

Zur Kenntnis des Pentaphosphacyclopentadienid-Ions, $P_5^{\ominus}**$

Von Marianne Baudler*, Stilianos Akpapoglou,
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 $M_2^1P_{16}$, $M_3^1P_{21}$ und $M_3^1P_{19}$)^[1]. **1** wurde durch ein Tieffeld-Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = +470.2$), je ein zugehöriges Singulett im ^{23}Na - bzw. ^{7}Li -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^{\ominus}), die bei weiterer Temperaturzunahme wieder verschwand, während m/z 62 (P_2^{\ominus}) 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 $[(CH_2)_xO_y \pm H]^{\ominus}$, bedingt durch unvollständige Subtraktion) lediglich die phosphorhaltigen Spezies P_5^{\ominus} , P_2^{\ominus} und P_2O^{\ominus} (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^{\ominus} -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' bzw. A' eines planaren fünfatomigen Ringes der Symmetrie D_{5h} ($\bar{1}02m$) zugeordnet werden können.

Das UV-Spektrum^[6] (Abb. 1) zeigt zwei $\pi-\pi^*$ -Banden mittlerer Intensität bei 260 und 320 nm sowie einen $n-\pi^*$ -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**.

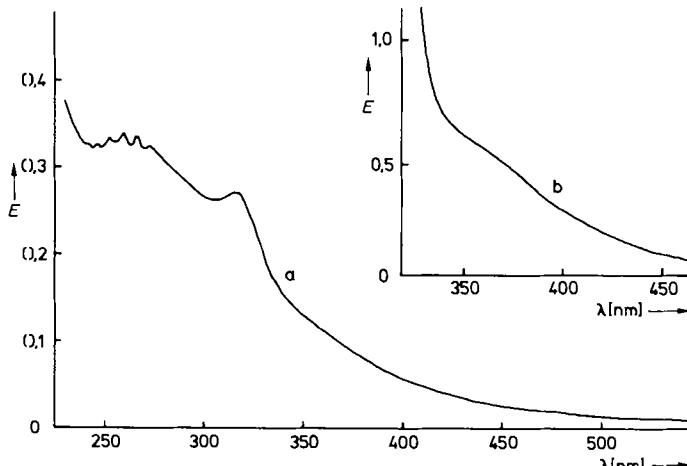


Abb. 1. Elektronenspektrum von NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösungen; Konzentration an NaP_5 ca. $3 \cdot 10^{-4}$ M (a) und 10^{-3} M (b).

Reaktivität: Die Chemie von **1** ist durch Analogien und Unterschiede zu der des $C_5H_5^{\ominus}$ -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.

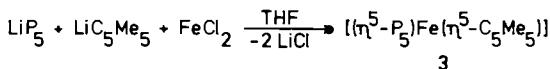
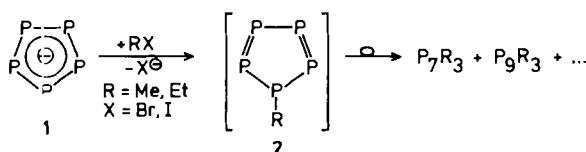
Mit Verbindungen der Übergangsmetalle Fe, Ni, Rh, Mn, Cr oder Mo bildet **1** dunkelbraune bis schwarze Fest-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, S. Akpapoglou, 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.

stoffe, deren Unlöslichkeit und mangelnde Flüchtigkeit die Charakterisierung erschweren. Das mit FeCl_2 in THF bei Raumtemperatur momentan entstehende schwarze



„ FeP_{10} “ weist jedoch – wie 1 – eine IR-Bande bei 815 cm^{-1} auf, die einen intakten aromatischen P_5 -Ring als Strukturelement anzeigt, da sie mit Sicherheit nicht durch freies 1 verursacht wird. Daß tatsächlich ein „Decaphosphapherrocen“ vorliegen könnte, wurde durch gezielte Ein-topfsynthese des gemischten Sandwich-Komplexes 3 (neben „ FeP_{10} “ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$) aus LiP_5 , LiC_5Me_5 und FeCl_2 erhärtet^[1]; 3 ist mit der kürzlich von Scherer et al.^[19] durch Cothermolyse von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4 erhaltenen Verbindung identisch.

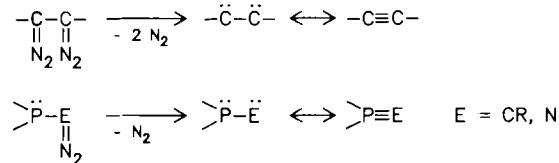
Eingegangen am 1. Oktober 1987 [Z 2452]

- [1] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87; siehe auch M. Baudler, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 345; *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] M. Baudler, D. Düster, unveröffentlicht.
- [3] *NaP₅-Lösung*: Unter Inertgas werden 1.27 g (0.041 g-atom) frisch destillierter weißer Phosphor in einem Gemisch aus 160 mL THF und 5.04 g (0.019 mol) [18]Krone-6 mit 0.44 g (0.019 g-atom) Natriumpulver unter Röhren 3.5 h in der Siedehitze umgesetzt. Nach 24 h Stehen bei Raumtemperatur trennt man die Reaktionslösung von den schwerlöslichen Phosphiden durch Abheben über eine Fritte ab. Einengen auf die Hälfte des Ausgangsvolumens im Ölumpenvakuum (Badtemperatur 55°C, Kondensationsfalle –78°C) und erneute Kristallisation bei –30°C mit anschließender Filtration in der Kälte ergeben eine reine, ca. 10^{-2} M NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung. Aus dem Niederschlag kann NaP_5 in siedendem THF weiteres NaP_5 extrahiert werden; Gesamtausbeute (durch Intensitätsvergleich des ^{31}P -NMR-Singulets mit dem Signal einer Ph_3PCl -Lösung bekannter Konzentration ermittelt) 0.18 g (12%, bezogen auf Phosphor).
- [4] Über das Auftreten von 1 in einem Negativionen-Massenspektrum von rotem Phosphor bei 325°C berichteten J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. McHugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 332.
- [5] Massenspektrometer MAT-731 (Beschleunigungsspannung 8 kV, Nachbeschleunigung 7.5 kV) mit FAB-Ionenquelle 11 NF der Fa. Ion Tech Ltd., Teddington (10^{-5} Torr Xe , 7 kV, Cu-Target). Die Probenuferung erfolgte entweder a) durch Auftragen der auf 1/6 ihres Volumens eingeengten NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung auf ein mit flüssigem N_2 vorgekühltes Target und langsames Erwärmen in der Ionenquelle bei kontinuierlicher Spektrenregistrierung oder b) durch Vermischen der eingeengten Lösung mit Dibenzylketon als Matrix bei 25°C.
- [6] Cary 2300. Die Konzentration von ca. 10^{-2} M Stammlösungen wurde aus der Intensität des ^{31}P -NMR-Singulets abgeschätzt [3].
- [7] B. O. Wagner, H. F. Ebel, *Tetrahedron* 26 (1970) 5155.
- [8] 3 Unter Inertgas werden 60 mg (0.47 mmol) wasserfreies FeCl_2 in 20 mL siedendem THF bis zum vollständigen Lösen gerührt. Die Lösung wird bei der gleichen Temperatur innerhalb von 10 min mit einer Suspension von 67 mg (0.47 mmol) LiC_5Me_5 und 19 mg (0.12 mmol) LiP_5 [1] in 30 mL THF versetzt. Nach 1 h Röhren wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man extrahiert den Rengrückstand dreimal mit je 30 mL siedendem Dichlormethan unter Röhren (jeweils 20 min). Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Extrakten und Umkristallisation aus *n*-Pentan ergeben 11 mg (27%) reines 3 (^{31}P -NMR, MS).
- [9] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59.

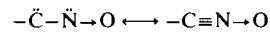
Ein neuer Weg zu Nitriloxiden über α -Nitroso-diazo-Derivate**

Von Ghislaine Sicard, Antoine Baceiredo, Guy Crocco und Guy Bertrand*

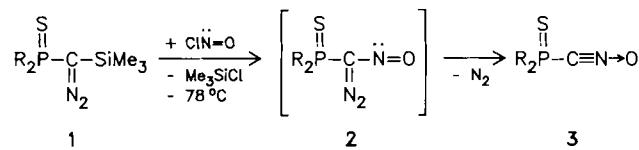
Seit 1889 ist bekannt, daß sich 1,2-Bis(diazo)-Derivate spontan zu Alkinen zersetzen – ein Hinweis auf die acetylenische Natur der 1,2-Bis(carbene)^[1]. Kürzlich haben wir dieses Konzept auf λ^5 -Phosphane übertragen, die direkt mit einer Diazomethyl-^[2] oder einer Azidogruppe^[3] verbunden sind, und konnten auf diese Weise neue Heteroelement-Verbindungen mit Mehrfachbindungen synthetisieren.



Nitriloxide^[4] können formal als „Nitrenoxide“ in α -Stellung zu einem Carben-Kohlenstoffatom angesehen werden^[5]:

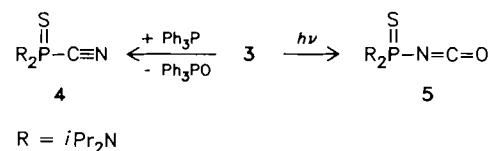


Aus diesem Grunde sind α -Nitroso-diazo-Derivate potentielle Vorstufen der Nitriloxide. Wir konnten bereits zeigen, daß die Kohlenstoff-Silicium-Bindung von trimethylsilylierten Diazoverbindungen leicht mit aktivierten Halogenverbindungen reagiert^[2b]. Da phosphorsubstituierte Nitriloxide bisher nicht bekannt waren, haben wir zunächst die Reaktion von Nitrosylchlorid mit dem [Diazotriphenylphosphin]methylphosphonsäure-Derivat 1^[6] untersucht^[7,8]:



$\text{R} = i\text{Pr}_2\text{N}$

Die Stabilität des α -Nitroso-Derivats 2 reichte selbst bei –78°C für eine Charakterisierung nicht aus; dagegen ließ sich das λ^5 -phosphorsubstituierte Nitriloxid 3^[8] in 90% Ausbeute in Form weißer Kristalle isolieren ($\text{Fp} = 60^\circ\text{C}$, Zers.). Das Derivat 3 verhält sich wie ein typisches Nitriloxid. Mit Triphenylphosphan bildet es nahezu quantitativ das Nitril 4^[8], während es bei Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in 71% Ausbeute zum Isocyanat 5 isomerisiert^[8].



$\text{R} = i\text{Pr}_2\text{N}$

[*] Dr. G. Bertrand, G. Sicard, Dr. A. Baceiredo, Dr. G. Crocco
Laboratoire des Organométalliques, U. A. 477
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. I. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartiguenave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der Universität Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war.