

Notizen

Die Reaktion von Alkaliphosphiden mit weißem Phosphor, II¹⁾

Bildung und Struktur von 2-Lithio-2,3-dihydro-1,3-diphenyl-1H-benzotriphosphol²⁾

Alfred Schmidpeter^{*a}, Günther Burget^a und William S. Sheldrick^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2, und

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 20. Dezember 1984

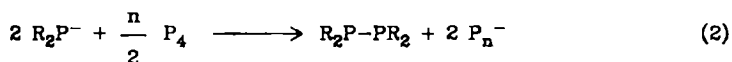
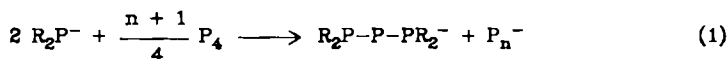
Reaction of Alkali Metal Phosphides with White Phosphorus, II¹⁾

Formation and Structure of 2-Lithio-2,3-dihydro-1,3-diphenyl-1H-benzotriphosphole²⁾

The *o*-phenylenebis(lithium phosphide) **1** leads to a disproportionation of white phosphorus by formally taking up P⁺ and leaving P₃⁻. The resultant title compound **2** may be converted to different derivatives **3** by reaction with electrophiles. According to a crystal structure analysis **2** (THF)₃ consists of isolated ion pairs with Li singly coordinated to the central phosphorus.

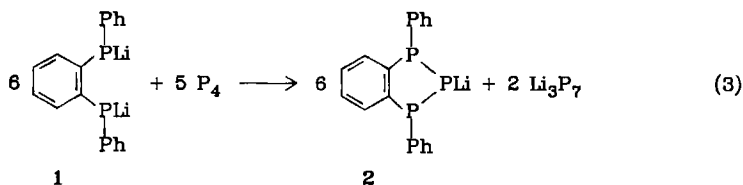
Bildung und Reaktionen

Bei der Einwirkung von Phosphiden R₂P⁻ auf P₄ geht die negative Ladung zum Teil (1) oder ganz (2) auf den Phosphor über¹⁾. (1) läßt sich als Disproportionierung, (2) als Reduktion des Phosphors verstehen. Der disproportionierende P₄-Abbau wird auch von anderen nucleophilen Anionen X⁻ bewirkt^{3,4)} und führt allgemein zu den Anionen PX₂⁻. Im speziellen Fall X⁻ = R₂P⁻, (1), entstehen Triphosphide, welche die negative Ladung am zentralen Phosphor tragen.



Die Verwendung eines geeigneten Bis(phosphids), das in der Art eines Chelatliganden aus P₄ ein P⁺-Bruchstück übernehmen und einbinden kann, sollte eine Reaktion (1) besonders begünstigen. Tatsächlich setzt sich *o*-Phenylenebis(lithiumphenylphosphid) (1) mit weißem Phosphor ausschließlich und vollständig nach (3) zur Titelverbindung **2** um.

Gegen einen Überschuß an P₄ ist **2** allerdings nicht ausreichend stabil. Li₃P₇ läßt sich hier also nicht (wie in anderen Fällen⁴⁾) in ein höhermolekulares und damit leichter abtrenn-

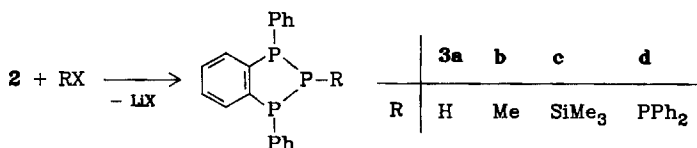


bares Polyphosphid überführen, ohne daß **2** mit einbezogen wird. Aus der Reaktionslösung nach (3) scheiden sich jedoch Kristalle der Zusammensetzung **2** (THF)₃ ab und können der Röntgen-Strukturbestimmung (s. u.) unterworfen werden.

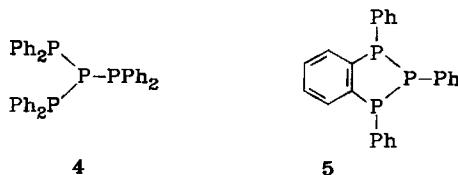
Tab. 1. ³¹P-NMR-Daten der Benzotriphosphole **2** und **3** (A: P-1,3; B: P-2; C: R) und des Hexaphenylisotetraphosphans, P(PPh₂)₃ (**4**), zum Vergleich

	R	δ _A	δ _B	δ _C	J _{AB}	J _{AC}	J _{BC} (Hz)	Lösungs- mittel
2	Li	+31.4	-174.0		368.5			THF
3	H	+14.0	-125.9		222.8	23.8	207.2	THF
	Me	+33.1	-68.8		251.8			THF
	Me ⁸⁾	+32.8	-67.5		252			Chloroform
	Et ⁸⁾	+24.8			255			Chloroform
	Ph	+32.5	-31.5		254.1			Benzol
	Ph ⁹⁾	+32.5	-39.4		265			Chloroform
	SiMe ₃	+15.1	-140.7		261.5			THF
	PPh ₂	+20.3	-55.5	-19.2	-261.3	+139.2	-173.6	THF
4	PPh ₂ ⁷⁾		-56.9	-22.5			-202.5	

Umsetzen mit Methanol, Methyljodid, Chlortrimethylsilan und Chlordiphenylphosphan überführt **2** in die Derivate **3a–d**. Ihre ³¹P-NMR-Spektren sind in Tab. 1, das Spektrum von **3d** ist in Abb. 1 wiedergegeben. In jedem Fall bildet sich nur ein Konfigurationsisomeres, höchstwahrscheinlich das *trans,trans*-Isomere mit den beiden Phenylgruppen und dem Rest R auf entgegengesetzten Seiten des Rings³⁾ (s. Struktur von **2**).



3d ist ein stabiles Beispiel eines Isotetraphosphans und offenbar gegen Disproportionierung beständiger als der Grundkörper⁶⁾ und das Hexaphenylisotetraphosphan (**4**)⁷⁾, von dem sich **3d** nur durch den Ersatz von zwei Phenylresten durch einen *o*-Phenylenrest unterscheidet. In ihren ³¹P-NMR-Daten stimmen **3d** und **4** gut überein (Tab. 1).



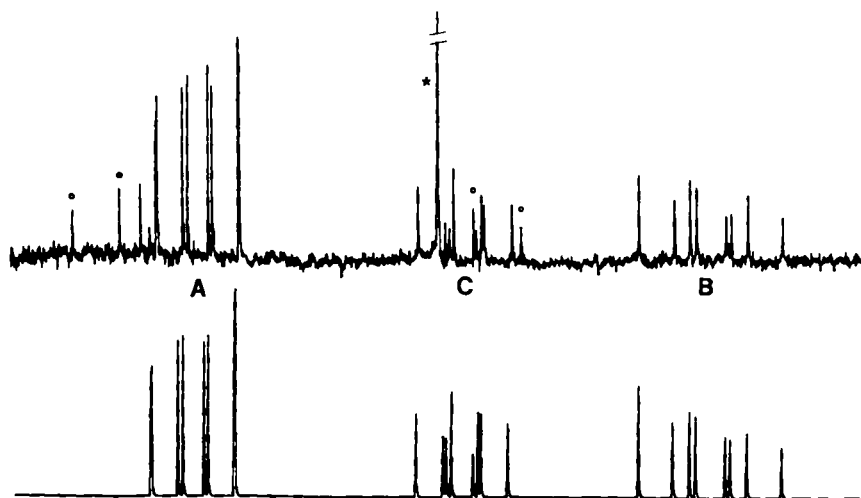


Abb. 1. Beobachtetes (oben) und berechnetes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3d** (vgl. Tab. 1); Begleitprodukte: * $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$, $^\circ\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2\text{O}$

Röntgenstrukturanalyse von **2**

Prismatische Kristalle von **2** wurden aus der Reaktionslösung gewonnen. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 1022.7(1)$, $b = 1765.4(2)$, $c = 1799.3(3)$ pm, $\beta = 105.64(1)^\circ$, $V = 3126.6(7) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.16$ g · cm⁻³. Röntgenintensitäten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen $0.80 \times 0.52 \times 0.50$ mm auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer in Θ -2 Θ -Betrieb ($2\Theta_{\text{max}} = 105^\circ$) unter Verwendung von monochromatischer Cu- K_α -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 18.5$ cm⁻¹) angebracht. Von 3561 gesammelten Reflexen wurden 2724 mit $F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$ für die Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX) und zu $R = 0.059$, $R_w = 0.058$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 242, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Kristall ist aus isolierten Einheiten $(\text{THF})_3\text{Li}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{P}_3\text{Ph}_2^-$ aufgebaut mit einer einfachen Koordinationsbeziehung zwischen dem Lithium-Kation und dem zentralen Phosphor des Anions (Abb. 2). Unseres Wissens wird das für ein Alkaliphosphid hier zum erstenmal beobachtet. In den anderen bisher strukturell untersuchten Beispielen ist das Alkalimetall-Ion entweder gar nicht an den Phosphor koordiniert^{2,3,10-13}, oder es verbrückt zwei oder mehr Phosphidzentren und erhöht damit deren Koordinationszahl auf vier oder fünf⁴⁻⁸.

Das Lithiumatom ist vom Sauerstoff dreier THF-Moleküle und vom zentralen Phosphor in guter Näherung tetraedrisch umgeben (Tab. 2). Der Abstand LiP ist dabei etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (244 pm). Das bicyclische Gerüst des Anions ist im wesentlichen planar. Alle Phosphoratome sind pyramidal umgeben, wobei die beiden Phenylreste auf der einen, das Lithiumatom auf der anderen Seite der Ringebene stehen. Die Struktur stimmt darin und auch im Detail weitgehend mit der von 2,3-Dihydro-1,2,3-tri-

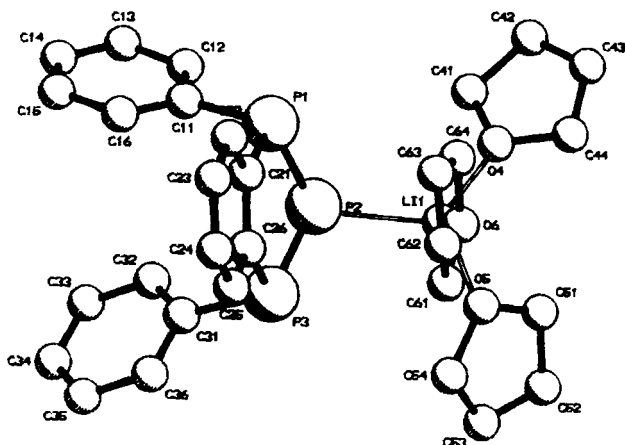


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** (THF)₃ im Kristall

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **2** (THF)₃ und **5**¹⁹⁾ zum Vergleich^{a)}

	2	5		2	5
L1-04	190.7 (10)		04-L1-05	107.6 (4)	
L1-05	195.9 (8)		04-L1-06	104.7 (4)	
L1-06	193.1 (8)		05-L1-06	106.6 (4)	
Li-P2	258.0 (7)	183.2 (9)	04-L1-P2	110.4 (3)	
P2-P1	216.8 (2)	220.9 (3)	05-L1-P2	109.4 (3)	
P2-P3	215.3 (2)	"	06-L1-P2	117.7 (4)	
P1-C11	184.0 (4)	182.1 (8)	L1-P2-P1	105.3 (2)	99.9 (3)
P3-C31	185.9 (4)	"	L1-P2-P3	97.2 (2)	"
P1-C21	180.4 (5)	182.3 (6)	P1-P2-P3	96.9 (1)	97.3 (1)
P3-C26	182.1 (4)	"	P2-P1-C11	107.4 (1)	100.6 (3)
C21-C26	141.7 (6)	141.6 (8)	P2-P3-C31	109.9 (2)	"
C21-C22	139.4 (7)	139.7 (9)	P2-P1-C21	99.8 (1)	99.7 (2)
C26-C25	139.4 (9)	"	P2-P3-C26	99.9 (2)	"
C22-C23	137.4 (11)	138.1 (11)	C11-P1-C21	101.7 (2)	103.6 (3)
C25-C24	137.9 (8)	"	C31-P3-C26	99.5 (2)	"
C23-C24	136.1 (11)	137.8 (11)	P1-C21-C26	120.5 (3)	121.4 (5)
			P3-C26-C21	119.6 (4)	"

^{a)} Statt auf Li beziehen sich die Angaben hier auf C-1 des 2-Phenylrestes.

phenyl-1*H*-benzotriphosphol (**5**)¹⁹, in der ein weiterer Phenylrest den Platz von Li(THF)₃ einnimmt, überein. Die einzigen signifikanten Abweichungen betreffen die PP-Bindungen, die in **2** (um knapp 5 pm) kürzer sind, und die Phenylsubstituenten, die (um 8°) weniger steil von der Bicyclenebene absteigen. Die beobachtete Bindungsverkürzung von rund 221 auf 216 pm weist auf eine Erhöhung der PP-Bindungsordnung aufgrund einer Delokalisierung der Phosphidladung vom zentralen auf den Nachbarphosphor hin. Das Bemerkens-

Tab. 3. Lageparameter der Atome (außer Wasserstoff) von **2** (THF)₃

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
P(1)	0.0484(1)	0.1721(1)	0.2019(1)	77(1)
P(2)	-0.0733(1)	0.0794(1)	0.1408(1)	82(1)
P(3)	-0.1900(1)	0.0604(1)	0.2223(1)	77(1)
C(11)	-0.0431(4)	0.2606(2)	0.1674(3)	69(3)
C(12)	-0.0474(5)	0.2832(3)	0.0941(3)	99(4)
C(13)	-0.1092(7)	0.3493(4)	0.0620(3)	125(5)
C(14)	-0.1673(6)	0.3961(3)	0.1045(4)	114(4)
C(15)	-0.1647(5)	0.3757(3)	0.1778(4)	102(4)
C(16)	-0.1035(5)	0.3081(3)	0.2106(3)	87(3)
C(21)	0.0170(4)	0.1612(2)	0.2953(3)	71(3)
C(22)	0.0965(5)	0.1987(3)	0.3599(4)	100(4)
C(23)	0.0773(7)	0.1899(4)	0.4321(4)	120(5)
C(24)	-0.0204(8)	0.1410(4)	0.4408(4)	129(5)
C(25)	-0.1027(6)	0.1026(3)	0.3790(4)	102(4)
C(26)	-0.0864(4)	0.1119(2)	0.3051(3)	74(3)
C(31)	-0.3434(4)	0.1218(2)	0.1984(3)	76(3)
C(32)	-0.3747(5)	0.1705(3)	0.1369(3)	87(3)
C(33)	-0.4969(6)	0.2105(3)	0.1192(3)	111(4)
C(34)	-0.5876(5)	0.2006(3)	0.1627(4)	114(4)
C(35)	-0.5570(6)	0.1527(3)	0.2234(4)	117(4)
C(36)	-0.4365(5)	0.1123(3)	0.2414(3)	100(4)
O(4)	0.2166(3)	-0.0371(2)	0.1207(2)	104(2)
C(41)	0.2209(5)	0.0180(3)	0.0637(3)	102(4)
C(42)	0.3543(6)	0.0026(4)	0.0414(3)	122(4)
C(43)	0.4123(7)	-0.0658(4)	0.0864(5)	163(6)
C(44)	0.3214(8)	-0.0906(4)	0.1266(6)	216(7)
O(5)	-0.0306(3)	-0.1299(2)	0.1415(2)	109(2)
C(51)	-0.0094(7)	-0.1862(4)	0.0918(4)	161(6)
C(52)	-0.1356(9)	-0.2330(5)	0.0690(5)	201(7)
C(53)	-0.2225(8)	-0.2038(5)	0.1142(5)	193(7)
C(54)	-0.1514(8)	-0.1475(4)	0.1628(5)	182(6)
O(6)	0.1767(4)	-0.0543(2)	0.2812(2)	112(3)
C(61)	0.1271(10)	-0.0803(5)	0.3422(6)	198(7)
C(62)	0.2225(13)	-0.0574(9)	0.4137(6)	267(13)
C(63)	0.3083(12)	-0.0032(6)	0.3934(7)	213(9)
C(64)	0.2982(8)	-0.0158(6)	0.3147(5)	206(8)
Li(1)	0.0793(8)	-0.0389(4)	0.1744(5)	81(5)

werte ist, daß dazu also auch schon P^{III} in der Lage ist²⁰). Eine noch stärkere Verkürzung des PP-Abstands (auf 214 bzw. 213 pm) findet man in vergleichbaren PPP-Systemen erwartungsgemäß, wenn der Nachbarphosphor oxidiert ist³) oder eine Oniumladung trägt²¹).

Herrn Prof. E. P. Kyba, Austin, danken wir für eine Probe *o*-Phenylenbis(phenylphosphan), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

2-Lithio-2,3-dihydro-1,3-diphenyl-1*H*-benzotriphosphol (**2**): 3.60 g (12.2 mmol) *o*-Phenylenbis(phenylphosphan) in 100 ml THF wurden bei -40°C mit 15.3 ml einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan umgesetzt^{8,22}). Zu der entstandenen roten Lösung von **1** wurden unter Rühren 102 ml einer 0.1 M P₄-Lösung in THF (10.2 mmol) gegeben. Nach 1 h waren die ³¹P-NMR-Signale der Reaktanden quantitativ in die A₂B-Signale von **2** und das breite Signal

von Li_3P_7 , $\delta = -119$, übergegangen. Letzteres spaltet bei -65°C in die charakteristischen Multipletts⁶⁾ bei -57 , -103 und -162 auf. Nach Einengen eines Teils der Lösung auf ein Zehntel kristallisierten daraus feine Nadeln, die langsam in gelbe quaderförmige Kristalle übergingen. Einer davon diente zur Röntgen-Strukturanalyse.

Mit 20 ml der Reaktionslösung (0.4 mmol Li_3P_7 enthaltend) wurde versucht, den Li_3P_7 -Anteil durch Überführen in ein unlösliches Polyphosphid abzutrennen⁴⁾. Dazu wurden weitere 44 ml der 0.1 M P_4 -Lösung zugegeben. Es fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus, die überstehende Lösung lieferte kein ^{31}P -NMR-Signal mehr.

Umsetzungen von 2 zu 3a–d: Der Rest der vorstehenden Reaktionslösung (0.055 M an 2) wurde portionsweise für folgende Umsetzungen verwendet:

Auf Zugabe von 0.1 ml (überschüssigem) Methanol zu 5 ml der Lösung verblaßte die tiefrote Farbe zu gelb, und es bildete sich ein Niederschlag. Die Lösung lieferte das ^{31}P -NMR-Spektrum von 3a.

11.8 ml der Lösung (mit 0.65 mmol 2) und 0.04 ml (0.65 mmol) Methyljodid wurden bei 0°C zusammengegeben. Nach Einengen lieferte die Reaktionslösung das ^{31}P -NMR-Spektrum von 3b.

Auf Zugabe von 0.15 ml (überschüssigem) Me_3SiCl zu 4 ml der Lösung vertiefte sich die rote Farbe und das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die vollständige und ausschließliche Bildung von 3c.

4 ml der Lösung (mit 0.22 mmol 2) wurden mit 0.2 ml (1.1 mmol) Ph_2PCl versetzt. Ihre Farbe verblaßte zu gelb, und es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Einengen zeigte sie im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 1) die Signale von 3d und daneben die von Tetraphenyldiphosphan (aus der Reduktion von Ph_2PCl durch Li_3P_7), von überschüssigem Chlordiphenylphosphan und einer geringen Menge Tetraphenyldiphosphanmonoxid²³⁾ (aus der Hydrolyse des letzteren).

¹⁾ Teil I: A. Schmidpeter und G. Burget, *Phosphorus Sulfur* **22**, 323 (1985).

²⁾ 67. Mitteil. über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 66. Mitteil.: A. Schmidpeter, Ch. Leyh und K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **97**, 127 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 124 (1985).

³⁾ A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering und D. Weber, *Angew. Chem.* **96**, 795 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 816 (1984).

⁴⁾ A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527** (1985), im Druck.

⁵⁾ Vgl. K. Issleib, E. Leissring und M. Riemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519**, 75 (1984).

⁶⁾ M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).

⁷⁾ M. Baudler und J. Hellmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490**, 11 (1982); vgl. auch die dort zitierte Literatur.

⁸⁾ F. G. Mann und A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2548.

⁹⁾ F. G. Mann und A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1631.

¹⁰⁾ W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **91**, 998 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 934 (1979).

¹¹⁾ G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl, *Angew. Chem.* **92**, 756 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 741 (1980).

¹²⁾ H. Hopf, M. M. Olmstead, P. P. Power und X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 819 (1984).

¹³⁾ C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, D. G. Van Derveer und B. A. O'Brian, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1665 (1984).

¹⁴⁾ H. G. von Schnering und H. Schmidt, *Angew. Chem.* **79**, 323 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 356 (1967).

- ¹⁵⁾ H. G. von Schnering und W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften* **59**, 78 (1972); W. Wichelhaus und H. G. von Schnering, ebenda **60**, 104 (1973).
- ¹⁶⁾ H. G. von Schnering, *ACS Symposium Series* **232**, 69 (1983).
- ¹⁷⁾ W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter und G. Burget, *Angew. Chem.* **96**, 796 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 817 (1984), und die dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ R. A. Jones, A. L. Stuart und T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7459 (1983).
- ¹⁹⁾ J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1020.
- ²⁰⁾ Auch im Anion P_{16}^{2-} beobachtet man eine gleichartige Verkürzung der vom zweibindigen Phosphor ausgehenden Bindungen (Durchschnitt 216 pm) im Vergleich zu den übrigen (Durchschnitt 221 pm): H. G. von Schnering, V. Manriquez und W. Hönle, *Angew. Chem.* **93**, 606 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 594 (1981).
- ²¹⁾ A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **94**, 72 (1982), und **97**, 214 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 63 (1982), und **24**, 226 (1985).
- ²²⁾ E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedezwiecki und R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 139 (1980).
- ²³⁾ J. McKechnie, D. S. Payne und W. Sim, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3500.

[369/84]