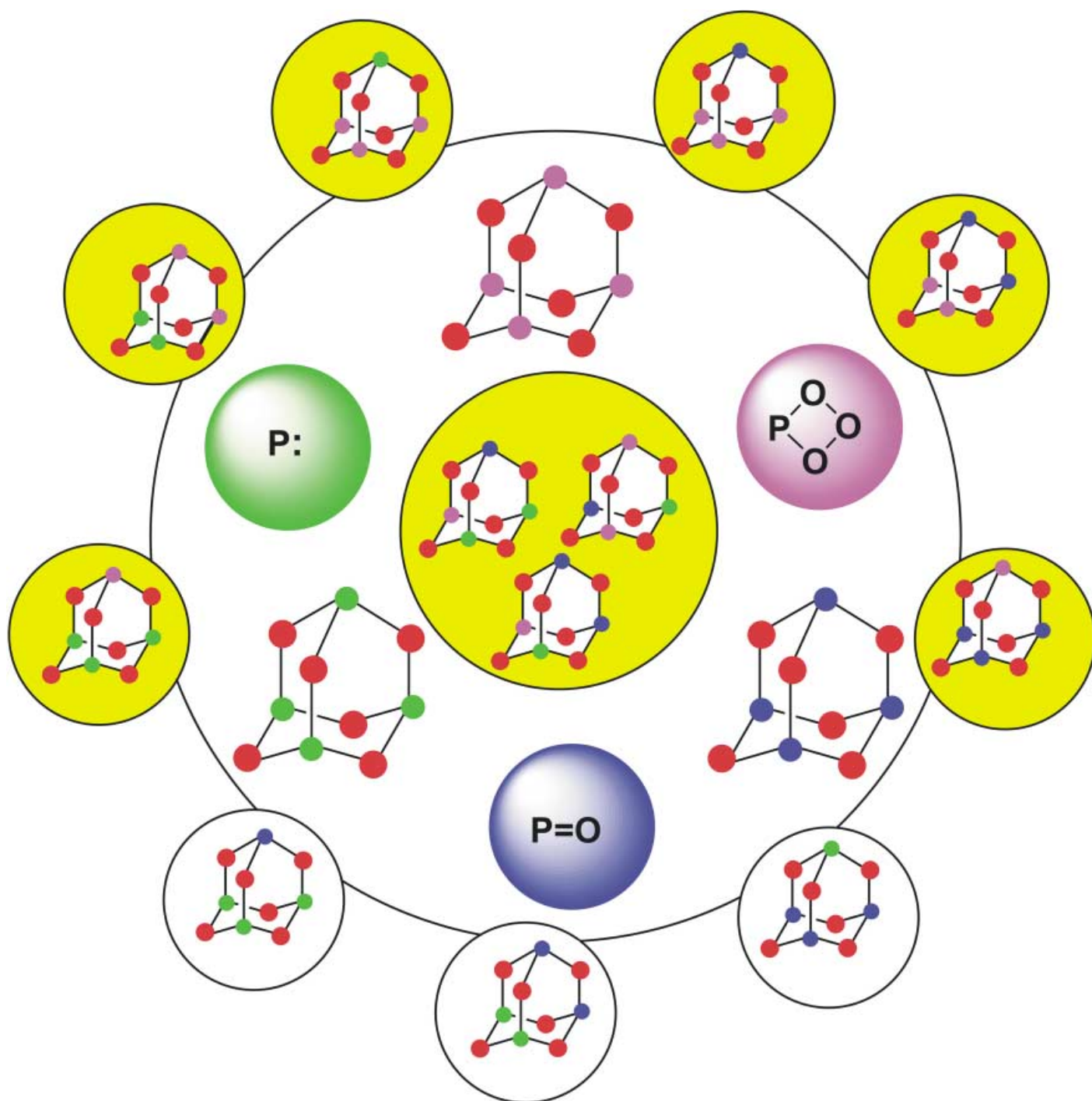


Zuschriften



Die Synthese des Tetraozonids P_4O_{18} , der ersten definierten Peroxo-verbindung des binären Systems Phosphor/Sauerstoff, durch Umsetzung von Ozon mit Phosphor(III)-oxid eröffnet auch den Zugang zu weiteren bisher unbekannten Phosphoroxoniden (gelbe Kreise). Details zu Synthese und Eigenschaften der bislang sauerstoffreichsten Phosphorverbindung geben M. Meisel et al. auf den folgenden Seiten.

Das erste Ozonid eines Phosphoroxids – Synthese, Charakterisierung und Kristallstruktur von P_4O_{18} **

Anton Dimitrov, Burkhard Ziemer,
Wolf-Dietrich Hunnius und Manfred Meisel*

Bereits seit 1961 ist bekannt, dass Ozon bei tiefen Temperaturen mit einer Reihe von Estern der Orthophosphorigen Säure, $(\text{RO})_3\text{P}$, reagiert und in Abhängigkeit von der Struktur der eingesetzten Phosphite labile Addukte unterschiedlicher Stabilität bildet, die man in Analogie zu den aus der Organischen Chemie bekannten Primärozoniden als kovalente anorganische Ozonide bezeichnen kann.^[1] Umfangreiche Untersuchungen von mehreren Arbeitsgruppen haben die Anwendung dieser Substanzklasse als Oxidationsmittel und als eine Quelle zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff erschlossen.^[2] Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen zahlreicher P-Ozonide liegen in dem für fünffach koordinierten Phosphor typischen Bereich und ließen seit langem das Vorliegen eines Trioxaphosphetanrings vermuten. Dass es sich bei der Reaktion zwischen Phosphiten und Ozon tatsächlich um eine elektrophile [1+3]-Cycloaddition des Ozons am nucleophilen Phosphor des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphits handelt, wurde kürzlich von Dimitrov und Seppelt durch die Bestimmung der Kristallstruktur eines Trioxaphosphetanphosphorans, dem Ozonid des bicyclischen Phosphits 4-Ethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan, belegt.^[3]

In Untersuchungen zum Ozonisierungsverhalten von Phosphorverbindungen interessierte uns die Reaktion von Ozon mit niedervalenten Phosphoroxiden, insbesondere mit Phosphor(III)-oxid, P_4O_6 , und hierbei wiederum die Frage, inwieweit es möglich ist, binäre Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit höheren O/P-Verhältnissen als 2.5 (entsprechend P_4O_{10}) herzustellen.

Die molekularen binären Phosphoroxide der Reihe P_4O_{6+n} ($n=0-4$) sind sämtlich in reiner Form isoliert und strukturell charakterisiert worden.^[4] In einigen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie^[5] wird ein bis etwa 130 °C stabiles

Phosphorperoxid der Zusammensetzung „ P_2O_6 “ erwähnt,^[6] das bei der Reaktion von P_4O_{10} mit O_2 in einem heißen Entladungsrohr (5 kV) entstehen soll, dessen Existenz jedoch bisher nicht bestätigt werden konnte. Wir haben zunächst versucht, die Ergebnisse von Schenk und Rehaag^[6] unter etwas modifizierten Bedingungen zu reproduzieren. Dabei konnten jedoch weder im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts zusätzliche Signale zum P_4O_{10} -Spektrum beobachtet werden, noch gab es im Raman-Spektrum Hinweise auf das Vorliegen eines Phosphorperoxids.

Die Reaktion von Phosphor(III)-oxid mit Ozon führt bei Raumtemperatur zu einem Gemisch aus P_4O_{10} und Phosphor(III/IV)-oxiden.^[7] Über die Reaktion von P_4O_6 mit Ozon bei tiefen Temperaturen in organischen Lösungsmitteln ist bisher jedoch noch nichts bekannt. Uns interessierte daher, inwieweit Phosphor(III)-oxid unter sehr milden Reaktionsbedingungen Analogien zum Reaktionsverhalten insbesondere der cyclischen Phosphite gegenüber Ozon zeigt.

Es wurde gefunden, dass P_4O_6 bei -78°C in CH_2Cl_2 mit O_3 tatsächlich analog zu den Phosphiten unter Bildung der entsprechenden [1+3]-Cycloadditionsprodukte reagiert. Nach Anlagerung von 4 Mol O_3 pro Mol P_4O_6 wird keine weitere Umsetzung beobachtet. Nach Abpumpen von überschüssigem Ozon und einem Teil des Lösungsmittels bei -78°C wird als Rohprodukt ein weißer Feststoff erhalten. In Lösung oder Suspension in CH_2Cl_2 beginnt sich dieser Feststoff beim langsamen Erwärmen oberhalb -35°C unter allmählicher O_2 -Entwicklung zu zersetzen. Dagegen verläuft die thermische Zersetzung des trockenen Pulvers ohne Lösungsmittel explosionsartig.

Das nach der Zersetzung erhaltene Produkt wurde anhand der ^{31}P -MAS-NMR- und Raman-Spektren als Phosphor(V)-oxid neben geringen Mengen des Phosphor(III/IV)-oxids P_4O_9 identifiziert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des umkristallisierten Reaktionsprodukts (in CD_2Cl_2 gelöst) zeigt bei -70°C nur ein Signal bei $\delta = -66.3$ ppm, das wir dem Tetraozonid von P_4O_6 zuordnen.

Eine Einkristallstrukturanalyse^[8] bestätigt die aufgrund der experimentellen Befunde angenommene Zusammensetzung und Struktur des Tetraozonids P_4O_{18} (**1**; Abbildung 1). Die Struktur von **1** leitet sich ebenso wie die Strukturen von P_4O_6 und P_4O_{10} vom P_4 -Tetraeder ab, denn die vier Phosphoratome nehmen im Kristall Lagen ein, die einem nur leicht verzerrten Tetraeder entsprechen. Innerhalb der Fehlergrenzen liegt D_2 -Symmetrie vor, wobei jeweils gegenüberliegende P-P-Abstände mit 283, 289 bzw. 296 pm gleich lang sind. Die Winkel zwischen den Kanten auf den Seitenflächen

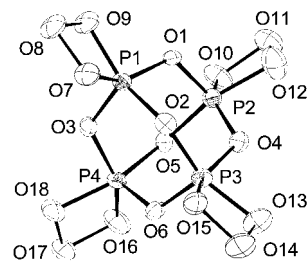


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** mit 60-proz. Wahrscheinlichkeit für die Ellipsoide.

[*] Prof. Dr. M. Meisel, Dr. A. Dimitrov, Dr. B. Ziemer
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7468
E-mail: manfred.meisel@chemie.hu-berlin.de

Dr. W.-D. Hunnius
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.D. dankt der öffentlichen Hand für die seit 1992 gewährte finanzielle Unterstützung im Rahmen der Integrationsprogramme für die evaluierten Wissenschaftler der ehemaligen Akademie der Wissenschaften der DDR. Wir danken Dr. A.-R. Grimmer für die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

des Tetraeders sind mit 57.3, 59.9 bzw. 62.3° verzerrt. Bei Einbeziehung der Sauerstoffatome geht die D_2 -Symmetrie verloren, was auch der allgemeinen Lage des Moleküls in der Einheitszelle entspricht. Details der Struktur sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Jedes P-Atom ist verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf O-Atomen umgeben. Dabei bilden O3 und O1 die Spitze der Pyramiden um P1 bzw. P2, und O6 bildet die gemeinsame Spitze der Pyramide um P3 und P4. Analog zu der von Dimitrov und Seppelt^[3] beschriebenen Struktur sind auch in **1** die P-O-Bindungen zu den an der Pyramidenspitze liegenden Atomen kürzer als zu den Atomen der Basisfläche. Die Bindungswinkel, ausgehend vom O-Atom an der Spitze zu den anderen vier O-Atomen, betragen im Mittel 103.8° an P1, 104.3° an P2, 103.8° an P3 und 103.6° an P4. Sie liegen damit nahe bei dem für eine quadratische Pyramide zu erwartenden Wert von etwa 105°. Jedes P-Atom liegt 38–40 pm oberhalb seiner Basisfläche. Offenbar bedingt der Spirocharakter der P-Atome in diesem Ozonid bevorzugt die tetragonal-pyramidale Koordination. Eine andere vorstellbare Koordination, z. B. trigonal-bipyramidal, wird nicht beobachtet.

Innerhalb des P_4O_{18} -Moleküls sind die vier Pyramiden über die O1- bis O6-Atome miteinander eckenverknüpft

Tabelle 1: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] an den P-Atomen 1–4 (siehe Abbildung 2).

[a]	P1	P2	P3	P4
P-O(c)	159.0(4) 164.4(4) 164.7(4)	159.5(4) 161.0(4) 163.9(4)	159.9(4) 162.4(4) 163.8(4)	160.4(4) 161.3(4) 164.3(4)
P-O(l)	162.7(4) 164.4(5)	161.8(4) 166.2(5)	163.3(4) 164.6(5)	163.7(5) 164.1(4)
O(l)-O(l)	145.6(6) 145.4(6)	144.6(6) 146.6(6)	145.2(6) 146.4(6)	144.8(6) 146.6(6)
O(a)-P-O(b)	107.9(2) 103.3(2) 104.1(2) 99.9(2)	104.4(2) 112.3(2) 100.5(2) 100.0(3)	101.6(2) 105.9(2) 103.2(2) 104.7(2)	101.1(2) 107.2(2) 104.0(2) 102.2(2)
O(c)-P-O(c)	104.1(2) 99.9(2) 94.2(2)	104.4(2) 100.5(2) 95.3(2)	103.2(2) 101.6(2) 94.7(2)	102.2(2) 101.1(2) 94.7(2)
O(l1)-P-O(c)	107.9(2) 147.4(2) 86.2(2)	112.3(2) 142.6(2) 85.3(2)	104.7(2) 152.8(2) 86.2(2)	107.2(2) 149.6(2) 87.4(2)
O(l2)-P-O(c)	103.3(2) 155.6(2) 87.1(2)	100.0(3) 157.9(2) 87.7(2)	105.9(2) 150.0(2) 86.7(2)	104.0(2) 154.2(2) 86.0(2)
O(l)-O(l)-P	93.6(3) 93.0(3)	94.5(3) 93.4(3)	93.6(3) 93.6(3)	94.2(3) 93.4(3)
O(l)-P-O(l)	79.9(2)	79.3(2)	79.5(2)	79.5(2)
O(l)-O(l)-O(l)	92.4(3)	91.9(4)	92.0(4)	92.0(3)
Σ Innenwinkel PO(l) ₃	358.9	359.1	358.7	359.1
O(l)-P-O(l)-O(l)	$\pm 7.2(3)$	$\pm 7.0(3)$	$\pm 8.3(3)$	$\pm 6.9(3)$
O(b)-O(b)-O(b)-O(b)	$\pm 5.8(3)$	$\pm 11.3(3)$	$\pm 2.0(3)$	$\pm 3.3(3)$

[a] c: Käfig, l: Ligand, a: apical, b: basal.

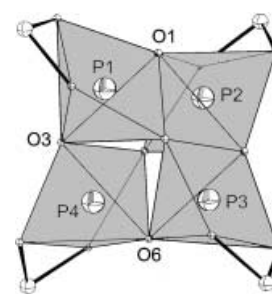


Abbildung 2: Verknüpfung der vier tetragonalen Pyramiden innerhalb des Adamantankäfigs.

(Abbildung 2). Diese O-Atome bilden ihrerseits die Eckpunkte eines Oktaeders, dessen unbesetzte Mitte das Zentrum des Adamantankäfigs bildet. Die Verknüpfung der Pyramiden untereinander ist bemerkenswert vielfältig; beobachtet werden eine Spitze-Spitze- (P3/P4 über O6), zwei Basis-Spitze- (P1/P2 über O1, P1/P4 über O3) und drei Basis-Basis-Verknüpfungen (P1/P3 über O2, P2/P3 über O4 und P2/P4 über O5).

In dem bei -80°C aufgenommenen Raman-Spektrum von **1** treten neben den erwarteten Banden im Bereich für den Adamantankäfig^[9] die drei prominenten Banden bei 901, 887 und 870 cm^{-1} auf, die von Dimitrov und Seppelt als markante Raman-Banden dem PO_3 -Ring zugeordnet wurden.^[3] Das bei -30°C gemessene Raman-Spektrum zeigt eine Intensitätsabnahme dieser Banden, die mit der massiven Freisetzung von Sauerstoff und der Bildung von Phosphor(v)-oxid einhergeht.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse unserer Untersuchungen, dass die Reihe P_4O_{6+n} bis $n = 12$ erweiterbar ist. Uns gelang die Synthese und Strukturanalyse der mit 4.5 Sauerstoffatomen pro Phosphoratom bisher sauerstoffreichsten binären Verbindung P_4O_{18} . Neben P_4O_6 mit vier $\sigma^3\lambda^3$ - und P_4O_{10} mit vier $\sigma^4\lambda^5$ - ist P_4O_{18} mit vier $\sigma^5\lambda^5$ -Phosphoratomen ein weiteres Endglied in der Reihe binärer Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit dem Adamantan-Grundgerüst. Mit der Koordinationszahl 3 für die dreiwertigen und 4 oder 5 für die fünfwertigen der vier P-Atome des Adamantankäfigs sind theoretisch insgesamt 15 binäre stöchiometrische Verbindungen möglich, von denen bisher nur sechs Vertreter, die fünf bekannten Oxide P_4O_{6+n} ($n = 0-4$) und das neue Tetraozonid P_4O_{18} , synthetisiert und strukturanalytisch charakterisiert wurden. Diese 15 binären Verbindungen mit Adamantanstruktur lassen sich durch Kombination der drei Strukturelemente $\equiv\text{P}$, $\equiv\text{PO}$ und $\equiv\text{PO}_3$ erhalten. Sie sind in Abbildung 3 in den Koordinationszahl-Koordinaten σ^3 , σ^4 und σ^5 dargestellt (die bekannten Phosphoroxide sind im Diagramm fett gedruckt). Dabei enthalten die Adamantankäfige an den Ecken nur eine Sorte P-Atome, die auf den Seiten je zwei und die innerhalb der Dreiecksfläche je drei.

Die von uns vorgestellte Reaktion eröffnet die Möglichkeit zur Synthese weiterer binärer Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen aus diesem Dreiecksdiagramm, z. B. durch Reaktion der Phosphor(III/IV)-oxide P_4O_{6+n} ($n = 0-3$) mit variierenden stöchiometrischen Mengen von Ozon oder auch durch eine gezielte partielle Zersetzung der erhaltenen „Oligoozonide“.

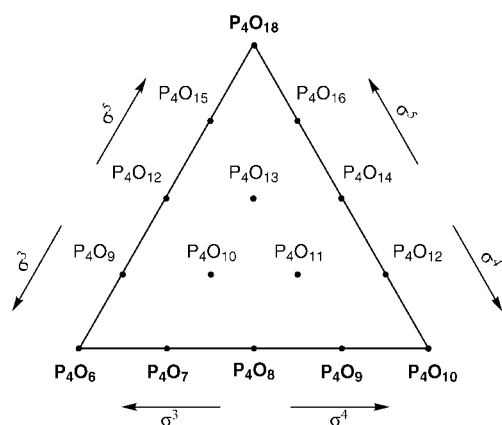


Abbildung 3. Dreiecksdiagramm aller durch Kombination der Strukturelemente $\equiv\text{P}$, $\equiv\text{PO}$ und $\equiv\text{PO}_3$ möglichen binären Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit Adamantanstruktur.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) in der Handschuhbox und/oder an einer Glas-Hochvakuumapparatur ausgeführt. P_4O_6 wurde mehrfach unter vermindertem Druck destilliert, CH_2Cl_2 über CaH_2 unter Rückfluss erhitzt und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Die ^{31}P -Festkörper- und ^{31}P -Flüssigkeits-NMR-Spektren wurden mit 400- bzw. 300-MHz-Geräten der Fa. Bruker bei den entsprechenden ^{31}P -Anregungsfrequenzen relativ zu $\text{H}_3^{31}\text{PO}_4$ und die Raman-Spektren mit einem Bruker-RPS-100-S-Gerät (Nd:YAG-Laseranregung bei 1064 nm) aufgenommen.

Synthese von **1**: 967 mg P_4O_6 (4.4 mmol) wurden in einem 50-mL-Schlenkrohr in 19.5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Durch die auf -78°C gekühlte 0.23 molare Lösung wurde mit einem Durchsatz von etwa 3 L h^{-1} ein O_2/O_3 -Strom (5 Vol.-% Ozon, erzeugt in einem Eigenbau-Ozongenerator bei 11 kV) ca. 3 h eingeleitet, bis ein Umschlag der Farbe der Lösung von Farblos nach Blau eintrat. Längeres Einwirken des Ozon/Sauerstoff-Gemisches führt zu keiner weiteren Reaktion, sondern lediglich zu einer Farbvertiefung der Lösung durch nichtumgesetztes Ozon. Nach Abpumpen des Ozons und eines Teils des Lösungsmittels wurde **1** durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt, wobei 345 mL O_2 (entsprechend 3.5 mmol pro mmol P_4O_6 ; Normalbedingungen, pneumatisch bestimmt) freigesetzt wurden. Nach Abtrennen und Trocknen wurden 1.223 g Zersetzungsprodukt erhalten, das anhand der ^{31}P -MAS-NMR- und Raman-Spektren als mit geringen Mengen P_4O_9 verunreinigtes P_4O_{10} identifiziert wurde.

Zur Isolierung von **1** wurde nach erfolgter Synthese zunächst das CH_2Cl_2 aus der Lösung bei -78°C weitgehend abgepumpt. Nach dem Absetzen des gebildeten Niederschlags wurde die überstehende Lösung mit einer vorgekühlten Kanüle im Argonstrom abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt von **1** kann durch Evakuieren (im Wechsel mit Argonbelüftung) bei -78°C getrocknet werden. Das trockene Pulver ist äußerst explosiv und kann nur mit großer Vorsicht und nur in kleinen Mengen gehandhabt werden! Die Handhabung von **1** unter CH_2Cl_2 ist dagegen relativ gefahrlos; es ließen sich so problemlos alle Proben für die ausgeführten Untersuchungen präparieren.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen von **1** wurden an in 4-mm-Glasröhrchen abgeschmolzenen Pulverproben (CH_2Cl_2 -feucht) ausgeführt. Die Banden von Methylenchlorid und Glas wurden von den Spektren digital subtrahiert.

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum (-80°C) zeigt drei charakteristische Bandenbereiche, die den Deformationsschwingungen ($\tilde{\nu} = 392$ (90), 407 cm^{-1} (60)), den Valenzschwingungen des Käfigs ($\tilde{\nu} = 598$ (50), 619 (Schulter), 606 (5), 798 cm^{-1} (35)) und den Valenzschwingungen des Trioxaphosphetanrings ($\tilde{\nu} = 870$ (20), 887 (25), 901 cm^{-1}

(100)) zuzuordnen sind. In den runden Klammern sind die abgeschätzten Intensitäten angegeben.

Zur Einkristallzüchtung wurde das aus der Ozonisierung erhaltene Rohprodukt mit Methylenchlorid in einer Glasampulle abgeschmolzen und teils gelöst, teils suspendiert bei -78°C aufbewahrt. Da sich am Boden der Ampulle allmählich ein voluminöser Niederschlag absetzte, wurde die Suspension täglich durch kurzes Umschütteln wiederhergestellt. Nach 2–3 Wochen bildeten sich farblose, stäbchenförmige Kristalle, aus denen nach wiederholten Versuchen bei -80°C und unter Schutzgas ein geeigneter Einkristall für die röntgenographische Untersuchung isoliert werden konnte. Der temperaturempfindliche Einkristall wurde im kalten Stickstoffstrom präpariert. Für die Messung seiner Röntgenintensitäten bei 180 K stand das Diffraktometer IPDS (Stoe&Cie) mit Graphitmonochromator und Tieftemperaturzusatz (Oxford Cryosystems) zur Verfügung. Der Datensatz wurde in Schritten von 1.1° in φ bis 198° (180 Bilder) aufgenommen. Die gemessenen Intensitäten wurden hinsichtlich Untergrund-, Lorentz- und Polarisierungseffekt sowie Kristallzersetzung korrigiert. Die Kristallstruktur wurde mithilfe des Programmpakets SHELX97 gelöst^[10] und verfeinert^[11] (siehe Lit. [8]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412901 angefordert werden.

Eingegangen am 7. Februar 2003 [Z51135]

Stichwörter: Cycloadditionen · Ozon · Ozonisierungen · Phosphor

- [1] Q. E. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 846–851.
- [2] G. D. Mendenhall in *Advances in Oxygenated Processes*, Vol. 2 (Hrsg.: A. L. Baumstark), JAI, Greenwich, **1990**, S. 203–231.
- [3] A. Dimitrov, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1929–1932.
- [4] a) J. Clade, F. Frick, M. Jansen, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 327–388; b) S. Strojek, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 906–910.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 647.
- [6] P. W. Schenk, H. Rehaag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 233, 403–410.
- [7] C. C. Miller, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1929**, 1823–1847.
- [8] Kristalldaten für **1**: P_4O_{18} , orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), Kristallabmessung $0.50 \times 0.15 \times 0.12\text{ mm}$, $a = 909.47(17)$, $b = 1423.55(18)$, $c = 836.66(12)\text{ pm}$, $V = 1083.2(3) \times 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.526\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 816$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.822\text{ mm}^{-1}$; Datensammlung: Diffraktometer STOE IpdS, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (71.073 pm), $T = 180(2)\text{ K}$, Scanmodus: φ -Oszillation, $(h, k, l) = (\pm 11, \pm 15, \pm 10)$, $2\theta = 5.32\text{--}51.00^\circ$, 6739 gemessene, 1916 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.129$, 1693 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, keine Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.784/0.908$; Verfeinerung: L.S. (volle Matrix) mit F^2 , 200 variable Parameter, 1916 verwendete Reflexe, $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.0623$ [$F_o > 4\sigma(F_o)$], $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.1195$ (alle), $\text{GoF} = 1.025$ (alle), Wichtungsparameter $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ ($P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$): $a = 0.060$, $b = 0.0$, $\rho_{\text{final}}(\text{max/min}) = 0.596/-0.558 \times 10^{-6}\text{ e pm}^{-3}$.
- [9] A. R. S. Valentin, B. Engels, S. D. Peyerimhoff, J. Clade, M. Jansen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3690–3696.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473, aus dem Programm SHELXS.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.