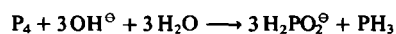


- [2] Übersicht: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 32.
 [3] J. Cason, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2078; K. Dimroth, A. Berndt, R. Volland, *Chem. Ber.* 99 (1966) 3040.
 [4] G. Hesse in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VI/1d, Thieme, Stuttgart 1978, S. 76.
 [5] Nach dem Hookeschen Gesetz sollte die ^{13}C -markierte Keto-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei 1649 cm^{-1} absorbieren.
 [6] Nach dem Hookeschen Gesetz sollte die ^{13}C -markierte Keten-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei 2085 cm^{-1} absorbieren.
 [7] Ketoform von 7: $\delta = 192.2$ (C=O), 167.8 (COOCH_3); Enolform von 7: $\delta = 171.5$ (C-OH), 173.5 (COOCH_3).
 [8] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim / Academic Press, New York 1970.

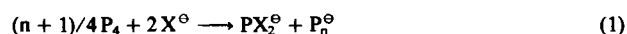
P₄-Abbau mit und ohne Disproportionierung**

Von Alfred Schmidpeter*, Günther Burget,
Hans Georg von Schnering und Dieter Weber

Weißer Phosphor wird von wäßrigen Alkalimetallhydroxid-Lösungen z. B. nach folgender Gleichung



nucleophil abgebaut und disproportioniert dabei formal zu den P₄-Fragmenten 3P^\ominus und $\text{P}^{3\ominus}$, die durch Anlagerung von OH^\ominus bzw. H^\ominus allerdings stark modifiziert sind. Wir haben zum P₄-Abbau anstelle des Hydroxid-Ions weiche Anionbasen X^\ominus verwendet und erhielten nun Produkte, in denen die Fragmente besser erkennbar bleiben. Das 4-Valenzelektronen-Teilchen P^\ominus wird durch die Addition zweier Liganden X^\ominus zum Anion PX_2^\ominus mit Oktett-Konfiguration am P stabilisiert, und die Ladung von $\text{P}^{3\ominus}$ verteilt sich auf mehr oder weniger viele Phosphoratome unter Bildung eines Polyphosphids [Gl. (1)].

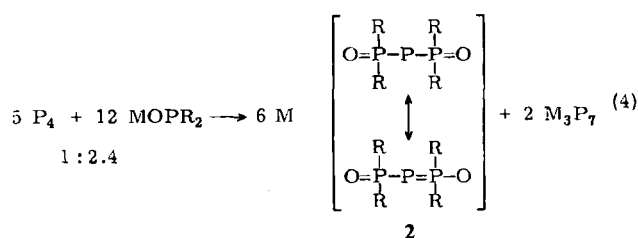
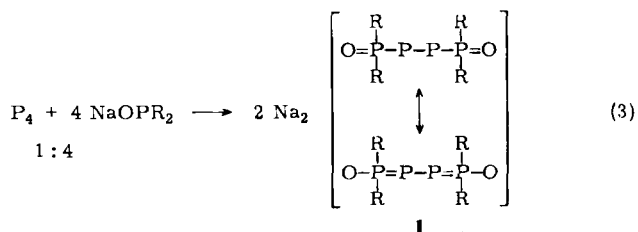


Für $\text{X}=\text{CN}$ kann man auf diesem Weg Salze des schon früher durch Reduktion von $\text{P}(\text{CN})_3$ erhaltenen Dicyanphosphid-Ions^[1] präparativ herstellen^[2]. Analog reagieren auch Lithium-triphenylstannid, Alkalimetallalkyl- und -arylphosphide^[3] sowie -phosphite, -phosphonite und -phosphinite^[4].

In günstigen Fällen läßt sich P₄ auch ohne Disproportionierung abbauen [Gl. (2)]. Die Base X^\ominus bewirkt dabei einen Zerfall von P₄ in zwei P₂-Hälften. Deren 10-Valenzelektronen-System (das sich anders als bei N₂ nicht ausreichend π -stabilisieren kann) wird dabei durch zwei X^\ominus um vier Elektronen ergänzt.



Mit $\text{NaX} = \text{Natrium-diethyl- und -diphenylphosphinit}$ wurden beide Reaktionsarten verifiziert. Entscheidend ist das Molverhältnis von P₄ zu X^\ominus . Beträgt das Molverhältnis 1:4, so entsteht in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur momentan und vollständig das Salz 1 [Gl. (3) \rightleftharpoons (2), $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$]. Ein Baseüberschuß bleibt unumgesetzt. Wird der Baseanteil verringert, so daß nicht mehr für jede P₂-Einheit zwei Phosphinit-Liganden zur Verfügung stehen, dann disproportioniert ein Teil des Phosphors zu 2a und Na₃P₇ [Gl. (4) \rightleftharpoons (1), $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$, $n=7/3$]. Beim Molverhältnis 1:2.4 findet nur Disproportionierung statt. Wird noch weniger Base zugesetzt, so entstehen [z. B. nach Gl. (5) \rightleftharpoons (1), $n=8$] als Reduktionsprodukt phosphorreichere Natriumpolyphosphide, die schließlich ausfallen.



a, M = Na; b, M = Li; R = Et, Ph

1a und 2a unterscheiden sich stark in ihrer Hydrolyseempfindlichkeit: Während 1a von Wasser momentan zerstört wird, bleibt 2a tagelang bestehen.

Lithium- statt Natriumphosphinite reagieren auch bei größerem Überschuß nur im Molverhältnis 1:2.4 nach Gl. (4) unter Disproportionierung zu 2b und Li₃P₇. Letzteres kann (ebenso wie Na₃P₇) durch Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material^[3b] belegt werden^[5]. Wird das Molverhältnis P₄:Base bis auf 1:0.9 erniedrigt, so entsteht außer 2b ein unlösliches Polyphosphid, für das sich aus der Stöchiometrie von Gl. (5) die Zusammensetzung Li₂P₁₆^[3c] ergibt. Bei noch geringerem Lithiumphosphinit-Anteil bleibt ein Teil des weißen Phosphors unumgesetzt.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1 und 2 in THF bei Raumtemperatur [a].

	$\text{M}_2[\text{O}-\text{P}_2-\text{P}_1-\text{P}_3-\text{P}_4-\text{O}]$ 1		$\text{M}[\text{O}-\text{P}_2-\text{P}_1-\text{P}_3-\text{O}]$ 2				
	M	R	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P}_2-\text{P}_1)$	$^1J(\text{P}_1-\text{P}_3)$	$^2J(\text{P}_2-\text{P}_3)$
			P2	P1	[Hz]	[Hz]	[Hz]
1	Na	Et	82.2	-204.5	537.8	275.8	-4.3
	Na	Ph	69.4	-183.1	573.5	268.1	-3.4
2a	Na	Et	77.3	-154.3	395.0		
	Na	Ph	55.6	-116.4	397.7		
2b	Li	Et	79.1	-166.0	402.0		
	Li	Ph	58.8	-127.9	402.5		

[a] Bei tieferen Temperaturen erkennt man je zwei isomere Anionen in 1 mit nahezu gleichen ^{31}P -NMR-Daten.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. D. Weber
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

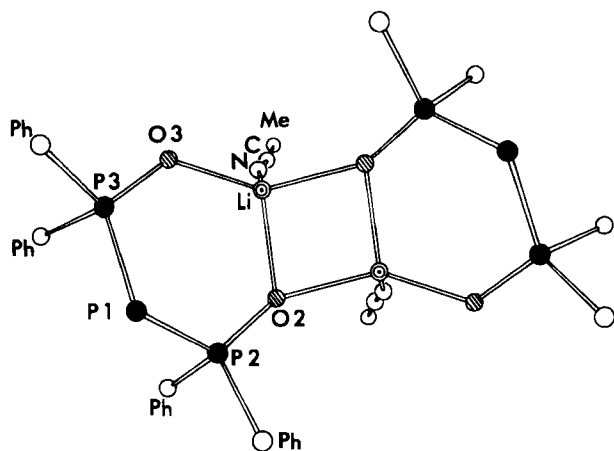


Abb. 1. Struktur von $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}]^{\ominus}_3\text{Li}^{\oplus}\cdot\text{CH}_3\text{CN}]_2$ **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, im Kristall. Von den Phenylgruppen ist nur C1 gezeigt. Monoklin, C2 (Nr. 5), $a=2130.0(7)$, $b=896.9(4)$, $c=1522.2(14)$ pm, $\beta=118.22(6)^\circ$, $Z=2$, $V=2562.35\cdot 10^6$ pm³, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL 3.0), $R=0.091$ ($R_w=0.089$). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: P1-P2 212.3(5), P1-P3 215.9(5), P2-O2 150.5(7), P3-O3 150.3(7), O2-Li 198.9(25), O3-Li 185.0(27); P2-P1-P3 95.3(1), P1-P2-O2 118.2(4), P1-P3-O3 117.6(4), P3-O3-Li 129.3(9), P2-O2-Li 125.4(9), O2-Li-O3 107.6(10). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50917, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Struktur der Verbindungen **2** bzw. **1** ist durch ihre charakteristischen ^{31}P -NMR-Signale (A_2X - bzw. $[\text{AX}]_2$ -System) gesichert (Tabelle 1), die Struktur von **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, außerdem durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] (Abb. 1). Lithium ist in **2b**, $\text{R}=\text{Ph}$, nicht (wie etwa in $\text{LiP}(\text{iBu})_2$)^[7] an Phosphor, sondern an die beiden Sauerstoffatome des Anions koordiniert, was den Anteil der mesomeren Grenzformel mit der Anionladung am Sauerstoff unterstreicht. Der Chelat-Sechsring hat Wannenform (mit P1 und Li außerhalb der P_2O_2 -Ebene). Der PPP-Winkel entspricht mit $95.3(1)^\circ$ insbesondere dem im Pyrrolidinium-Salz **2**, $\text{M}=\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{R}=\text{iPrO}^{\ominus}$. Die beiden PP-Bindungen sind aufgrund der durch die Dimerisierung gestörten Spiegelsymmetrie des Rings ungleich lang und mit 214.1 pm im Durchschnitt etwas länger als im Pyrrolidinium-Salz von **2**.

Eingegangen am 21. Mai,
ergänzt am 29. Juni 1984 [Z 843]

- [1] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* 89 (1977) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 704.
- [2] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] Über Umsetzungen von Li oder KPH_2 und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit P_4 , die aber zu weitergehenden Reaktionen führen, ist mehrfach berichtet worden: a) F. Knoll, G. Bergerhoff, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 814; b) M. Baudler, W. Faber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3394; c) M. Baudler, O. Exner, *ibid.* 116 (1983) 1268; d) G. Fritz, J. Härer, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 65.
- [4] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 23.
- [5] Vgl. W. Höhle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* 96 (1984) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.
- [6] 100 mmol LiPPh_2O in 150 mL THF und 13.0 g (105 mmol) P_4 werden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der sich bildende schwarze, verbackene, feste Niederschlag wird durch eine Fritte abgesaugt. Das rote Filtrat wird eingengt und das farblose **2b** $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{Ph}$) daraus durch Zugabe von Acetonitril und Pentan zur Kristallisation gebracht; Ausbeute 17.3 g (72%).
- [7] R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7459.
- [8] D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 81; D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, E. Fluck, *ibid.* B38 (1983) 208.

$[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$ – Ein solvatisierter Ionenkomplex von Trilithiumheptaphosphid**

Von Wolfgang Höhle, Hans Georg von Schnering*, Alfred Schmidpeter und Günther Burget

Kristalline Solvate salzartiger Verbindungen sind Zwischenstufen des Übergangs von der durch Kationen und Anionen gemeinsam gebildeten polymeren Struktur zur Lösung, in der solvatisierte, voneinander getrennte Ionen vorherrschen. Dabei ist der Wechsel zwischen der Struktur aus hochkoordinierten Ionen M^{\oplus} , X^{\ominus} und dem solvatisierten Ionenkomplex oder Molekül mit einer einschneidenden Reorganisation verbunden. Ein schönes Beispiel dafür ist das Lithiumphosphid Li_3P_7 . Das leuchtend gelbe *solvensfreie* Li_3P_7 ^[1] bildet eine hochkoordinierte Struktur ohne Andeutung von „ Li_3P_7 “-Einheiten, dagegen mit Bindungen von Lithium zu allen Phosphor-Atomen. Kristallines Li_3P_7 löst sich nicht in Toluol, sehr langsam in Ethern zu gelbgrünen und langsam in Ethylendiamin zu *farblosen* Lösungen^[2]. Jedoch erhält man solvatisiertes Li_3P_7 auch direkt bei Reaktionen in Ethern^[3–5] als *farbloses Solvat* $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{sol})_3$. In Lösung wird Valenzfluktuation im P_7^{\ominus} -Ion beobachtet^[3–5]. Die ^{31}P -NMR-Signale weisen auf ^7Li -Kopplungen hin^[3], so daß offenbar auch in Lösung solvatisierte Li_3P_7 -Ionenkomplexe vorliegen, aber keine isolierten P_7^{\ominus} -Ionen, was für den Ablauf der Valenzfluktuation bedeutsam ist^[6]. Die Bestimmung der Struktur eines Solvats erschien uns deshalb wichtig^[7].

Als erstes gut kristallisierendes Solvat wurde $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$ bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2(\text{tmeda})$ erhalten (tmeda = Tetramethylethylen-diamin)^[8]. Alkalimetallsalze von $\text{Ph}_2\text{PX}^{\ominus}$ ($\text{X}=\text{O}$, NPh) bewirken eine Disproportionierung von P_4 in $(\text{XPPH}_2)_2\text{P}^{\ominus}$ mit P^{I} als oxidierte und ein Polyphosphid als reduzierte Stufe^[9]. Im vorliegenden Fall ($\text{X}=\text{CH}_2$) fällt das Oxidationsprodukt als rote Schmiere an und konnte nicht identifiziert werden, während das Reduktionsprodukt $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$ in Lösung bleibt und daraus kristallisiert werden kann. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal ($\delta = -122$, Hochfeld) wie bei anderen Solvaten $\text{Li}_3\text{P}_7(\text{sol})_3$, solv = Tetrahydrofuran, Monoglyme^[3,4]. Für solv = Ethylendiamin findet man dagegen schon bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett mit gleicher chemischer Verschiebung. Das weist darauf hin, daß die Fluktuationsfrequenz nicht nur vom Kation, sondern auch vom koordinierenden Solvens abhängt.

$[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$ -Kristalle verwittern schon bei Raumtemperatur oberflächlich unter Verlust von tmeda (Analyse) und lassen sich nicht schmelzen. Die Abgabe von tmeda läßt sich massenspektrometrisch verfolgen; sie steigt mit der Temperatur zunächst langsam, über 100°C sprunghaft an. Im Massenspektrum (180°C , 70 eV) beobachtet man hohe Intensitäten für die Ionen tmeda^{\oplus} und P_4^{\oplus} und daneben vor allem für Fragmente, die mit einer Spezies $\text{LiP}_3(\text{tmeda})^{\oplus}$ – vermutlich tetraedrisch aufgebaut – in Zusammenhang stehen. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt das Vorliegen eines isolierten, solvatisierten Ionenkomplexes $[\text{Li}^{\oplus}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7^{\ominus}$ mit der angenäherten Symmetrie $3m$ (C_{3v}). Die Li-Atome sind verzerrt tetraedrisch an je zwei

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. W. Höhle
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.