

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

Christian Hering-Junghans\* und Eric Rivard\*

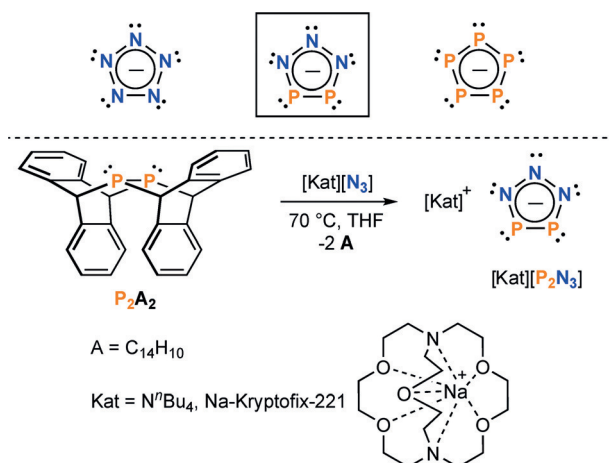
Professor Manfred Scheer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

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

**A**romatizität 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  $6\pi$ -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.<sup>[1]</sup> Ein weiterer  $6\pi$ -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.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[3]</sup>

Phosphor wird häufig als Kohlenstoff-Kopie betrachtet, und diese Verwandtschaft erlaubt es, die aromatischen Charakteristika und Koordinationseigenschaften von  $cyclo-[P_5]^-$  zu verstehen (welches isolobal zu  $[C_5H_5]^-$  ist).<sup>[4]</sup>  $[P_5]^-$  wurde erstmals von Baudler und Mitarbeitern in geringen Ausbeuten hergestellt und kann mittlerweile angenehm direkt aus  $P_4$  und Natriummetall in Diglyme synthetisiert werden.<sup>[5]</sup> Dagegen wurde der isovalenzelektronische  $[N_5]^-$ -Homocyclus nur als transiente Spezies gewonnen (ausgehend von neutralen Pentazolen *para*-R- $C_6H_4$ -*cyclo*- $N_5$ ) und durch Tandem-Massenspektrometrie identifiziert.<sup>[6]</sup>

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  $6\pi$ -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).

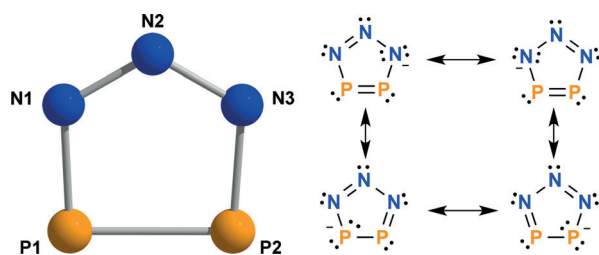


**Schema 1.** Oben:  $cyclo-[N_5]^-$  (links),  $[P_2N_3]^-$  (Mitte) und  $cyclo-[P_5]^-$  (rechts).<sup>[5-7]</sup> Unten: Reaktion von  $P_2A_2$  mit  $[Kat][N_3]$  und Bildung von  $[Kat][P_2N_3]$ .

Ein Salz mit dem  $[P_2N_3]^-$ -Anion wurde durch Vereinigen der maskierten Disphosphor-Quelle  $P_2A_2$  ( $A = C_{14}H_{10}$ )<sup>[8]</sup> 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  $^{31}P$ -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  $[Na\text{-Kryptofix-221}][N_3]$  als alternative  $N_3^-$ -Quelle in der Reaktion mit  $P_2A_2$  angewendet wurde (Schema 1). Dabei wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von  $[Na\text{-Kryptofix-221}][P_2N_3]$  (**1**) erhalten, welche für die Röntgenbeugung geeignet waren. Trotz einer zweifachen Fehlordnung des  $[P_2N_3]^-$ -Anions in **1**, war eine Strukturverfeinerung möglich und offenbarte einen annähernd  $C_{2v}$ -symmetrischen, planaren fünfgliedrigen  $P_2N_3$ -Ring. Kurze P-P-(2.069(1) Å) und N-N-Bindungen (1.310(2), 1.326(2) Å) im Ring weisen auf delokalisierte  $\pi$ -Elektronen und Mehrfachbindungen hin (Abbildung 1). Als Referenz dient die P=P-Doppelbindung in  $Mes^*P=PMes^*$  ( $Mes^* = 2,4,6\text{-}tBu_3C_6H_2$ ) mit 2.034(2) Å.<sup>[9]</sup>

Um den Aromatizitätsgrad in  $cyclo-[P_2N_3]^-$  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/>

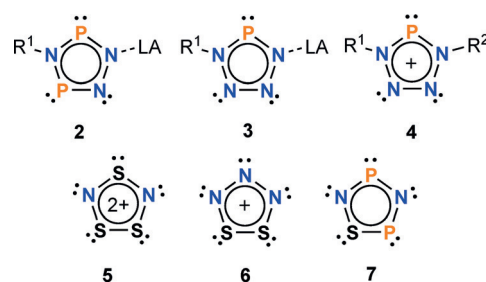


**Abbildung 1.** Links: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur des Anions in [Na-Kryptofix-221][P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] (**1**). Rechts: Die vier wichtigsten Resonanzstrukturen, erhalten durch NRT-Analyse.

Rechnungen (natural resonance theory) stützen einen Bindungsmodus mit der effektiven Delokalisation von  $\pi$ -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.<sup>[10]</sup> Für [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup> wurde dieses Minimum 0.6 Å über der Ebene bestimmt, was das Anion eindeutig als aromatisch klassifiziert.

Das <sup>15</sup>N-markierte Salz [Na-Kryptofix-221][P<sub>2</sub>NN<sup>15</sup>N] (**1**<sup>15</sup>N) wurde synthetisiert und die 1,2-Atomverknüpfung der Phosphoratome durch <sup>31</sup>P- und <sup>15</sup>N-NMR- sowie durch Schwingungsspektroskopie bestätigt. Die Raman-Spektren von **1** und **1**<sup>15</sup>N zeigten eine  $\nu$ (PP)-Bande bei 519 cm<sup>−1</sup> in guter Übereinstimmung mit einer P-P-Mehrfachbindung. Ausgehend von P<sub>2</sub>A<sub>2</sub> und freiem N<sub>3</sub><sup>−</sup> wurden zwei mögliche Reaktionspfade von den Autoren diskutiert: 1) ein dissoziativer Mechanismus, der mit der Bildung von molekularem P<sub>2</sub> beginnt, gefolgt von der Cyclisierung mit freiem N<sub>3</sub><sup>−</sup>; 2) eine assoziative Route über transientes P<sub>2</sub>A, das mit N<sub>3</sub><sup>−</sup> reagiert. Beide Pfade sind energetisch ähnlich und tragen daher beide zur Gesamtreaktion bei.<sup>[7,8]</sup> Formal kann diese Transformation als „Klick“-Reaktion beschrieben werden.<sup>[6b]</sup> Die Verwendung von P<sub>2</sub>A<sub>2</sub> als eine formale Quelle von molekularem P<sub>2</sub> unter milden Bedingungen stellt ein wirksames Werkzeug in der präparativen anorganischen Chemie dar; alternativ kann P<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) bei hohen Temperaturen (oberhalb 800 °C) oder durch die Bestrahlung ( $\lambda$  = 254 nm) einer P<sub>4</sub>-Lösung in Hexanen bei 65 °C generiert werden.<sup>[11]</sup>

Die Bildung von binären fünfgliedrigen PN-Ringen jeglicher Form verbleibt eine Rarität. Schulz und Mitarbeiter demonstrierten, dass (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NN(SiMe<sub>3</sub>)PCl<sub>2</sub> in der Gegenwart von GaCl<sub>3</sub> als Quelle von Me<sub>3</sub>Si-NNP fungieren kann, welches dann zum PN-Heterocyclus [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>x</sub>-(GaCl<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (**2**, Schema 2;  $x$  = 1 und 2) oligomerisiert.<sup>[12]</sup> Das neutrale Tetrazaphosphol [PN<sub>4</sub>(Mes\*)]<sub>2</sub>·GaCl<sub>3</sub> (**3**) zeigt ebenfalls ein stark delokalisiertes 6 $\pi$ -Elektronensystem und wird in der Reaktion des Phosphamins Mes\*NPCL mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> erhalten. Kationische Tetrazaphospholiumsalze [PN<sub>4</sub>R(Mes\*)][AlCl<sub>4</sub>] (**4**) werden durch die [3+2]-Cyclisierung von [Mes\*NP][AlCl<sub>4</sub>] mit organischen Aziden RN<sub>3</sub> (R =



**Schema 2.** Bekannte fünfgliedrige Heterocyclusen: 1,3-Diphosphatriazole (**2**), Tetrazaphosphol (**3**) und Tetrazaphospholium-Kationen (**4**) (R<sup>1</sup> = Mes\*; LA = GaCl<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = *t*Bu, Et<sub>3</sub>C); 1,2,4,3,5-Trithiadiazolium-Dikation (**5**), 1,2-Dithiadiazolium Kation (**6**) und das neutrale 2,4-Dithia-3,5-diphosphathiol (**7**).

*t*Bu, Et<sub>3</sub>C) synthetisiert.<sup>[13]</sup> Im Gegensatz zu [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup> sind diese Spezies durch sperrige Substituenten und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit Lewis-Säuren stabilisiert.

Bemerkenswerte fünfgliedrige, anorganische, aromatische und unsubstituierte heterocyclische Spezies sind: [S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**5**), [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**6**) und die neutrale Spezies SN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**7**, Schema 2). Salze des *cyclo*-[N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Kations wurden 1994 von Passmore und Mitarbeitern durch die effiziente [3+2]-Cyclisierung zwischen [SN]X und [SNS]X (X = AsF<sub>6</sub><sup>−</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>−</sup>) in flüssigem SO<sub>2</sub> hergestellt.<sup>[14]</sup> Dieses Trithiadiazolium-Dikation ist in Lösung nicht stabil, und die Bildung in der Festphase wird durch die hohe Gitterenergie des 1:2-Salzes begünstigt. [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> wurde durch die Umsetzung von [NSCl]<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> synthetisiert, was in einem komplexen Redoxprozess resultierte. [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Hg<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>] und [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] wurden in geringen, aber reproduzierbaren Ausbeuten gebildet, neben verschiedenen [S<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Salzen.<sup>[15]</sup> Erst kürzlich präparierten Zeng und Beckers den neutralen SN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Heterocyclus (**7**, Schema 2) durch Flash-Pyrolyse von SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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 ergaben ebenfalls, dass **7** durch Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von gasförmigen SNP zu cyclischem [SNP]<sub>2</sub> und den anschließenden Verlust von Schwefel gebildet wird.<sup>[16]</sup>

Das isolobale Analogon von [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup>, *cyclo*-[P<sub>5</sub>]<sup>−</sup>, wurde als Ligand in der Übergangsmetallchemie erforscht, da es zusätzliche Koordinationsstellen im Vergleich zum weit verbreiteten [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>−</sup>-Anion verfügt. Zum Beispiel demonstrierten Scheer und Mitarbeiter, dass der Hybrid-Doppeldeckerkomplex [( $\eta^5$ -Cp\*)Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) weiter mit Kupfer(I)-halogeniden koordinieren kann. Die resultierenden Spezies nehmen nanoskalige, Fulleren-artige Topologien an und stellen ein exzellentes Beispiel für Selbstorganisationsprozesse dar.<sup>[17]</sup> In diesem Kontext wird es von besonderem Interesse sein, die Koordinationseigenschaften des [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup>-Anions gegenüber Metallen zu untersuchen. Ebenso stellt sich die Frage, ob [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup> in Salzeliminierungsreaktionen als Baustein für die Herstellung von Festkörperarchitekturen eingesetzt werden kann (durch die Reaktion von [P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>−</sup> mit verschiedenen Hauptgruppenhalogeniden).<sup>[18]</sup>

Die Isolation des ersten Salzes mit einem binären,  $6\pi$ -aromatischen 1,2-Diphosphatriazolanions  $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$  stellt einen Durchbruch in der anorganischen Chemie dar. Herauszustellen ist, dass die Synthese mithilfe eines Äquivalents für molekularen Phosphor,  $\text{P}_2$ , realisiert wurde. Das Konzept, sogenannte „Containermoleküle“ wie  $\text{P}_2\text{A}_2$  in Synthesen einzusetzen, kann vielleicht in zukünftigen Studien den Zugang zu exotischen Molekülen wie molekularem PN oder  $\text{PO}^+$  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. Yoshifuji, 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 Gonna, 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