

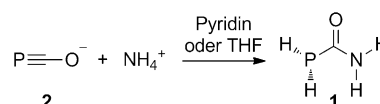
Neue Phosphor-Analoga altbekannter Stickstoffverbindungen – keine „Carbon-Kopien“

Dietrich Gudat*

Hauptgruppenelemente · Homologe Verbindungen · Koordinationsverbindungen · Phosphor · Synthesemethoden

Das Elemente einer Gruppe des Periodensystems ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen, ist ein grundlegendes und weithin akzeptiertes Konzept. Es wird durch viele Fallbeispiele gestützt, in denen Verbindungen homologer Elemente mit gleicher Stöchiometrie ähnliche Struktur und Reaktivität aufweisen. Vor allem in den letzten Jahrzehnten wurden jedoch immer mehr Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente synthetisiert, die sich in Struktur und chemischem Verhalten von ihren leichteren Homologen unterscheiden. Dies führte zu einer Perspektivänderung unter Betonung des manchmal verdrängten Aspektes, dass sich die elektronischen Eigenschaften der schwereren Elemente einer Gruppe grundlegend von denen des leichtesten Elements (der 2. Periode) unterscheiden.^[1] Die Ursache dieser Ungleichheit – wichtige Einflüsse sind die viel größeren Atomradien der schwereren Elemente und deren geringe Neigung zu isovalenter Hybridisierung oder Bildung von Mehrfachbindungen – sind heute gut verstanden.^[1] Vergleichende Studien an homologen Molekülen bleiben aber spannende Testfälle, um unser chemisches Verständnis stets aufs neue von wechselnden Standpunkten aus zu hinterfragen. Die Analyse solcher Fälle kann helfen, Einsichten in Struktur, Bindungsverhältnisse und Reaktivität über die betroffenen Spezies hinaus zu verfeinern und zu vertiefen. Unter diesem Gesichtspunkt ist jüngst publizierten Berichten^[2,3] über zwei Phosphoranaloga altbekannter und grundlegend wichtiger Stickstoffverbindungen besondere Aufmerksamkeit beizumessen.

Die unlängst von Jupp und Goicoechea^[2] beschriebene Synthese (Schema 1) des Phosphanocarboxamids (Carbamoylphosphan) **1** zeigt enge Parallelen zu Friedrich Wöhlers bahnbrechender Harnstoffsynthese aus Silbercyanat und Ammoniumchlorid, die oft als Geburtsstunde der organischen Synthesechemie angesehen wird.^[4] Flüssiges **1** ist erstaunlich luft- und wasserstabil, und seine Fähigkeit, über die NH₂-Gruppe als Wasserstoffbrückendonator zu agieren, ermöglichte die Herstellung eines Kronenetherkomplexes, der

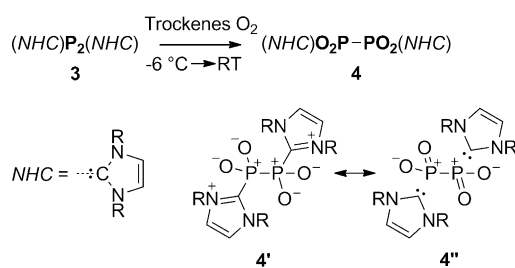


Schema 1. Synthese von Phosphanocarboxamid.

röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. Das Molekül enthält eine planare Amideinheit mit eingeschränkter Drehbarkeit um die C-N-Bindung und eine pyramidale, frei drehbare PH₂-Gruppe. DFT-Rechnungen sagen eine große HOMO/LUMO-Lücke und erhebliche Delokalisierung des HOMO zwischen Phosphor und Sauerstoff voraus, die eine plausible Erklärung der Luftstabilität gestatten.

Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von **1** sind nicht ungewöhnlich, und es ist eher die vom Phosphaethinolat – dem höheren Homologen des Cyanats – ausgehende Synthese, die einen genaueren Blick verdient. Obwohl das Anion **2** bereits 1992 von Becker et al. hergestellt wurde,^[5] weckte es erst in Zusammenhang mit der jüngsten Entdeckung alternativer Syntheserouten größeres Interesse.^[6] In Reaktivitätsstudien wurde gezeigt, dass **2** [2+2]-Cycloadditionen mit Heterocumulenen und durch Elektrophile induzierte Dimerisierungsprozesse eingeht, die unüblich oder ganz unbekannt für Cyanat sind,^[6] und dass sich beide Anionen auch in ihren Koordinationseigenschaften unterscheiden.^[7] Die Reaktion mit Ammoniumsalzen zeigt nun einen Fall, in dem die Reaktivität von Phosphaethinolat offensichtlich der seines leichteren Homologen gleicht. Auch wenn es auf den ersten Blick paradox erscheint, haben Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verhalten beider Anionen denselben Ursprung, nämlich die größere Elektrophilie von PCO[−] gegenüber der von NCO[−] zusammen mit der höheren Tendenz des ersteren, π -Bindungen zugunsten der Bildung eines σ -Bindungsgerüsts aufzugeben, und können als Manifestation unterschiedlicher Aspekte der typischen Reaktivität „schwerer“ Mehrfachbindungssysteme angesehen werden. Interessanterweise führt Erhitzen einer Lösung von **1** nicht zur Umkehr der Bildungsreaktion, sondern zur Freisetzung von PH₃ und Isocyanensäure.^[2] Da es bisher keine Hinweise auf eine Reversibilität dieses Vorgangs gibt, scheint es naheliegend, dass die Synthese von **1** aus PH₃ und Isocyanensäure nicht möglich ist und das Synthesepotenzial der Phosphormehrfachbindung in PCO[−] somit eine elementare Voraussetzung für den Zugang zu **1** ist.

[*] Prof. Dr. D. Gudat
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: gudat@iac.uni-stuttgart.de
Homepage: <http://www.iac.uni-stuttgart.de/AGGudat>



Schema 2. Synthese von **4** und archetypische Resonanzstrukturen **4'**, **4''** (Elektronenpaare an anderen Atomen als Kohlenstoff wurden weggelassen; die Darstellung der P-C-Bindungen von **4''** als „no bond“-Grenzstruktur wurde gewählt, um die Verwendung von Pfeilen in einer mesomeren Grenzstruktur zu vermeiden; R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

In einer weiteren erwähnenswerten Arbeit untersuchten Robinson et al. die Oxygenierung der Diphosphorverbindung **3** zu **4** (Schema 2), in dem ein O₂PPO₂-Kern durch zwei Imidazolylfragmente eingerahmt wird.^[3] Wie schon das Ausgangsmaterial **3** wird das Produkt als Donor-Akzeptor-Komplex betrachtet,^[3] bestehend aus einer Lewis-aciden und formal neutralen Diphosphortetroxideinheit, die für sich allein ein einmaliges topologisches Analogon von N₂O₄ ist, und zwei neutralen Carbenliganden, die den Phosphoratomen zu einer tetraedrischen Koordinationssphäre verhelfen (die Tendenz dazu ist eine bekannte Folge des größeren Atomradius und der geringeren Elektronegativität von Phosphor gegenüber Stickstoff und wird z. B. auch in der Strukturdivergenz zwischen polymerem (HPO₃)_n und monomerem HNO₃ sichtbar). Dieser Interpretationsansatz wurde im Wesentlichen aus Röntgenstrukturanalysen an wasserfreiem **4** und dem Dihydrat **4**(H₂O)₂ sowie ergänzenden DFT-Rechnungen abgeleitet. Die Strukturuntersuchungen belegen, dass die P-P- und P-C-Bindungen länger als üblich sind und bei Hydratation in ihrer Länge variieren sowie dass die P-O-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen. Die Rechnungen sagen niedrige kovalente P-C- und P-P-Bindungsordnungen und eine Nettoladung von –0.8 für den hoch polaren P₂O₄-Kern voraus. Während Schwäche und Flexibilität der P-C-Bindung in der Tat als Indikatoren für eine dative Bindung angesehen werden können,^[8] lässt der erhebliche Ladungstransfer zwischen den Molekülfragmenten aber auch auf einen gewissen Betaincharakter schließen, und die Einbeziehung aller Teilaspekte liefert so ein mehrdeutiges Resultat. Im Licht der unlängst geübten Kritik am übermäßigen Gebrauch dativer Bindungen zur Beschreibung elektronischer Strukturen von Hauptgruppenelement-Verbindungen^[9] lassen sich die Bindungsverhältnisse in **4** wohl realistischer durch Überlagerung Donor-Akzeptor-artiger (z. B. **4''**) und zwitterionischer Grenzstrukturen (z. B. **4'**) beschreiben. Diese Darstellung von **4** als Hybrid zwischen Lewis-Base-Komplex von P₂O₄ und zwitterionischem Hypophosphonat ist in Einklang mit der Ähnlichkeit der Bindungslängen in den P₂O₄-Einheiten von **4** und einem strukturell charakterisierten Hypophosphat mit dem Anion [(RO)₂P-PO₂(OR)]^{2–} (R = SiMe₃)^[10] wie auch mit der Beschreibung von Pyridinaddukten des Dithiophosphorylchlorids, (py)(Cl)PS₂,^[11] und einiger Phosphinate, die isolierte, Carben-substituierte RPO₂-Fragmente enthalten.^[12] In

Übereinstimmung mit der generell größeren thermischen Stabilität von P-P- gegenüber N-N-Einfachbindungen wurde bisher keine Fragmentierung von **4** in zwei Moleküle (NHC)PO₂ (NHC = N-heterocyclisches Carben), die die leicht erfolgende Spaltung von N₂O₄ nachahmt, beobachtet.

Auch wenn die Synthese von **4** aus **3** und O₂ bekannten Reaktionen von C-Diamino-Phosphaalkenen gleicht, ist die Erhaltung der P-P-Bindung während der Oxidation bemerkenswert.^[12,13] Ungeachtet der noch ungeklärten mechanistischen Einzelheiten wird die Oxygenierung dieser Bindung vermutlich durch die effektive sterische Abschirmung des P₂O₄-Kerns durch die sehr sperrigen Substituenten verhindert. Da Hypophosphate und Hypophosphite gewöhnlich über reduktive Prozesse hergestellt werden, umreißt die Synthese von **4** in jedem Fall eine neue, komplementäre Strategie zur Generierung partiell oxygenierter Polyphosphorverbindungen durch kontrollierte Oxidation von Vorläufern mit Phosphor in niedrigen Oxidationsstufen. In Verbindung mit der Aussicht, Ligandentransferreaktionen zum Austausch des sterisch anspruchsvollen „Carbendonors“ nutzen zu können, dürfte dieser Ansatz das Tor zu weiteren Untersuchungen ungewöhnlicher und höchstwahrscheinlich hoch reaktiver Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen aufstoßen.

Summa summarum haben das Phosphancarboxamid **1** und das Donor-Akzeptor-Addukt/Betain **4** formale Ähnlichkeiten mit homologen Stickstoffverbindungen (Harnstoff, N₂O₄); ihre Synthese, Struktur und chemische Eigenschaften zeigen jedoch spezifische Abweichungen, die einmal mehr das Augenmerk auf die Lehrmeinung richten, dass sich die elektronischen Eigenschaften der schweren Elemente einer Gruppe von denen des leichtesten Vertreters unterscheiden. Die neuen Verbindungen haben großes Potenzial für die Entwicklung innovativer Anwendungen oder neuartiger Synthesewege, die den Weg zu weiteren spannenden Molekülen ebnen.

Eingegangen am 23. Januar 2014

Online veröffentlicht am 9. April 2014

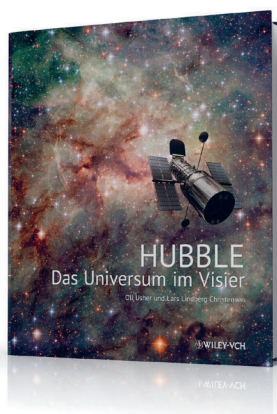
- [1] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171–177.
- [2] A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19131–19134.
- [3] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19139–19142.
- [4] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1828**, 87, 253–256.
- [5] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72–82.
- [6] a) I. Krummenacher, C. C. Cummins, *Polyhedron* **2012**, 32, 10–13; b) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützner, H. Grützner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8570–8574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8420–8423; c) A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10248–10251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10064–10067.
- [7] S. Alidori, D. Heift, G. Santiso-Quinones, Z. Benkö, H. Grützner, M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14805–14811.
- [8] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992–1007.
- [9] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 370–374.

- [10] C. Rüflin, U. Fischbach, H. Grützmacher, J. Levalois-Grützmacher, *Heteroat. Chem.* **2007**, 18, 721–731.
- [11] M. T. Averbuch-Pouchot, M. Meisel, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1937–1939.
- [12] a) L. Weber, G. Dembeck, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 579–582; b) F. E. Hahn, D. Le Van, M. C. Moyes, T. von Fehren, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3241–3244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3144–3148.
- [13] Da **3** angesichts der Bindungsabstände im C₂P₂-Kern ebenfalls als 1,1,4,4-Tetramino-2,3-diphosphabutadien angesehen werden kann, entspricht seine Reaktivität dem allgemeinen Muster.

Neugierig?



Sachbücher von **WILEY-VCH**



OLI USHER und
LARS LINDBERG CHRISTENSEN
Hubble

Das Universum im Visier

ISBN: 978-3-527-41208-2
Dezember 2013 150 S. mit
80 Farbbabb.
Gebunden € 29,90

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Februar 2014

Erst kürzlich begeisterte das Weltraumteleskop Hubble wieder einmal die Welt mit neuen, faszinierenden Bildern einer sogenannten Sternfabrik. Die Aufnahmen aus den Tiefen des Universums, die Hubble regelmäßig liefert, sind immer spektakulär und seit seinem Start 1990 avancierte HST (Hubble Space Telescope) zu einem der bekanntesten und populärsten wissenschaftlichen Geräte der Geschichte. Alle lieben Hubble und seine Aufnahmen.

Mit dem prachtvollen Band *Hubble. Das Universum im Visier* gibt es diese Faszination nun zum »immer wieder Ansehen« für Zuhause. Das Buch zeigt rund 80 von Hubble gemachte Aufnahmen zu diversen Phänomenen des Kosmos, kompakte Texte erklären diese ergänzend und verständlich. Eine DVD mit umfangreichem Bild- und Filmmaterial komplettiert dieses ganz besondere Werk.

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61
D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-914 00
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH