

Ein aromatisches Diphosphatriazolat-Anion durch formale anorganische „Klick“-Chemie

Christian Hering-Junghans* und Eric Rivard*

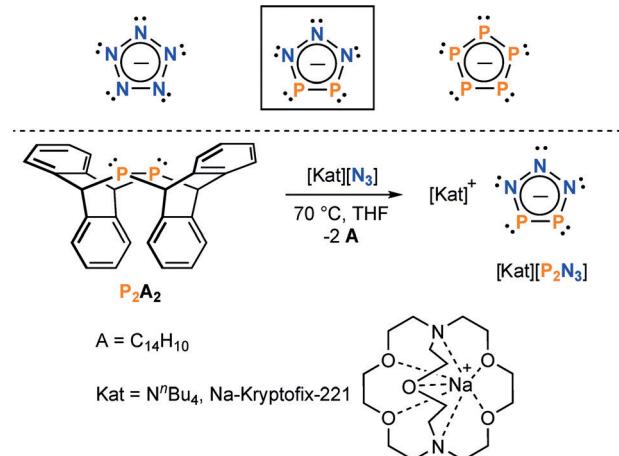
Professor Manfred Scheer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Anionen · Aromatizität · Diphosphatriazolat ·
Isolelektronische Analoga · N,P-Liganden

Aromatizität ist ein fundamentales chemisches Konzept, das auch noch heutzutage experimentelle und theoretische Studien antreibt. In der Anfangszeit wurden planare Spezies mit delokalisierten $4n+2 \pi$ -Elektronen ($n=1, 2, 3, \dots$), die eine hohe Stabilität zeigten, als aromatisch angesehen. Die Ikone der 6 π -aromatischen Systeme, das Benzolmolekül C_6H_6 , wurde 1828 erstmals von Faraday isoliert und als „Bicarburet des Wasserstoffs“ bezeichnet, da das C:H-Verhältnis anfangs fälschlicherweise auf 2:1 bestimmt wurde.^[1] Ein weiterer 6 π -aromatischer Kohlenwasserstoff, das Cyclopentadienyl-Anion $[C_5H_5]^-$, trieb die rapide Entwicklung der Organometallchemie voran, was 1973 in der Verleihung des Nobel-Preises an Fischer und Wilkinson für ihre Beiträge zur Chemie der Metallocene mündete.^[2] Im Zusammenhang mit diesen großartigen Beispielen sollte deutlich gemacht werden, dass die Kriterien, die Aromatizität bestimmen, sich kontinuierlich weiterentwickeln, da neuartige Bindungsmodelle eine genauere Beschreibung ermöglichen.^[3]

Phosphor wird häufig als Kohlenstoff-Kopie betrachtet, und diese Verwandtschaft erlaubt es, die aromatischen Charakteristika und Koordinationseigenschaften von *cyclo-[P₅]⁻* zu verstehen (welches isolobal zu $[C_5H_5]^-$ ist).^[4] $[P_5]^-$ wurde erstmals von Baudler und Mitarbeitern in geringen Ausbeuten hergestellt und kann mittlerweile angenehm direkt aus P_4 und Natriummétall in Diglyme synthetisiert werden.^[5] Dagegen wurde der isovalenzelektronische $[N_5]^-$ -Homocyclus nur als transiente Spezies gewonnen (ausgehend von neutralen Pentazolen *para*-R-C₆H₄-cyclo-N₅) und durch Tandem-Massenspektrometrie identifiziert.^[6]

Anionen des Typs $[P_nN_{5-n}]^-$ ($n=1-4$) waren bisher jedoch unbekannt, bis Velian und Cummins nun kürzlich über die Herstellung des stabilen 6 π -aromatischen Anions $[P_2N_3]^-$ berichteten. Diese Spezies stellt einen wichtigen fehlenden Baustein in der anorganischen Chemie dar und repräsentiert einen weiteren Fall für die Stabilisierung von P-P-Mehrfachbindungen ohne die Hilfe sterisch anspruchsvoller Koliganden (Schema 1).



Schema 1. Oben: Cyclo-[N₅]⁻ (links), [P₂N₃]⁻ (Mitte) und cyclo-[P₅]⁻ (rechts).^[5-7] Unten: Reaktion von P₂A₂ mit [Kat][N₃] und Bildung von [Kat][P₂N₃].

Ein Salz mit dem [P₂N₃]⁻-Anion wurde durch Vereinigen der maskierten Disphosphor-Quelle P₂A₂ ($A=C_{14}H_{10}$)^[8] mit einem stöchiometrischen Überschuss $[nBu_4N][N_3]$ in THF bei 70 °C für 3 h erhalten. Die quantitative Bildung des Diphosphatriazolat-Salzes $[nBu_4N][P_2N_3]$ wurde durch ³¹P-NMR-Spektroskopie ($\delta=334$ ppm) und Massenspektrometrie bestätigt (Elektronensprayionisation, m/z 104.9 für $[P_2N_3]^-$). Die Autoren beobachteten eine ineffektive Abtrennung des $[nBu_4N][P_2N_3]$ -Salzes von überschüssigem $[nBu_4N][N_3]$, weshalb [Na-Kryptofix-221][N₃] als alternative N₃⁻-Quelle in der Reaktion mit P₂A₂ angewendet wurde (Schema 1). Dabei wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von [Na-Kryptofix-221][P₂N₃] (**1**) erhalten, welche für die Röntgenbeugung geeignet waren. Trotz einer zweifachen Fehlordnung des [P₂N₃]⁻-Anions in **1**, war eine Strukturverfeinerung möglich und offenbarte einen annähernd C_{2v} -symmetrischen, planaren fünfgliederigen P₂N₃-Ring. Kurze P-P-(2.069(1) Å) und N-N-Bindungen (1.310(2), 1.326(2) Å) im Ring weisen auf delokalisierte π -Elektronen und Mehrfachbindungen hin (Abbildung 1). Als Referenz dient die P=P-Doppelbindung in Mes*P=PMe* (Mes* = 2,4,6-tBu₃C₆H₂) mit 2.034(2) Å.^[9]

Um den Aromatizitätsgrad in *cyclo-[P₂N₃]⁻* zu bestimmen, wurden computergestützte Studien durchgeführt. NRT-

[*] Dr. C. Hering-Junghans, Prof. Dr. E. Rivard
Department of Chemistry, University of Alberta
11227 Saskatchewan Dr., T62 2G2 Edmonton, Alberta (Kanada)
E-Mail: heringju@ualberta.ca
erivard@ualberta.ca
Homepage: <http://www.chem.ualberta.ca/~erivard/>

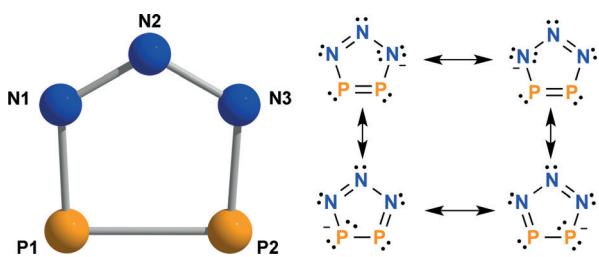
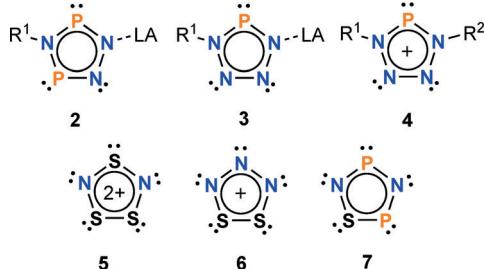


Abbildung 1. Links: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur des Anions in $[Na\text{-Kryptofix-221}][P_2N_3]$ (**1**). Rechts: Die vier wichtigsten Resonanzstrukturen, erhalten durch NRT-Analyse.

Rechnungen (natural resonance theory) stützen einen Bindungsmodus mit der effektiven Delokalisation von π -Elektronen. Die kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS) ist von besonderem Interesse für die Bestimmung des Aromatizitätsgrades. Negative Werte zeigen Aromatizität an, positive Wert Antiaromatizität. Des Weiteren ist es wichtig, NICS-Werte entlang der z -Achse (welche senkrecht durch die Ringebene am ringkritischen Punkt geht) in verschiedenen Abständen von der Ringebene zu berechnen, um ein NICS-Profil zu erhalten, welches für aromatische Systeme ein Minimum zeigen sollte.^[10] Für $[P_2N_3]^-$ wurde dieses Minimum 0.6 Å über der Ebene bestimmt, was das Anion eindeutig als aromatisch klassifiziert.

Das ^{15}N -markierte Salz $[Na\text{-Kryptofix-221}][P_2\text{NN}^{15}\text{N}]$ (**1**) wurde synthetisiert und die 1,2-Atomverknüpfung der Phosphoratome durch ^{31}P - und ^{15}N -NMR- sowie durch Schwingungsspektroskopie bestätigt. Die Raman-Spektren von **1** und **1** ^{15}N zeigten eine $\nu(\text{PP})$ -Bande bei 519 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit einer P-P-Mehrfachbindung. Ausgehend von $P_2\text{A}_2$ und freiem N_3^- wurden zwei mögliche Reaktionspfade von den Autoren diskutiert: 1) ein dissoziativer Mechanismus, der mit der Bildung von molekularem P_2 beginnt, gefolgt von der Cyclisierung mit freiem N_3^- ; 2) eine assoziative Route über transientes $P_2\text{A}$, das mit N_3^- reagiert. Beide Pfade sind energetisch ähnlich und tragen daher beide zur Gesamtreaktion bei.^[7,8] Formal kann diese Transformation als „Klick“-Reaktion beschrieben werden.^[6b] Die Verwendung von $P_2\text{A}_2$ als eine formale Quelle von molekularem P_2 unter milden Bedingungen stellt ein wirksames Werkzeug in der präparativen anorganischen Chemie dar; alternativ kann P_2 im Gleichgewicht mit weißem Phosphor (P_4) bei hohen Temperaturen (oberhalb 800°C) oder durch die Bestrahlung ($\lambda = 254\text{ nm}$) einer P_4 -Lösung in Hexanen bei 65°C generiert werden.^[11]

Die Bildung von binären fünfgliedrigen PN-Ringen jeglicher Form verbleibt eine Rarität. Schulz und Mitarbeiter demonstrierten, dass $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ in der Gegenwart von GaCl_3 als Quelle von $\text{Me}_3\text{Si-NNP}$ fungieren kann, welches dann zum PN-Heterocyclus $[\text{P}_2\text{N}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}] \cdot (\text{GaCl}_3)_x$ (**2**, Schema 2; $x = 1$ und 2) oligomerisiert.^[12] Das neutrale Tetrazaphosphol $[\text{PN}_4(\text{Mes}^*)]\text{-GaCl}_3$ (**3**) zeigt ebenfalls ein stark delokalisiertes 6π -Elektronensystem und wird in der Reaktion des Phosphaimins $\text{Mes}^*\text{NP}\text{Cl}$ mit Me_3SiN_3 und GaCl_3 erhalten. Kationische Tetrazaphosphoniumsalze $[\text{PN}_4\text{R}(\text{Mes}^*)]\text{-AlCl}_4$ (**4**) werden durch die [3+2]-Cyclisierung von $[\text{Mes}^*\text{NP}][\text{AlCl}_4]$ mit organischen Aziden RN_3 ($\text{R} =$



Schema 2. Bekannte fünfgliedrige Heterocyclen: 1,3-Diphosphatriazole (**2**), Tetrazaphosphol (**3**) und Tetrazaphosphonium-Kationen (**4**) ($\text{R}^1 = \text{Mes}^*$; $\text{LA} = \text{GaCl}_3$; $\text{R}^2 = \text{tBu}, \text{Et}_3\text{C}$); 1,2,4,3,5-Trithiadiazolium-Dikation (**5**), 1,2-Dithiatriazolium Kation (**6**) und das neutrale 2,4-Dithia-3,5-diphosphathiol (**7**).

$t\text{Bu}, \text{Et}_3\text{C}$) synthetisiert.^[13] Im Gegensatz zu $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$ sind diese Spezies durch sperrige Substituenten und Donor-Akkzeptor-Wechselwirkungen mit Lewis-Säuren stabilisiert.

Bemerkenswerte fünfgliedrige, anorganische, aromatische und unsubstituierte heterocyclische Spezies sind: $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$ (**5**), $[\text{S}_2\text{N}_3]^{2+}$ (**6**) und die neutrale Spezies SN_2P_2 (**7**, Schema 2). Salze des *cyclo*- $[\text{N}_2\text{S}_3]^{2+}$ -Kations wurden 1994 von Passmore und Mitarbeitern durch die effiziente [3+2]-Cyclisierung zwischen $[\text{SN}]X$ und $[\text{SNS}]X$ ($X = \text{AsF}_6^-$ und SbF_6^-) in flüssigem SO_2 hergestellt.^[14] Dieses Trithiadiazolium-Dikation ist in Lösung nicht stabil, und die Bildung in der Festphase wird durch die hohe Gitterenergie des 1:2-Salzes begünstigt. $[\text{S}_2\text{N}_3]^{2+}$ wurde durch die Umsetzung von $[\text{NSCl}]_3$ und HgCl_2 in CH_2Cl_2 synthetisiert, was in einem komplexen Redoxprozess resultierte. $[\text{S}_2\text{N}_3]_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]$ und $[\text{S}_2\text{N}_3]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ wurden in geringen, aber reproduzierbaren Ausbeuten gebildet, neben verschiedenen $[\text{S}_3\text{N}_4]^{2+}$ -Salzen.^[15] Erst kürzlich präparierten Zeng und Beckers den neutralen SN_2P_2 -Heterocyclus (**7**, Schema 2) durch Flash-Pyrolyse von $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ bei 1000 K und isolierten das Produkt in einer Argonmatrix bei 16 K. Dieses Ringsystem wurde durch IR-Spektroskopie charakterisiert und die strukturelle Zuordnung durch computergestützte Studien ermöglicht. Die Untersuchungen ergeben ebenfalls, dass **7** durch Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von gasförmigen SNP zu cyclischem $[\text{SNP}]_2$ und den anschließenden Verlust von Schwefel gebildet wird.^[16]

Das isolobale Analogon von $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$, *cyclo*- $[\text{P}_5]^-$, wurde als Ligand in der Übergangsmetallchemie erforscht, da es zusätzliche Koordinationsstellen im Vergleich zum weit verbreiteten $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ -Anion verfügt. Zum Beispiel demonstrierten Scheer und Mitarbeiter, dass der Hybrid-Doppeldeckerkomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) weiter mit Kupfer(I)-halogeniden koordinieren kann. Die resultierenden Spezies nehmen nanoskalige, Fullerene-artige Topologien an und stellen ein exzellentes Beispiel für Selbstorganisationsprozesse dar.^[17] In diesem Kontext wird es von besonderem Interesse sein, die Koordinationseigenschaften des $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$ -Anions gegenüber Metallen zu untersuchen. Ebenso stellt sich die Frage, ob $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$ in Salzeliminierungsreaktionen als Baustein für die Herstellung von Festkörperarchitekturen eingesetzt werden kann (durch die Reaktion von $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$ mit verschiedenen Hauptgruppenhalogeniden).^[18]

Die Isolation des ersten Salzes mit einem binären, 6π -aromatischen 1,2-Diphosphatriazolatanions $[P_2N_3]^-$ stellt einen Durchbruch in der anorganischen Chemie dar. Herauszustellen ist, dass die Synthese mithilfe eines Äquivalents für molekularen Phosphor, P_2 , realisiert wurde. Das Konzept, sogenannte „Containermoleküle“ wie P_2A_2 in Synthesen einzusetzen, kann vielleicht in zukünftigen Studien den Zugang zu exotischen Molekülen wie molekularem PN oder PO^+ unter milden Bedingungen ermöglichen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10077–10079
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10215–10217

- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, *115*, 440.
- [2] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377; b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [3] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.
- [4] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [5] a) M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87; b) V. A. Milyukov, A. V. Kataev, O. G. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 1297; c) H. Grützmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1877.
- [6] a) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3051; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3177; b) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914.
- [7] A. Velian, C. C. Cummins, *Science* **2015**, *348*, 1001.
- [8] A. Velian, M. Nava, M. Temprado, Y. Zhou, R. W. Field, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13586.
- [9] M. Yoshifiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [10] a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; b) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883.
- [11] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7516; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678.
- [12] S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968.
- [13] a) A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236; b) G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Gönna, W. W. Schöller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513.
- [14] W. V. F. Brooks, T. S. Cameron, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6230.
- [15] S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, M. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3173; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3270.
- [16] X. Zeng, H. Li, H. Sun, H. Beckers, H. Willner, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1327; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1343.
- [17] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [18] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713.

Eingegangen am 21. Juni 2015

Online veröffentlicht am 14. Juli 2015