

Notizen / Notes

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 215¹⁾

Einfache Darstellung des Pentaphosphacyclopentadienid-Ions, *cyclo-P₅[⊖]*, durch Abbau von rotem Phosphor mit Kaliumdihydrogenphosphid

Marianne Baudler* und Thomas Etzbach

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 19. November 1990

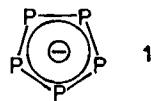
Key Words: Pentaphosphacyclopentadienide / Pentaphosphide / Polyphosphides / Phosphorus, red

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 215¹⁾. — Simple Preparation of the Pentaphosphacyclopentadienide Ion, *cyclo-P₅[⊖]*, by Degradation of Red Phosphorus with Potassium Dihydrogenphosphide

The pentaphosphacyclopentadienide ion **1** is easily obtained in the form of a KP_5 solution by the reaction of red phosphorus with potassium dihydrogenphosphide (1.9:1) in boiling dimethylformamide. The IR absorption at $\tilde{\nu} = 815 \text{ cm}^{-1}$ previously

observed for $NaP_5/[18]\text{Krone-6}/\text{THF}$ solutions is not to be assigned to **1**. The formation of **1** in the degradation process of red phosphorus is discussed.

Bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit Natrium in Diethyenglycoldimethylether (Diglyme) oder mit Lithiumdihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran (THF) wird, wie wir vor einiger Zeit berichtet haben^{2,3)}, das Pentaphosphacyclopentadienid-Ion, *cyclo-P₅[⊖]* (**1**), gebildet; daneben entstehen weitere Polyphosphide (vor allem $M_2^1P_{16}$, $M_3^1P_{21}$, $M_5^1P_{19}$). Durch Abtrennung der Nebenprodukte sind reine Lösungen von M^1P_5 in THF, $M^1 = Li^{2+}$, oder in $THF/[18]\text{Krone-6}$, $M^1 = Na^{4,5+}$, erhältlich. Beim Konzentrieren der 10^{-3} M bzw. 10^{-2} M Lösungen oder längeren Aufbewahren bei Raumtemperatur findet zunehmende Zersetzung unter vorzugsweiser Bildung von $M_2^1P_{16}$ und $M_3^1P_{21}$ statt.



Da **1** ein dem Cyclopentadienid-Ion $C_5H_5^{\oplus}$ analoges mesomeriestabilisiertes 6-π-Elektronensystem mit unsubstituierten P-Atomen der Koordinationszahl zwei ist, lässt sich eine reichhaltige Chemie erwarten. Erste Beispiele sind die von Scherer et al.⁶⁾ in den letzten Jahren beschriebenen Sandwich- und Tripeldecker-Komplexe mit *cyclo-P₅*-Liganden, die allerdings aus weißem Phosphor durch Co-thermolyse mit geeigneten Ausgangskomplexen erhalten wurden. Im Fall der gemischten Sandwich-Verbindung $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(\eta^5-P_5)]$ konnten wir aber auch die gezielte Synthese aus LiC_5Me_5 , LiP_5 und $FeCl_2$ realisieren⁴⁾. Im Zuge des Studiums der Reaktivität von **1** haben wir einen günstigeren Herstellungsweg für M^1P_5 -Lösungen gesucht.

Es zeigte sich, daß **1** auch durch Abbau des hochmolekularen P_x -Gerüsts von rotem Phosphor mit Alkalimetalldihydrogenphosphiden erhältlich ist. Während bei der Umsetzung von P_{rot} mit $LiPH_2$ in THF ähnliche Polyphosphid-Gemische wie bei der nucleophilen Spaltung von P_4 gebildet werden, die nur durch zeitaufwendige fraktionierende Kristallisation getrennt werden können²⁾,

gelingt es mit KPH_2 unter geeigneten Bedingungen, den Reaktionsablauf entscheidend zu vereinfachen. Im Molverhältnis $P_{rot}:KPH_2 = 1.9:1$ werden in siedendem Dimethylformamid (DMF) nach 30 min neben PH_3 praktisch nur die Polyphosphide KP_5 und K_2HP_7 im Molverhältnis von ca. 2.5:1 gebildet. Bei Anwendung von relativ wenig Solvens fällt K_2HP_7 aufgrund seiner Schwerlöslichkeit größtenteils aus, so daß eine weitgehend reine Lösung von KP_5 in DMF erhältlich ist. Als Verunreinigungen liegen nach Aussage des $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums nur noch 4.9 mol-% K_2HP_7 sowie Spuren (0.2 P-%) eines bislang unbekannten Polyphosphids mit Signalgruppen bei $\delta = +178$, -116 und -220 vor; die KP_5/DMF -Lösung hat somit eine Reinheit von 95%. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}^{17)}$ entsteht KP_5 in 15proz. Ausbeute, bezogen auf den insgesamt eingesetzten Phosphor.

Die angegebene Darstellung von **1** hat den Vorteil, daß das präparativ aufwendigere Arbeiten mit weißem Phosphor vermieden wird und die Abtrennung von Nebenprodukten im Vergleich zur Herstellung von LiP_5/THF - oder $NaP_5/[18]\text{Krone-6}/\text{THF}$ -Lösungen wesentlich einfacher ist.

Die roten, extrem oxidationsempfindlichen KP_5/DMF -Lösungen sind bei Raumtemperatur über Wochen beständig, zersetzen sich aber beim Entfernen von DMF oder bei Zugabe weniger polarer Lösungsmittel. Sie zeigen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum das charakteristische Tieffeld-Singulett für **1** bei $\delta = +470.8$. Im IR-Spektrum ist die bei $\tilde{\nu} = 815 \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁾ nicht beobachtbar, so daß diese definitiv nicht dem Anion **1** zuzuordnen ist, wie bereits von anderer Seite⁸⁾ vermutet wurde. Da entsprechende NaP_5 -Lösungen auch in $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren hoher Pulszahl (10000 Pulse) neben dem Singulett für **1** keine weiteren Signale P-haltiger Verbindungen (insbesondere von NaP_3 ⁸⁾) zeigen⁹⁾, bleibt die Interpretation des früheren Befundes zunächst offen.

Die Bildung von **1** durch Abbau von rotem Phosphor vollzieht sich nach zeitabhängigen $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren in einem komplexen

Reaktionsgeschehen. Offensichtlich wird das dreidimensionale P_x -Gerüst, in dem die Struktur des Hittorf'schen Phosphors aus langen Röhren mit fünfeckigem Querschnitt¹⁰⁾ bereits vorgebildet ist, zunächst in unterschiedliche Bruchstücke, darunter auch **1**, gespalten. Anschließend findet dann während der Nachreaktion die Bildung der thermodynamisch favorisierten Endprodukte statt. Daß **1** zu den Hauptprodukten der nucleophilen Spaltung von rotem Phosphor gehört, ist zum einen auf den strukturellen Aufbau von P_{rot} , zum andern auf die bemerkenswerte Bildungstendenz und Stabilität von **1** zurückzuführen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter hochreinem Stickstoff ausgeführt. Dimethylformamid war getrocknet und mit Inertgas gesättigt. — NMR: Gerät WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. — IR: Gitterspektrometer 580 B der Fa. Perkin-Elmer.

Kaliumdihydrogenphosphid wurde durch Metallierung von PH_3 mit Kalium in flüssigem Ammoniak nach Joannis¹¹⁾ hergestellt.

KP_5 -Lösung: Zu 0.5 g (16 mmol) feinpulverisiertem rotem Phosphor, der durch mehrfaches Erwärmen i. Ölpumpenvak. und Be-gasen mit Stickstoff von anhaftender Luft und Feuchtigkeit befreit worden ist, werden unter starkem Rühren innerhalb von 2 min 15 ml (8.3 mmol) einer 0.553 M Lösung von KPH_2 in DMF getropft. Augenblicklich setzt unter Erwärmung des Reaktionsgemisches eine heftige Entwicklung von PH_3 ein, das über ein Hg-Überdruckventil abgeblasen und verbrannt wird. Während der Zugabe ändert sich

die Farbe der Reaktionslösung von Hellgelb nach Dunkelrot. Anschließend wird noch 30 min in der Siedehitze gerührt, wobei unter weiterer Farbvertiefung der Lösung ein gelber Niederschlag von K_2HP_7 ausfällt. Nach Verdrängen von restlichem PH_3 mit einem Stickstoff-Strom und Filtration durch eine G5-Fritte wird eine $5 \cdot 10^{-2}$ M KP_5 /DMF-Lösung (Reinheit 95%, ^{31}P -NMR) erhalten; Ausb. 0.75 mmol KP_5 (15%, bezogen auf eingesetzten Phosphor).

CAS-Registry-Nummern

$K(1)$: 131457-96-0 / P: 7723-14-0 / KPH_2 : 13659-67-1 / K_2HP_7 : 131457-97-1

- ¹⁾ 214. Mitteilung: M. Baudler, W. Ochlert, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 87.
- ³⁾ M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.
- ⁴⁾ M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.
- ⁵⁾ M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 381.
- ⁶⁾ Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1104, und zit. Lit.
- ⁷⁾ Ermittelt durch Intensitätsvergleich des ^{31}P -NMR-Singulets mit dem Signal einer $(Ph_3P)_2NCl$ -Lösung bekannter Konzentration.
- ⁸⁾ T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem.* **101** (1989) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 485.
- ⁹⁾ M. Baudler, S. Akpapoglu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰⁾ H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1047; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 125.
- ¹¹⁾ A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* [8] **7** (1906) 101.

[378/90]