

Zur Kenntnis des Pentaphosphacyclopentadienid-Ions, P_5^{3-}

Von Marianne Baudler*, Stilianos Akpoglou,
Dimitrios Ouzounis, Fritz Wasgestian, Bernd Meinigke,
Herbert Budzikiewicz* und Helmut Münster

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir über die Bildung des Pentaphosphacyclopentadienid-Ions **1** bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit Natrium in Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) oder mit Lithiumdihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran (THF) berichtet; daneben entstanden weitere Polyphosphide (vor allem M_2P_{16} , M_3P_{21} und M_3P_{19})^[1]. **1** wurde durch ein Tieffeld-Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = +470.2$), je ein zugehöriges Singulett im ^{23}Na - bzw. 7Li -Spektrum sowie das an Lösungen von NaP_5 analytisch bestimmte Na : P-Verhältnis von 1 : 5 identifiziert. Inzwischen liegen weitere Befunde zur Entstehung, Charakterisierung, Stabilität und Reaktivität von **1** vor, über die wir im folgenden berichten.



Erzeugung einer reinen NaP_5 -Lösung: Von den Alkalimetall-pentaphosphacyclopentadieniden konnte zunächst das Lithiumsalz als reine LiP_5 /THF-Lösung gewonnen werden^[1]. Im Fall der Natriumverbindung war eine Abtrennung der anderen gebildeten Polyphosphide durch Kristallisation aus Diglyme nicht möglich. Wie zufällig beobachtet wurde^[2], wird in THF die Bildungstendenz von NaP_5 durch Anwesenheit von [18]Krone-6 signifikant erhöht und gleichzeitig die Abscheidung der anderen Polyphosphide begünstigt, so daß eine reine NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung erhältlich ist^[3]; NaP_5 entsteht in 12% Ausbeute.

Eigenschaften und Stabilität: Auf diesem Weg hergestellte NaP_5 -Lösungen sind goldorange, extrem oxidationsempfindlich und in Konzentrationen von 10^{-2} M bei Raumtemperatur 7–10 Tage beständig. Diese Lösungen sind deutlich stabiler als die Lösungen von Coronandenfreiem LiP_5 in THF^[1]. Beim weiteren Konzentrieren lagert sich NaP_5 vor allem unter Bildung von Na_2P_{16} und Na_3P_{21} um. Zusatz von Dimethylformamid wirkt stabilisierend, während Kohlenwasserstoffe oder Aktivkohle augenblickliche Zersetzung verursachen.

Charakterisierung: Zusammensetzung und Struktur von **1** wurden durch umfassende spektroskopische Charakterisierung der NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösungen erhärtet. Das ^{31}P -NMR-Singulett erscheint bei etwas höherem Feld ($\delta = +467.2$) als in Diglyme, entsprechend der größeren Polarität des angewendeten Solvensgemisches.

Die erstmalige Bestimmung der Ionenmasse von **1** in Lösung^[4] gelang durch Negativionen-FAB-Massenspektro-

metrie. Bei der Untersuchungsvariante a) (vgl. ^[5]) zeigte sich während des Aufwärmens der Lösung neben Ionen des Solvensgemisches eine Spezies der Masse m/z 155 (P_5^{3-}), die bei weiterer Temperaturzunahme wieder verschwand, während m/z 62 (P_2^{2-}) an Intensität zunahm. Nach Mittelung der Einzelspektren aus dem Temperaturbereich, in dem m/z 155 auftritt, und Subtraktion des unter gleichen Bedingungen registrierten Spektrums des Solvensgemisches weist das Differenzspektrum (neben intensitätsschwachen Ionen der Reihe $[(CH_2)_xO_y \pm H]^\pm$, bedingt durch unvollständige Subtraktion) lediglich die phosphorhaltigen Spezies P_5^{3-} , P_2^{2-} und P_2O^{2-} (m/z 78, Oxidation bei der Probeneinführung) auf. Bei der Untersuchungsvariante b) (vgl. ^[5]) erschien neben den Matrixionen sofort für kurze Zeit das P_5^{3-} -Ion mit hoher Intensität. Damit ist die Ringgröße von **1** definitiv belegt.

Im IR- und Raman-Spektrum der NaP_5 -Lösung beobachtet man (zusätzlich zu den Banden des Solvensgemisches) eine intensive Bande bei 815 cm^{-1} (IR) und eine mittelstarke polarisierte Bande bei 463 cm^{-1} (Raman), die den Schwingungsrassen E'_1 bzw. A'_1 eines planaren fünftomigen Ringes der Symmetrie D_{5h} ($\bar{1}02m$) zugeordnet werden können.

Das UV-Spektrum^[6] (Abb. 1) zeigt zwei $\pi\text{-}\pi^*$ -Banden mittlerer Intensität bei 260 und 320 nm sowie einen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang bei 370 nm. Die 260-nm-Bande weist bei frisch angesetzten verdünnten Lösungen ($c < 10^{-4}$ M) eine Schwingungsstruktur mit Maxima bei 271, 266, 258, 252, 246 und 241 nm auf. Die niedrige Intensität des längstwelligen vibronischen Maximums (271 nm) ist ein Indiz für einen symmetrieverbotenen Übergang entsprechend $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_2$ eines 6π -Elektronensystems vom Cyclopentadienid-Typ^[7]. Insgesamt bestätigt der Habitus des UV-Spektrums den aromatischen Charakter von **1**.

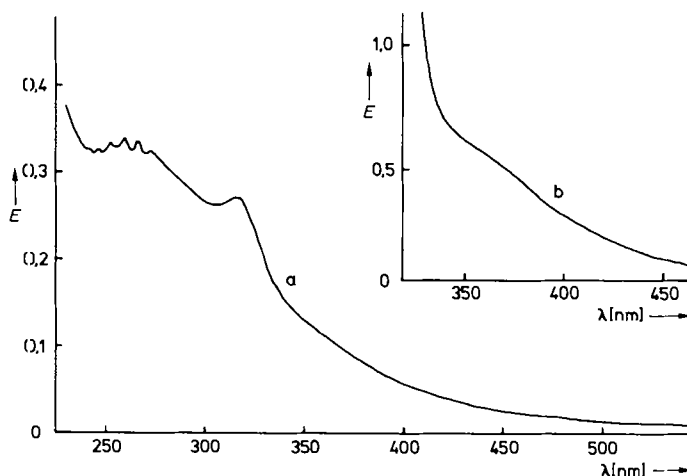


Abb. 1. Elektronenspektrum von NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösungen; Konzentration an NaP_5 ca. $3 \cdot 10^{-5}$ M (a) und 10^{-4} M (b).

Reaktivität: Die Chemie von **1** ist durch Analogien und Unterschiede zu der des $C_5H_5^{2-}$ -Ions gekennzeichnet. So reagiert **1** mit Alkylhalogeniden vor allem zu P_7R_3 und P_9R_3 . Das nicht-aromatische Primärprodukt **2** ist offensichtlich so instabil, daß es sich spontan in thermodynamisch begünstigte Alkylpolyphosphane umlagert. Hinweise auf Dimere von **2** wurden nicht gefunden.

Mit Verbindungen der Übergangsmetalle Fe, Ni, Rh, Mn, Cr oder Mo bildet **1** dunkelbraune bis schwarze Fest-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, S. Akpoglou, D. Ouzounis,
Prof. Dr. F. Wasgestian, B. Meinigke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. H. Budzikiewicz, H. Münster
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 185. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 184. Mitteilung: M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.*, im Druck.

