

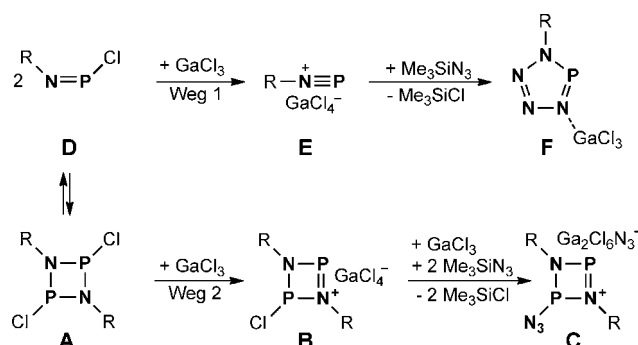
Tieftemperaturisolierung eines Azidophospheniumkations**

Christian Hering, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Professor Wolfgang Beck zum 80. Geburtstag gewidmet

Das erste Kation mit einem zweifach koordinierten Phosphoratom wurde 1964 von Dimroth und Hoffmann in so genannten Phosphamethin-Cyaninen beobachtet.^[1] Der Begriff Phospheniumion wurde eingeführt, um die große positive Ladung am zweifach koordinierten Phosphoratom hervorzuheben, das formal über ein leeres 3p-Orbital verfügt.^[2] Phospheniumionen ähneln den Carbenen des Typs X-C-Y, wenn das zentrale Kohlenstoffatom durch P⁺ ersetzt wird.^[3] Es ist bekannt, dass Carbene am besten stabilisiert werden, wenn die Gruppen X und Y als π-Elektronendonoren für das Kohlenstoffatom fungieren (z.B. -NR₂). Parry et al. beschrieben die acyclischen Phospheniumionen [(Me₂N)₂P]⁺ und [(Me₂N)(Cl)P]⁺, die aus den entsprechenden Aminochlorphosphanen in Gegenwart einer Lewis-Säure wie ECl₃ (E = Fe, Al, Ga) durch Abstraktion eines Chloridions erhalten wurden.^[4] Strukturdaten sind nur für wenige, mit Aminogruppen substituierte, acyclische Aminophospheniumionen bekannt: [(iPr₂N)₂P][X] (X = AlCl₄⁻, GaCl₄⁻, BPh₄⁻).^[5,6] Unseres Wissens konnten halogen- oder pseudohalogen-substituierte Phospheniumionen [R₂N-P-X]⁺ (X = Halogen oder Pseudohalogen) bisher weder isoliert noch strukturell charakterisiert werden.

Cyclo-Diphosphadiazonium-Ionen können auch als Phospheniumspezies aufgefasst werden (Schema 1, Spezies B). Durch die Zugabe einer Lewis-Säure zu cyclo-Diphosphadiazanen A wird das Kation B gebildet, welches als ein binäres viergliedriges cyclisches P^{III}-N-Kation, mit einem zweifach und dreifach koordiniertem Phosphoratom und einer delokalisierten π-Bindung entlang der NP⁽⁺⁾N-Einheit aufgefasst werden kann. Erst kürzlich wurde die vollständige Charakterisierung eines 1-Azido-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazonium-Salzes beschrieben (Schema 1, Spezies C).^[7] In Abhängigkeit von der Größe des Substituenten R wird ein Gleichgewicht zwischen dem cyclo-Diphosphadiazan und seinem Monomer beobachtet (Schema 1). Für R = Terphenyl (Ter) findet man im Festkörper und in Lösung nur ein stabiles Dimer, jedoch kein monomeres Iminophosphan R-NP-Cl.^[7b] Das cyclo-Diphosphadiazonium-Salz B kann durch Zugabe



Schema 1. Unterschiedliche Reaktionspfade für *cyclo*-Diphosphadiazane (Spezies A) in Abhängigkeit von der Größe der Gruppe R: Weg 1 für R = Mes*, Weg 2 für R = Ter.

von GaCl₃ erhalten werden, in Gegenwart von Me₃SiN₃ kann Spezies C isoliert werden. Dagegen ist die Bildung des Monomers (Spezies D) bevorzugt, wenn der Substituent R = Supermesityl (Mes*) ist, und demzufolge bildet sich bei Zugabe von GaCl₃ ein Iminophospheniumion, das als Dipolarophil in Gegenwart eines 1,3-Dipol-Moleküls wie Me₃SiN₃ in einer formalen [3+2]-Cycloaddition zum entsprechenden Tetrazaphosphol reagiert (Schema 1, Spezies F). Jedoch wird das isomere, acyclische Azid nicht beobachtet.^[8,9] Kürzlich wurde gezeigt, dass versteckte Dipolarophile wie silylsubstituierte Aminodichlorphosphane, z. B. Ter(Me₃Si)N-PCl₂, in Gegenwart von GaCl₃ intrinsisch Me₃Si-Cl eliminieren und in situ das reaktive, „nackte“ Dipolarophil Ter-N=P-Cl erzeugen. In Gegenwart einer Lewis-Säure und des 1,3-Dipol-Moleküls Me₃SiN₃ wird ebenso das Tetrazaphosphol F gebildet.

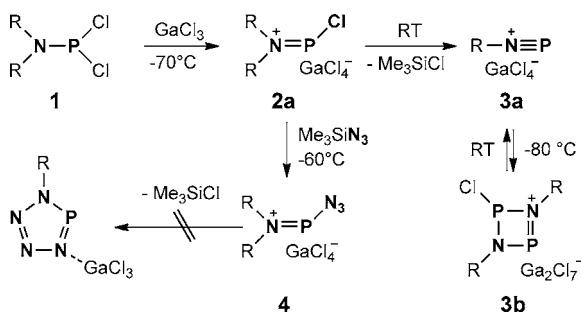
Diese Synthesekonzepte können auch auf die schwereren Homologe angewendet werden, sodass die Isolierung und umfassende Charakterisierung von Tetrazapnictolen des Typs R-NE₄ (E = N, P, As, Sb) gelungen ist, wobei es immer noch offene Fragen in Bezug auf den Reaktionsmechanismus gibt. Theoretische Studien zum Reaktionsmechanismus weisen darauf hin,^[10] dass Pnicteniumionen als Intermediate in dieser Reaktion auftreten.^[7b] Unserem Interesse an Verbindungen mit binären N-Pn-Fragmenten folgend (Pn = P,^[7,8,10] As,^[9] Sb^[11] und Bi^[12]), untersuchten wir die Reaktion des „versteckten“ Dipolarophils (Me₃Si)₂NPCl₂ (1) mit GaCl₃ unter Anwendung von Tieftemperaturtechniken.^[13]

Wir berichten hier über die Synthese und vollständige Charakterisierung des hoch labilen Aminoazidophospheniumsalzes [(Me₃Si)₂N=P-N₃][GaCl₄] (4), das durch einen Pseudohalogen-Chlor-Austausch des Aminochlorphospheniumions [(Me₃Si)₂N=P-Cl]⁺ von 2a erhalten werden konnte

[*] C. Hering, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
 Universität Rostock, Institut für Chemie
 Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
 und
 Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
 Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
 E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
 Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] Wir danken Dr. D. Michalik für NMR-Messungen und der DFG für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201851> zu finden.



Schema 2. Synthese von verschiedenen Aminophosphonium-, Imino-phosphonium- und *cyclo*-Diphosphadiazonium-Salzen ($R = \text{Me}_3\text{Si}$).

(Schema 2).^[14] Das Kation im azidsubstituierten Phosphoniumsalz **4** kann formal als das erste Phosphapentaceniumion des Typs $[\text{R}_2\text{NPNNN}]^+$ angesehen werden. Verbindungen des Pentaceniumion N_5^+ wurden bereits 1999 von Christe et al. beschrieben.^[15]

Wie in Schema 2 dargestellt, führte die Zugabe von GaCl_3 zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ (**1**) bei -70°C zur Bildung des hoch labilen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{P}(\text{Cl})][\text{GaCl}_4]$ (**2a**), das bei -50°C in Form farbloser Kristalle isoliert und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei identifiziert werden konnte (Abbildung 1, rechts).^[4] In einer modifizierten Synthese unter Verwendung von zwei Äquivalenten GaCl_3

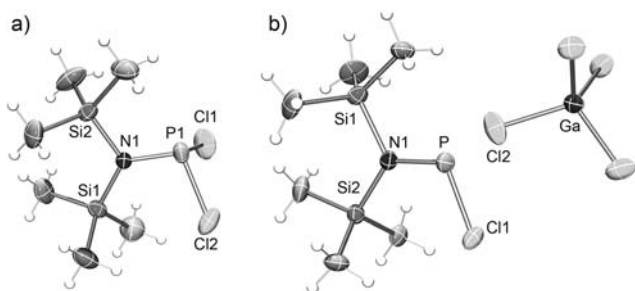


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** (a) und **2a** (b) im Kristall. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: **1**: P–N 1.6468(8), P–Cl2 2.0834(5), P–Cl1 2.1074(5), N–Si1 1.7940(9), N–Si2 1.7961(9); N–P–Cl2 104.37(4), N–P–Cl1 104.86(3), Cl2–P–Cl1 96.76(2), P–N–Si1 126.80(5), P–N–Si2 112.39(5), Si1–N–Si2 120.81(5). **2a**: P1A–N 1.595(2), P1B–N 1.584(3), P–Cl1 2.019(4), Si1–N 1.847(2), Si2–N 1.841(2), P1A–Cl2A 2.871(4), P1B–Cl2B 2.811(11); N–P–Cl1 107.6(1), Ga–Cl2 2.198(5), Ga–Cl4 2.201(8), P–N–Si2 111.3(1), P–N–Si1 126.8(1), Si2–N–Si1 121.8(1), Cl1–P–N–Si2 175.6(1).

wird $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{P}(\text{Cl})][\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ (**2b**) erhalten.^[14] Mit AlCl_3 als Lewis-Säure konnte $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{P}(\text{Cl})][\text{AlCl}_4]$ (**2c**) bei Temperaturen unter -50°C isoliert werden. Das „nackte“ Kation von **2a–c** konnte jedoch in Lösung nicht detektiert werden. Diese erstaunliche Beobachtung veranlasste uns, das temperaturabhängige Gleichgewicht des Systems $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2/\text{GaCl}_3$ mithilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie näher zu untersuchen (Abbildung 2).

Wenn eine äquimolare Mischung von GaCl_3 und **1** auf Raumtemperatur erwärmt wird, so beobachtet man bei -80°C nur das ^{31}P -NMR-Signal des GaCl_3 -Addukts von

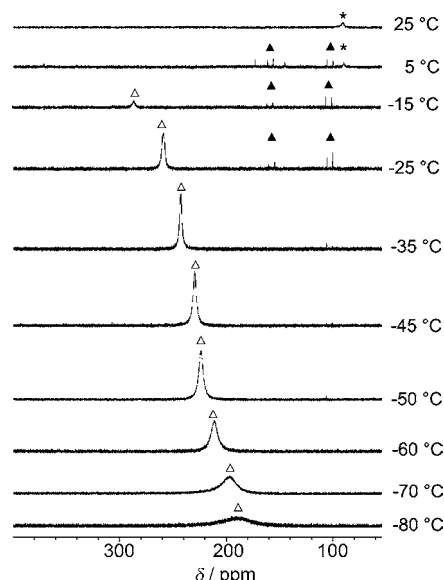


Abbildung 2. ^{31}P -NMR-Spektren einer äquimolaren Mischung von **1** und GaCl_3 zwischen -80°C und 25°C . Die beobachteten Spezies sind wie folgt gekennzeichnet: $\Delta = \text{1-GaCl}_3 \rightarrow \text{2a}$, $\Delta = [\text{R}_2\text{NP}(\text{Cl}) \cdot (\text{Cl}_2)\text{PNR}_2][\text{GaCl}_4]$, $*$ = **3a**.^[14]

1 (breites Singulett bei $\delta = 188$ ppm). Zwischen -80°C und -15°C wurde eine temperaturabhängige Tieffeldverschiebung der Resonanz von **1-GaCl₃** von 188 ($\Delta\nu_{1/2} = 4000$ Hz) zu 285 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 370$ Hz) beobachtet, wobei das Signal gleichzeitig schärfer wird, was den Übergang zur Salzbildung über die Chlorid-Abstraktion durch GaCl_3 gemäß $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl}) \cdots \text{GaCl}_3]$ anzeigt (Abbildung 2). Jedoch ist die am stärksten tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 285$ ppm (-15°C) noch weit von dem erwarteten Wert für **2a** entfernt (vgl. $\delta = 330$ ppm in $[(\text{Me}_2\text{N})(\text{Cl})\text{P}]^+$; ^[4b] berechnete Verschiebung für **2a**: $\delta = 393$ ppm). Offensichtlich bildet sich die Spezies **2a** mit dem Aminochlorphosphoniumion nur bei Kristallisation und ist nur im Festkörper bei Temperaturen unter -50°C stabil. Bei -5°C ist die Resonanz des Addukts **1-GaCl₃** ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl}) \cdots \text{GaCl}_3]$) vollständig verschwunden, nur ein neues Signal bei $\delta = 89$ ppm und ein Addukt von **1** und dem Chlorphosphoniumion in **2a** ($[\text{R}_2\text{N}=\text{P}(\text{Cl}) \cdot (\text{Cl}_2)\text{PNR}_2][\text{GaCl}_4]$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$) ($^1J_{\text{PP}} = 669$ Hz) wird beobachtet. Die große $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ist in guter Übereinstimmung mit Werten für Donor-Akzeptor-Addukte mit einer direkten P-P-Verknüpfung.^[16] Bei Raumtemperatur verbleibt nur eine Resonanz bei $\delta = 89$ ppm, die dem *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoniumtetrachlorogallat, $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (Schema 2, Spezies **3a**) zugeordnet werden kann,^[17] eine gelbe, viskose bei Raumtemperatur stabile ionische Flüssigkeit. Wenn **3a** nun wiederum abgekühlt wird (Abbildung S2, siehe die Hintergrundinformationen), so steht **3a** bei -80°C im Gleichgewicht mit seinem cyclischen Dimer, einem Chlor-*cyclo*-diphosphadiazonium-Salz (**3b**), das die charakteristischen NMR-Signale für das zweifach und dreifach koordinierte Phosphoratom aufweist (Schema 2).^[7a, 18]

In einer weiteren Reihe von Experimenten sollte die Reaktion von Aminochlorphosphoniumsalz **2a** mit 1,3-Dipolmolekülen wie dem Trimethylsilylpseudohalogen Me_3SiN_3

näher untersucht werden.^[19] Wenn eine CH_2Cl_2 -Lösung von Me_3SiN_3 bei -50°C zu **2a** gegeben wird, so fällt ein farblos kristalliner Feststoff aus, der bei tiefen Temperaturen durch kristallographische Methoden und ^{31}P -NMR-Experimente bei -70°C ($\delta_{\text{exp.}} = 367$ ppm, vgl. $\delta_{\text{ber.}} = 354$ ppm)^[14b] eindeutig als das hochgradig labile Aminoazidophosphoniumsalz $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{P}-\text{N}_3][\text{GaCl}_4]$ (**4**) identifiziert wurde. **4** enthält das erste Kation, in dem ein zweifach koordiniertes Phosphoratom direkt mit einer Azid-Einheit verknüpft ist. Dieses Kation kann folglich als Konstitutionsisomer des Tetrazaphospholiumions mit einer cyclischen R_2PN_4^+ -Einheit aufgefasst werden.^[20] **4** ist ein farblos kristalliner Feststoff und kann bei Temperaturen unterhalb -40°C unter einer Argonatmosphäre wenigstens ein Jahr lang aufbewahrt werden. Dies ist erstaunlich, da Phosphorazide dafür bekannt sind, molekularen Stickstoff freizusetzen. Dagegen ist **4** in Lösung nur bei Temperaturen unter -40°C stabil und zersetzt sich beim weiteren Erwärmen unter N_2 -Abgabe in einer Staudinger-Reaktion, die in ^{31}P -NMR-Studien näher untersucht wurde. Es bilden sich oligomere Spezies des Typs $[\text{R}_2\text{NP}=\text{NP}(\text{X})\text{NR}_2]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$), die nicht isoliert werden konnten. Die Bildung eines Tetrazaphosphols wurde auch nicht beobachtet. Bisher wurden Azidophosphoniumionen als Intermediate in der Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ mit Me_3SiN_3 in Gegenwart von AlCl_3 nur vermutet, und ihre Existenz wurde lediglich auf der Grundlage von ^{31}P -NMR-Daten diskutiert.^[21] Die Reaktion von Phosphoniumionen mit Aziden stellt eine interessante Erweiterung der Staudinger-Reaktion dar, und es war bisher nicht möglich, die Azidophosphoniumspezies zu isolieren. So wurde bisher nur berichtet, dass Bis(dialkylamino)phosphoniumionen $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}]^+$ mit Aziden unter Bildung der entsprechenden Bis(dialkylamino)iminophosphoniumionen $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}=\text{NR}]^+$ reagieren.^[22]

Aminodichlorphosphan **1** und die Chlorphosphoniumsalze **2a**, **2b** und **2c** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle, wohingegen das Azidophosphoniumsalz **4** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle kristallisiert (Abbildung 3). Ein herausragendes Strukturmerkmal aller Ver-

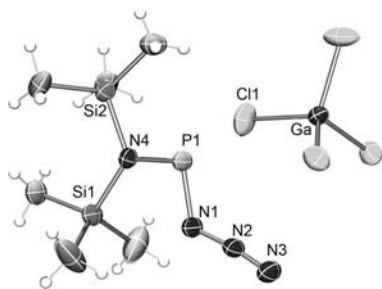


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1–N4 1.597(2), P–N1 1.673(2), N1–N2 1.254(2), N2–N3 1.113(3), N4–Si2 1.839(2), N4–Si1 1.851(2), Ga1–Cl3 2.1597(7), Ga1–Cl2 2.1688(4), Ga1–Cl1 2.1825(7), Ga–Cl4 2.1825(7), P1–Cl1 3.3923(6), P1–Cl2 3.7491(3); N4–P1–N1 101.03(9), N2–N1–P1 121.1(1), N3–N2–N1 172.2(2), N1–P–N4–Si2 180.0, P–N1–N2–N3 180.0.

bindungen ist die planare Umgebung des Amin-Stickstoffatoms ($\angle\text{Si1-Si2-N-P}$ in **1**: 179.8 , **2a**: 176.2 , **2b**: 178.1 , **2c**: 178.1 , **4**: 180.0°). Wie NBO-Analysen zeigen (NBO = natural bond orbital),^[23] ist das freie Elektronenpaar (LP) am Stickstoffatom in einem reinen p-Atomorbital lokalisiert. Wie zu erwarten, befindet sich das dreifach koordinierte P-Atom in **1** (Abbildung 1, links) in einer trigonal pyramidalen Umgebung. Des Weiteren ist die P–N_{Amin}-Bindung mit $1.6468(8)$ Å verkürzt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62$ Å);^[24] dies deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin, was auf Hyperkonjugation des LP am Amin-Stickstoffatom mit einem antibindenden $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Orbital zurückzuführen ist. Diese p-LP(N) \rightarrow $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung bewirkt ebenfalls eine verlängerte P–Cl1-Bindung ($2.1074(5)$ Å, vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.04$ Å)^[24] in **1**. Ähnliche Strukturmerkmale mit kleinen P–N-Abständen ($[(1.67 \pm 3)$ Å] wurden bereits in verschiedenen Aminoiminophosphanen beobachtet ($\text{R}_2\text{N-P=N-R}'$).^[25] Noch kleinere P–N_{Amin}-Abstände zwischen 1.59 und 1.60 Å wurden in den Kationen von **2a**, **2b**, **2c** und **4** (**2a**: $1.595(2)$,^[26] **2b**: $1.580(2)$, **2c**: $1.601(2)$ und **4**: $1.597(2)$ Å) gefunden. Diese können als typische P–N-Doppelbindung verstanden werden (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62$ Å;^[24] $1.59(1)$ und $1.60(1)$ Å in $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$).^[6] Im Unterschied zu **1** zeigen NBO-Analysen für **2a–c** und **4** eine lokalisierte N–P– π -Doppelbindung, was für Aminophosphoniumionen des Typs $[\text{R}_2\text{N}=\text{P-X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$) zu erwarten ist.

Kovalente Azide weisen, wie bereits häufig beobachtet, eine typische „trans-bent“-Konfiguration auf (in Bezug auf das P-Atom, P–N1–N2–N3 180.0°), mit einem N1–N2–N3-Bindungswinkel von $172.2(2)^\circ$ und einem formal sp^2 -hybridisiertem N _{α} -Atom (N2–N1–P $121.1(1)^\circ$). Interessanterweise liegt die gesamte NPNNN-Kette, wie auch beide Siliciumatome, in einer Ebene (N1–P–N4–Si2 180.0°), wobei diese Anordnung energetisch bevorzugt zu sein scheint. Da das gesamte $\text{Si}_2\text{N}_4\text{P}$ -Gerüst im azidsubstituierten Kation von **4** planar ist, findet man eine starke Delokalisierung von π -Elektronen in dieser Ebene und senkrecht dazu (Abbildung 4), was zu einem kleinen P–NNN-Abstand von $1.673(2)$ Å führt, der wiederum auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet. Dagegen spricht der P–NNN-Abstand in 1-Azido-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazonium-Salz mit $1.706(3)$ Å für eine typische Einfachbindung (Schema 1, Spezies C).^[7a]

Das NBO-Lewis-Bild^[23] von **4** zeigt zwei σ -PN-Bindungen und eine P–N_{Amin}-Doppelbindung wie in Lewis-Formel **I** (Abbildung 4b). Jedoch sind beide LPs am N_{Azid}-Atom stark in das $\pi^*(\text{P-N}_{\text{Amin}})$ -Orbital delokalisiert mit einer Hyperkonjugationsenergie von $\Delta E^{(2)} = 39$ kcal mol⁻¹, was einer kovalenten $\pi(\text{P-N}_{\text{Azid}})$ -MO-Bindungsordnung von 0.16 entspricht (vgl. 0.46 für $\pi(\text{P-N}_{\text{Amin}})$). Daraus folgt, dass im VB-Bild das π -Bindungssystem am besten durch mindestens vier Resonanzstrukturen beschrieben wird (Abbildung 4, unten). Dieses nicht zu vernachlässigende π -Bindungssystem entlang der NPNNN-Einheit könnte auch einer der Gründe sein, warum die Staudinger-Reaktion in Lösung erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Sowohl die σ - als auch die π -P–N-Bindungen sind stark polarisiert (Tabelle 1).^[10] Zum Beispiel sind nur 24% der P–N_{Amin}-Doppelbindung in **4** am Phospho-

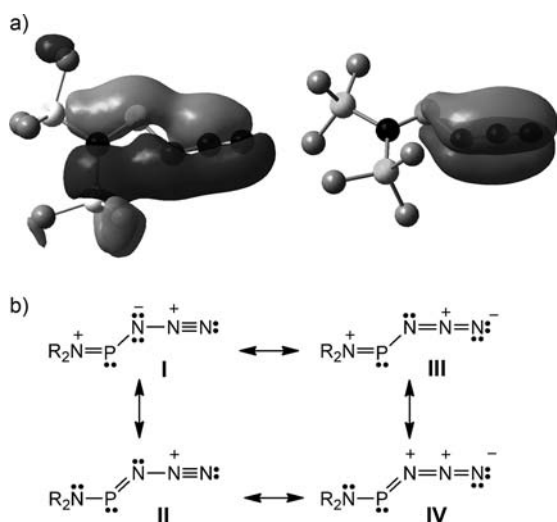


Abbildung 4. a) Ausgewählte Molekülorbitale des Kations in **4**, welche delokalisierte π -Bindungselektronen in der Ebene (links) und senkrecht dazu (rechts) entlang der NPN₃-Einheit zeigen. b) Lewis-Formeln der π -Bindung entlang der NPN₃-Einheit.

Tabelle 1: Berechnete Partialladungen [e] und Ladungstransfers Q_{CT}^{tot} [e] in isolierten Ionenpaaren von **1**, **2a–c** und **4**^[14b] zusammen mit Partialladungen des [(Me₃Si)₂N=P-X]⁺-Ions.^[a]

	1	2a	2b	2c	4
$q(P_{Salz})$	1.05	1.19	1.21	1.19	1.41
$q(N_{Amin,Salz})$	-1.65	-1.54	-1.51	-1.52	-1.51
$q(X_{Salz})$ ^[a]	-0.31	-0.21	-0.20	-0.17	-0.33
$q(P_{Kat})$	1.24	1.26	1.20	1.20	1.37
$q(N_{Amin,Kat})$	-1.49	-1.52	-1.46	-1.46	-1.47
$q(X_{Kat})$ ^[a]	-0.18	-0.18	-0.18	-0.17	-0.31 ^[e]
Q_{CT}^{tot} ^[b]	0.66 ^[c]	0.19 ^[d]	0.12 ^[d]	0.12 ^[d]	0.07 ^[d]

[a] **1** wurde formal als Salz betrachtet [(Me₃Si)₂N=P-Cl]⁺[Cl]⁻. **1** und **2a–c**: X = Cl; **4**: X = N₃. [b] Q_{CT}^{tot} = Ladungstransfer in Bezug auf das [(Me₃Si)₂N=P-X]⁺-Ion (X = Cl für **1**, **2a–c** und X = N₃ für **4**), es folgt: $Q_{Kation} = n - 1 - Q_{CT}^{tot}$. [c] $Q_{CT}^{tot} = q(Cl^-)$. [d] $Q_{CT}^{tot} = 1 + \sum q(A_i)$ mit A_i-Atom des Anions. [e] $q(N_{Azid,Salz}) = -0.72$ und $q(N_{Azid,Kation}) = -0.70$.

ratom lokalisiert. Ähnliche Werte (23–24 %) wurden auch für die σ -Bindungen in **1**, **2a–c** und **4** gefunden.

Interessanterweise werden signifikante Kation-Anion-Wechselwirkungen in den Salzen **2a–c** beobachtet, aber nur schwache Van-der-Waals-Kontakte in der Azidspezies **4**. Die lokalisierten nichtbindenden Elektronenpaare am GaCl₄⁻-Ion (Ga₂Cl₇⁻ oder AlCl₄⁻) können effektive elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Kation eingehen, und die Ionenpaarbildung stabilisiert so das reaktive Phospheniumion. Die kleinsten P...ClGaCl₃-Abstände in **2a** liegen mit 2.870 und 3.021 Å wesentlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{vdw}(P-Cl) = 3.70$ und $\sum r_{kov}(P-Cl) = 2.04$ Å,^[24] 3.867(6), 3.976(6) und 4.020(6) Å in [(iPr₂N)₂P]⁺[GaCl₄]⁻), was auf starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen hinweist.^[6] Ähnlich kurze Kontakte finden sich in **2b** und **2c** (2.8–3.1 Å), wohingegen nur sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ionen in **4** beobachtet werden (vier P...Cl-Abstände zwischen 3.392 und 3.749 Å). Die Existenz dieser schwachen Kation-Anion-Wechselwirkungen wird

weiter durch einen kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden Ladungstransfer vom Anion auf das Kation gestützt (Tabelle 1). Verbindung **1** kann ebenfalls in diese Betrachtung mit einbezogen werden, da sie formal als [(Me₃Si)₂N=P-Cl]⁺[Cl]⁻ angesehen werden kann. Der größte Ladungstransfer wurde für **1** ($Q_{CT}^{tot} = 0.66$ e) berechnet, dieser nimmt entlang der Reihe **1** (0.66 e) > **2a** (0.19 e) > **4** (0.07 e) ab. Demzufolge kann das Azidophospheniumion in **4** als fast „nacktes“ [(Me₃Si)₂N=P-N₃]⁺-Ion aufgefasst werden.

Ausgehend von einer äquimolaren Mischung aus (Me₃Si)₂NPCL₂ und GaCl₃ konnten die Aminochlorphosphenium-Salze **2a**, **2b** und **2c** zum ersten Mal isoliert und strukturell charakterisiert werden. Jedoch zersetzt sich **2a** unter Abgabe von Me₃SiCl beim Erwärmen unter Bildung der bisher unbekannt, bei Raumtemperatur stabilen ionischen Flüssigkeit [(Me₃Si)₂N=P-N₃]⁺[GaCl₄]⁻. Nach der Reaktion von **2a** mit Me₃SiN₃ wurde **4** isoliert. Dieses Produkt enthält ein hoch reaktives und labiles Azidophospheniumion [(Me₃Si)₂N=P-N₃]⁺, das die erste Spezies mit einer Azidgruppe an einem zweifach koordiniertem Phosphoratom darstellt. Das Kation [(Me₃Si)₂N=P-N₃]⁺ kann formal als Phosphapentazeniumion betrachtet werden, wobei das planare Molekülgerüst auf eine starke Delokalisierung von π -Elektronendichte hindeutet. Dieses Kation ist nur bei Temperaturen unterhalb -40 °C stabil. Beim Erwärmen findet keine Cyclisierung zum Tetrazaphosphol statt, sondern eine Zersetzung zu oligomeren PN-Spezies in einer Staudinger-Reaktion. Es darf angenommen werden, dass eine kinetische Stabilisierung notwendig ist, damit die Cyclisierung gegenüber der Staudinger-Reaktion bevorzugt wird.

Eingegangen am 8. März 2012

Online veröffentlicht am 4. Mai 2012

Stichwörter: Azide · NBO-Analyse · Phospheniumionen · Reaktive Kationen · Strukturaufklärung

- [1] a) K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433–434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384–385; b) K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1325–1331.
- [2] a) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **1980**, *10*, 193–284; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382; c) „Phosphenium Cations“: M. Sanchez, M.-R. Mazieres, L. Lamande, R. Wolf in *Multiple Bond and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, D. J. Scherer), Georg Thieme, Stuttgart, **1990**, Kap. 0.1, S. 129–148.
- [3] D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106.
- [4] a) R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Z. Anorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042–3046; b) C. W. Schultz, R. W. Parry, *Z. Anorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046–3050; c) M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994–1002.
- [5] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784–7786; b) A. H. Cowley, C. Cushner, M. Lattman, H. L. McKee, J. S. Szobota, J. C. Wilburn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 789–797.
- [6] N. Burford, P. Losier, C. Macdonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1434–1439.
- [7] a) D. Michalik, A. Schulz, A. Villingner, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; b) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villingner, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35–43.

- [8] a) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842.
- [9] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606.
- [10] S. Herler, A. Villinger, J. Schmedt auf der Günne, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790–7793.
- [11] a) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5327–5331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5221–5224.
- [12] a) A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2011**, 30, 284–289; b) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7737–7740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7575–7577; c) A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8190–8194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8017–8020; d) W. Baumann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9672–9675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9530–9532.
- [13] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C3–C7.
- [14] a) Experimentelle Details, Eigenschaften und Strukturdaten finden sich in den Hintergrundinformationen; b) außerdem eine Zusammenfassung der NBO- und MO-Daten. Die Rechnungen wurden auf dem pbe1pbe/aug-cc-pVDZ-Niveau durchgeführt. CCDC 8878830 (**1**), 878831 (**2a**) und 878834 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] a) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009; b) A. Vij, W. W. Wilson, F. S. Tham, G. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6308–6313.
- [16] a) M. H. Holthausen, K. Feldmann, S. Schulz, A. Hepp, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3374–3387; b) Y. Carpenter, N. Burford, M. L. D. Lumsden, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3342–3353; c) N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14404–14410; d) C.-W. Tsang, C. A. Rohrick, T. S. Saini, B. O. Patrick, D. P. Gates, *Organometallics* **2004**, 23, 5913–5923.
- [17] [Mes*NP]⁺-Salze sind bekannt: a) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1715–1716; b) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8829–8830.
- [18] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2916–2919.
- [19] a) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, 58B, 786–794; b) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
- [20] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. v. d. Goenna, W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1513–1517.
- [21] M.-R. Mazieres, M. Sanchez, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 26, 97–99.
- [22] a) M.-R. Marre, M. Sanchez, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* **1982**, 13, 27; b) M.-R. Marre, M. Sanchez, R. J. Wolf, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 566–567.
- [23] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit..
- [24] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [25] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217–237.
- [26] Die Lagen des Kations und des Anions in **2a** und **2c** sind ungeordnet, ebenso wie die Lage eines Kations in **2b**.