981.  
[10] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693–5698.  
[11] a) E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1674; b) R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1245–1251.