

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DIE REAKTION VON ALKALIPHOSPHIDEN MIT WEISSEM PHOSPHOR, I¹ BILDUNG VON 1,1,3,3-TETRAPHENYL-TRIPHOSPHID, 2,3,4,5-TETRAPHENYL-CYCLOPENTAPHOSPHID UND PHENYL-TRICYCLOHEPTAPHOSPHID

Alfred Schmidpeter^a; Günther Burget^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München

To cite this Article Schmidpeter, Alfred and Burget, Günther(1985) 'DIE REAKTION VON ALKALIPHOSPHIDEN MIT WEISSEM PHOSPHOR, I¹ BILDUNG VON 1,1,3,3-TETRAPHENYL-TRIPHOSPHID, 2,3,4,5-TETRAPHENYL-CYCLOPENTAPHOSPHID UND PHENYL-TRICYCLOHEPTAPHOSPHID', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 3, 323 – 335

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073371

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073371>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DIE REAKTION VON ALKALIPHOSPHIDEN MIT WEISSEM PHOSPHOR, I¹ BILDUNG VON 1,1,3,3-TETRAPHENYL-TRIPHOSPHID, 2,3,4,5-TETRAPHENYL-CYCLOPENTAPHOSPHID UND PHENYL-TRICYCLOHEPTAPHOSPHID

ALFRED SCHMIDPETER und GÜNTHER BURGET

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1,
D-8000 München 2*

(Received December 4, 1984)

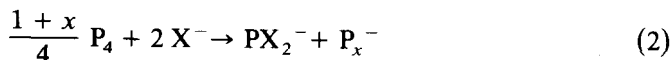
The redox reactions between P_4 and alkali metal phosphides in THF are followed by ^{31}P NMR spectroscopy. As reduction products polyphosphides, mainly M_3P_7 (3) are formed. The activation energy of the valence tautomerism of 3 is somewhat lower for $M = Na$ than for $M = Li$. As oxidation products MPh_2P give the triphosphides MPh_4P_3 (1) and the diphosphane Ph_4P_2 (2); $M_2(PhP)_n$, $n = 1, 2, 3$ extend their chain up to $n = 4$; $K_2(PhP)_4$ yields the cyclopentaphosphide KPh_4P_5 (6), Li_2PhP the tricycloheptaphosphide Li_2PhP_7 (7).

Die bei der Umsetzung von P_4 mit Phosphiden ablaufenden Redox-Reaktionen werden ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Reduktionsprodukt entstehen Polyphosphide, vorwiegend M_3P_7 (3). Die Aktivierungsenergie der Valenztautomerie von 3 ist für $M = Na$ etwas niedriger als für $M = Li$. Als Oxidationsprodukt entstehen mit MPh_2P die Triphosphide MPh_4P_3 (1) und das Diphosphan Ph_4P_2 (2); mit $M_2(PhP)_n$, $n = 1, 2, 3$ tritt Kettenverlängerung bis auf $n = 4$ ein; mit $K_2(PhP)_4$ entsteht das Cyclopentaphosphid KPh_4P_5 (6), mit Li_2PhP das Tricycloheptaphosphid Li_2PhP_7 (7).

Weißer Phosphor läßt sich mit verschiedenen Anionbasen X^- nucleophil abbauen. In Ausnahmefällen gelingt dieser Abbau sogar ohne Ladungstrennung am Phosphor; die P_4 -Molekel wird dann lediglich in zwei P_2 -Hälften zerlegt, deren jede sich durch Anlagern von zwei Donoren X^- stabilisiert.²

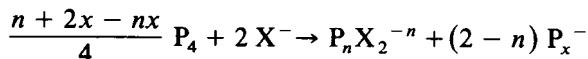


Da hierbei Ladung von X^- auf die P_2 -Einheit übergeht, bahnt sich mit dieser Stabilisierung bereits eine gewisse Reduktion des Phosphors an. Sie wird deutlicher, wenn—wie es meist der Fall ist—der Abbau in eine Disproportionierung mündet.²⁻⁴ Dabei wird formal ein Phosphor(I)-Ion P^+ herausgelöst und wieder von zwei Donoren X^- stabilisiert, während die auf dem Phosphor verbleibende Ladung zur Bildung eines Polyphosphids P_x^- führt.

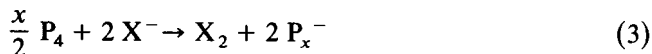


Da diese Ladung letztlich von X^- stammt, läßt sich (2) als Teilreduktion des Phosphors durch X^- verstehen.

Die Reaktionen (1) und (2) können auf eine allgemeine Form gebracht werden, wobei n den Wert 2 bzw. 1 hat.

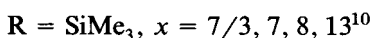
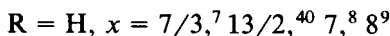
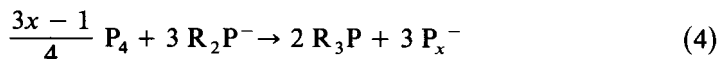


In Fortsetzung des Trends beschreibt diese Gleichung mit $n = 0$ die vollständige Reduktion des Phosphors zum Polyphosphid:



Dabei wird andererseits das Anion X^- vom Phosphor zu X_2 oxidiert. Da P_4 ein sehr schwaches Oxidationsmittel darstellt, ist eine Reaktion (3) nur mit besonders stark reduzierenden Anionen X^- zu erwarten. Wie wir im folgenden zeigen, wird sie mit $X^- = R_2P^-$, $R = \text{Phenyl, Cyclohexyl}$, tatsächlich erreicht.⁵

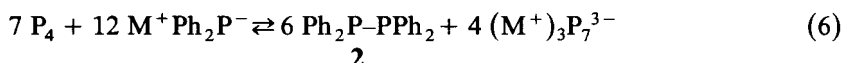
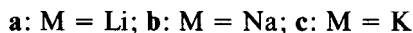
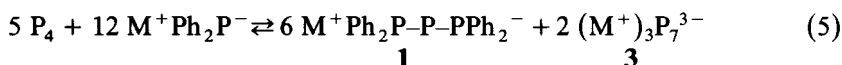
Umsetzungen von Alkaliphosphiden $M^+R_2P^-$ mit weißem Phosphor wurden bereits früher untersucht,⁶⁻¹⁰ die dabei verwendeten Phosphide tragen jedoch stets kationoid bewegliche Reste R , so daß sich dem nucleophilen Abbau eine Substituentenverschiebung überlagert:



Auch die Reaktion (4) beinhaltet eine Reduktion des Phosphors durch R_2P^- , das dabei in das Phosphan R_3P übergeht.

Umsetzung von P_4 mit Alkali-diorganylphosphiden

Bei der Umsetzung von P_4 mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-diphenylphosphid in Tetrahydrofuran entstehen das Tetraphenyltriphosphid **1** und das Tetraphenyldiphosphan **2** sowie Polyphosphide, die bei niedrigem Alkalimetall/Phosphor-Verhältnis als schwarzer Niederschlag ausfallen oder sonst die Lösung rot färben. Als vorherrschende Komponente des löslichen Anteils läßt sich das Heptaphosphid **3** nachweisen (siehe weiter unten). Es laufen also nebeneinander (bei Annahme der alleinigen Bildung von **3**) die Reaktionen (5) und (6), die den Gleichungen (2) bzw. (3) mit $X = \text{Ph}_2P^-$ und $x = 7/3$ entsprechen, ab.



Das Kation M^+ hat auf den Ausgang der Umsetzung keinen ersichtlichen Einfluß, wohl dagegen das Reaktandenverhältnis. Das wird bereits durch die Gleichung (1) bis (3) nahegelegt, die (im Fall von $x = 7/3$) ein Verhältnis $P_4 : X^-$ von 0.25 : 1, 0.42 : 1 bzw. 0.58 : 1 verlangen. Eine Reaktion nach (1) kann mit $X^- = \text{Ph}_2P^-$ allerdings auch durch ein Verhältnis 0.1 : 1 nicht erzielt werden; die Umsetzung verläuft dann schon im wesentlichen nach (5) und läßt das überschüssige Diphenyl-

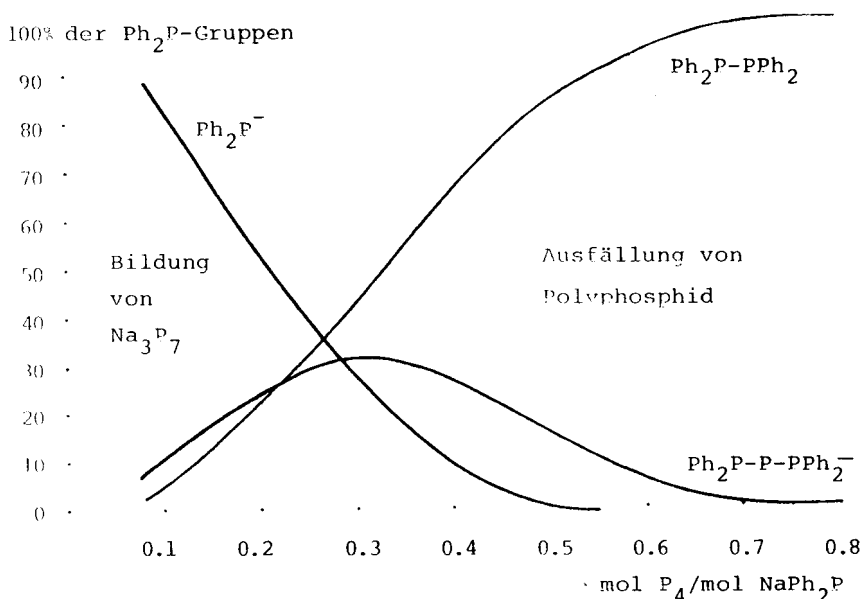
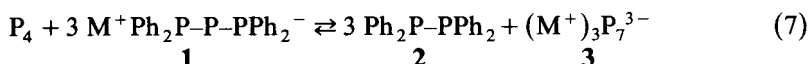


ABBILDUNG 1 Umsetzung von weißem Phosphor mit Natriumdiphenylphosphid: Anteil von Ph_2P^- und der daraus hervorgehenden Produkte $\text{Ph}_2\text{P-P-PPh}_2^-$ und $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ am Reaktionsgemisch in Abhängigkeit vom eingesetzten Verhältnis $\text{P}_4 : \text{Ph}_2\text{P}^-$. (Warum die Kurvenanfänge sich nicht befriedigend auf das Verhältnis Null extrapolieren lassen, bleibt unklar.)

phosphid unverändert. Daneben wird bereits die Bildung von **2**, d.h. Reaktion (6), erkennbar. Mit ansteigendem Verhältnis $\text{P}_4 : \text{Ph}_2\text{P}^-$ gewinnt **2** auf Kosten von **1** die Oberhand und wird etwa beim Äquivalenzpunkt der Reaktion (6) zum alleinigen Produkt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch gefundene Produktverteilung ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Sie zeigt die zweistufige Oxidation des Diphenylphosphids, wobei Gleichung (5) die erste und Gleichung (7) = $\frac{1}{2}[(6) - (5)]$ die zweite Stufe beschreibt.



Wird mehr Phosphor in die Reaktion eingebracht, so entstehen statt **3** höhere Polyphosphide, die (beginnend mit einem Verhältnis $\text{P}_4 : \text{Ph}_2\text{P}^-$ von etwa 0.5 : 1) die Lösung eintrüben und schließlich als schwarzer Niederschlag ausfallen.³

Die Triphosphide **1** (und **5**, siehe unten) werden im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ihr A_2B -Signal ausgewiesen. Der Einfluß des Kations auf $\delta^{31}\text{P}$ und J_{PP} ist gering. Im Vergleich zu den beiden anderen bislang bekannten symmetrischen Triphosphiden $\text{R}_2\text{P-P-PR}_2^-$ mit $\text{R} = \text{H}^{11} \text{SiMe}_3^{12}$ liegt die Resonanz des zentralen Phosphors δ_{B} bei weniger hohem Feld und hat die PP-Kopplung deutlich höhere Absolutwerte (Tabelle I).

Die Tricycloheptaphosphide M_3P_7 (**3**) geben sich in der Reaktionslösung (Tetrahydrofuran) bei Raumtemperatur durch ein einzelnes ^{31}P -Signal, das scharf oder breit sein kann,^{14,15} zu erkennen: Li_3P_7 , $\delta^{31}\text{P} = -119$, breit; Na_3P_7 , -122 , scharf; K_3P_7 , -118 , breit; $([18]\text{Krone-6-K})_3\text{P}_7$, -108 , breit. In den bei abgesenkter Temperatur aufgenommenen Spektren von Na_3P_7 spaltet dieses Signal in drei

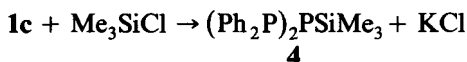
TABELLE I

³¹P-NMR-Daten der symmetrischen Triphosphide $M^+R_2P^A-P^B-R_2^-$ und Triphosphane $(R_2P^A)_2P^BR'$ (Die Kopplungskonstanten $J_{AB} = {}^1J_{PP}$ haben negatives Vorzeichen¹³)

	R	M, R'	Solvens	$\delta {}^{31}P^A$	$\delta {}^{31}P^B$	J_{AB} [Hz]
1a	Ph	Li	THF	6.9	-109.2	347.1
1b	Ph	Na	THF	14.2	-110.6	323.1
1c	Ph	K	THF	10.5	-104.9	322.4
	Ph	[18C6]K	THF	13.6	-99.9	326.9
5	cycloHex	Li	THF	19.1	-180.9	334.1
	H ¹¹	Li	THF	-123.0	-251.7	266.8
	SiMe ₃ ¹²	Li	THF	-187	-218	225 ± 5
4	Ph	SiMe ₃	Toluol	-26.0	-121.2	195.3
	H ¹¹	H	—	-156.7	-173.2	146.6
	SiMe ₃ ¹²	H	Toluol	-206	-142	185
	SiMe ₃ ¹²	SiMe ₃	—	-186	-164	324
	Ph	Ph	—	-15.9	-3.9	

Multipletts bei $\delta {}^{31}P = -37, -109, 169$ auf (Abbildung 2), die denen im Tieftemperaturspektrum von Li_3P_7 ($\delta {}^{31}P = -57, -103, -162$)^{11,14} entsprechen. Daß dabei die Signale des zweifachkoordinierten Phosphors in **1b** und **3b** zusammenfallen (Tabelle I, Abbildung 2) spricht für deren übereinstimmende, phosphidische Natur. Aufgrund der im Vergleich zu Li_3P_7 niedrigeren Koaleszenztemperatur ergibt sich bei Na_3P_7 eine um etwa 3 kcal mol⁻¹ niedrigere Aktivierungsenthalpie für die Valenztautomerie des P_7 -Gerüsts. Das entspricht der Erwartung, daß die Fluktuation mit zunehmender Ionentrennung erleichtert wird.¹⁵

Bei Versuchen zur Darstellung von Lithium-1,1,2,3-tetraphenyltriphosphid wurden statt seiner die Zerfallsprodukte erhalten.¹⁶ Das 1,1,3,3-Isomere **1** erweist sich demgegenüber als stabil. Durch Umsetzen eines aus P_4 und KPh_2P erhaltenen Produktgemisches mit Trimethylchlorsilan entsteht das 1,1,3,3-Tetraphenyl-2-trimethylsilyltriphosphan **4** (Tabelle I).

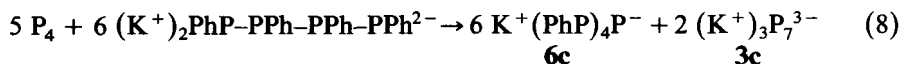


Daneben entsteht aus **3c** das Tris(trimethylsilyl)heptaphosphan.^{11,17}

Bei der Umsetzung von P_4 mit Lithium-dicyclohexylphosphid laufen Reaktionen ab, die den Gleichungen (5) und (6) entsprechen, die also zu 1,1,3,3-Tetracyclohexyltriphosphid **5** und Tetracyclohexyldiphosphan führen. Die ³¹P-Spektren zeigen daneben weitere Produkte, die sich jedoch nicht eindeutig identifizieren lassen.

Umsetzung von P_4 mit Dikalium-tetraphenyltetraphosphid, -triphenyltriphosphid und -diphenyldiphosphid

Das Tetraphosphid-Dianion kann z.B. in Gleichung (5) zwei Phosphidionen ersetzen, so daß seine Reaktion mit P_4 durch die entsprechende Gleichung (8) beschrieben wird.



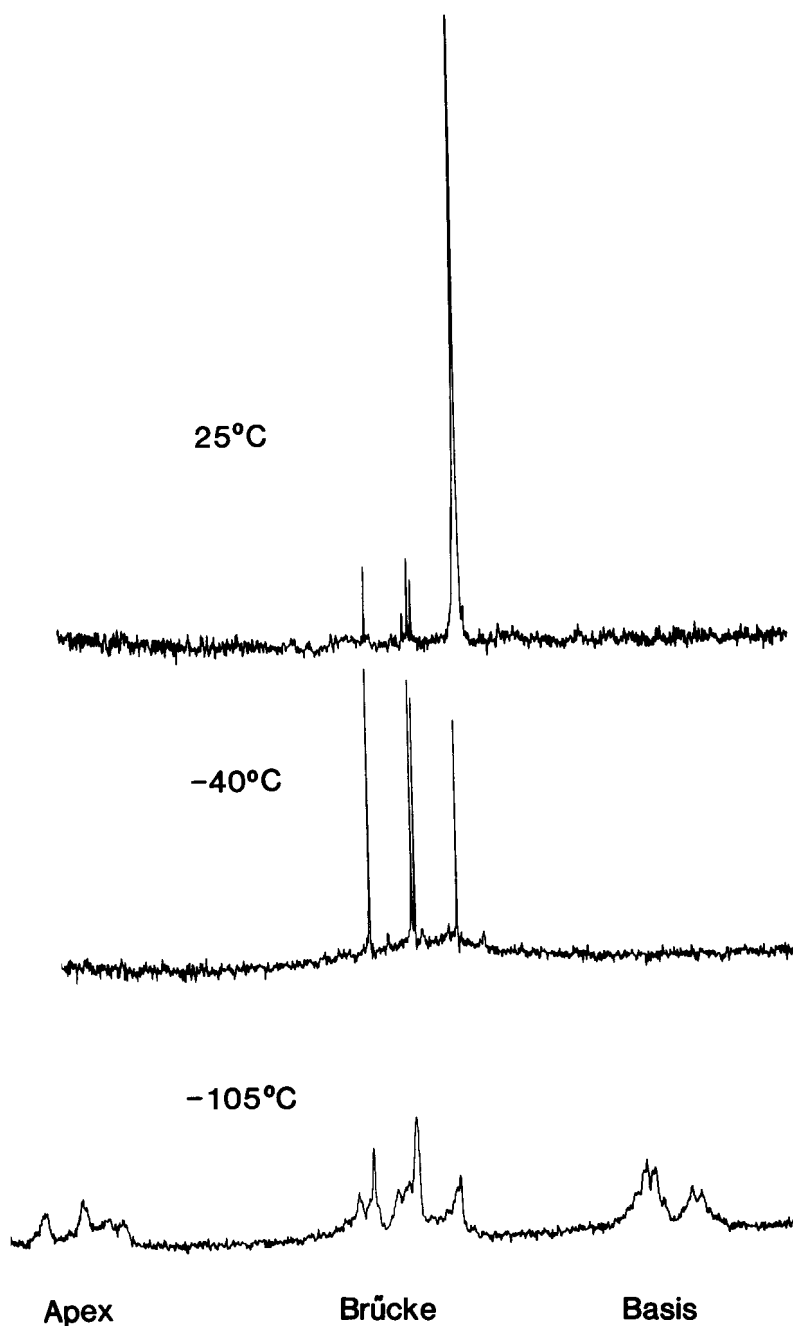
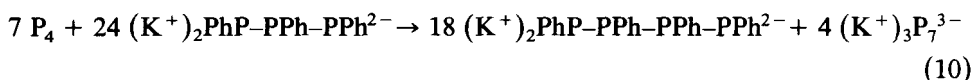
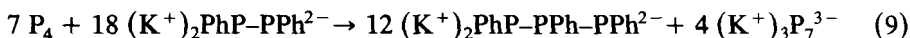


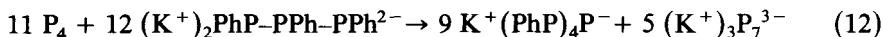
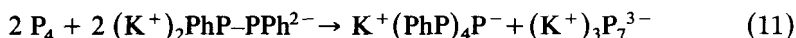
ABBILDUNG 2 Umsetzung von P₄ mit NaPh₂P (1 : 3.5): ³¹P-NMR-Spektrum (Hochfeldteil) der Reaktionslösung bei 25°C (B-Teil des A₂B-Spektrums von 1, Linie bei höchstem Feld überlagert vom intensiven Singulett von 3), -40°C (Koaleszenz des Signals von 3) und -105°C (Multipletts der Phosphoratome in der Apex-, in den drei Brücken- und den drei Basispositionen von 3, das mittlere überlagert vom B-Teil des 1-Spektrums).

Sie wird bei der Umsetzung äquimolarer Mengen der Reaktanden tatsächlich und ausschließlich beobachtet (allerdings ohne daß sich **3c** hier nachweisen läßt). Auch bei anderen Reaktandenverhältnissen entsteht nur das Cyclopentaphosphid **6**, insbesondere kann eine Oxidation des Tetraphosphids zum Cyclophosphan, wie sie der Gleichung (6) entsprechen würde, auch durch Verdoppelung der Phosphormenge nicht erreicht werden.

Das Cyclopentaphosphid **6** entsteht auch, wenn P_4 mit dem Triphosphid- oder Diphosphid-Dianion umgesetzt wird. Die hier naheliegende Bildung eines Cyclotetra- oder Cyclotriphosphids bleibt dagegen aus.¹⁸ Andererseits beobachtet man hier die Oxidation der kurzkettingen Phosphide zu den längerkettingen nach den Gleichungen (9) und (10).



Das dabei gebildete Tetraphosphid kann dann nach (8) zu **6** weiterreagieren, was zusammengenommen zu den Bildungsgleichungen (11) und (12) führt.



Wie es die Verhältniszahlen der Gleichungen erwarten lassen, begünstigt ein hoher P_4 -Anteil die Reaktionen (11) und (12) gegenüber (9) und (10). Beim Reaktandenverhältnis $P_4 : (PhP)_{2,3}^{2-} = 0.5 : 1$ wird nur die oxidative Kettenverlängerung (9), (10), beim Verhältnis 1 : 1 zusätzlich die Bildung von **6c** und beim Verhältnis 2 : 1 nur mehr diese beobachtet. **3c** kann in den Reaktionslösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; in den Gleichungen ist unterstellt, daß es als einziges Reduktionsprodukt gebildet wird. Bei den Reaktionen mit hohem P_4 -Anteil ist daneben andeutungsweise ein weiteres Produkt zu erkennen, das ein Spektrenvergleich mit **7a** (siehe nächster Abschnitt) als Dikalium-phenyl-tricycloheptaphosphid **7c** ausweist.

Das Kalium-tetraphenylcyclopentaphosphid **6c** wird durch sein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum vom AA'BB'C-Typ (Abbildung 3, Tabelle II) belegt. Es zeigt, daß nur ein einziges Konfigurationsisomer vorliegt. Von den dafür mit der Spektrensymmetrie verträglichen vier Möglichkeiten²⁶ sollte angesichts der Raumerfüllung der Phenylgruppen das all-trans-Isomer das günstigste sein.¹⁹ Tatsächlich ist diese Konfiguration für das zum Anion von **6** isoelektronische $(PhP)_4S^{19}$ und für $(PhP)_4CH_2^{22}$ durch Röntgen-Strukturanalysen belegt.^{27,28} Auch andere fünfgliedrige Tetraphenylheterocyclophosphane $(PhP)_4X$, $X = Se, BNMe_2$, treten (soweit spektroskopisch erkennbar²¹) nur in dieser Form auf.²⁶ Für **6c** geht die all-trans-Form aus seinen Kopplungskonstanten und aus deren Vergleich mit denen anderer fünfgliedriger Cyclophosphide und Heterocyclophosphane hervor (Tabelle II).

Wenn die freien Elektronenpaare an benachbarten Phosphoratomen auf Deckung stehen, nimmt die Kopplung $^1J_{PP}$ zwischen ihnen einen hohen negativen Wert an.^{30,31} Die im Vergleich zu J_{BC} (unter Berücksichtigung des Vorzeichens) erheblich größeren Kopplungen J_{AB} und $J_{AA'}$ sprechen damit für jeweils transständige

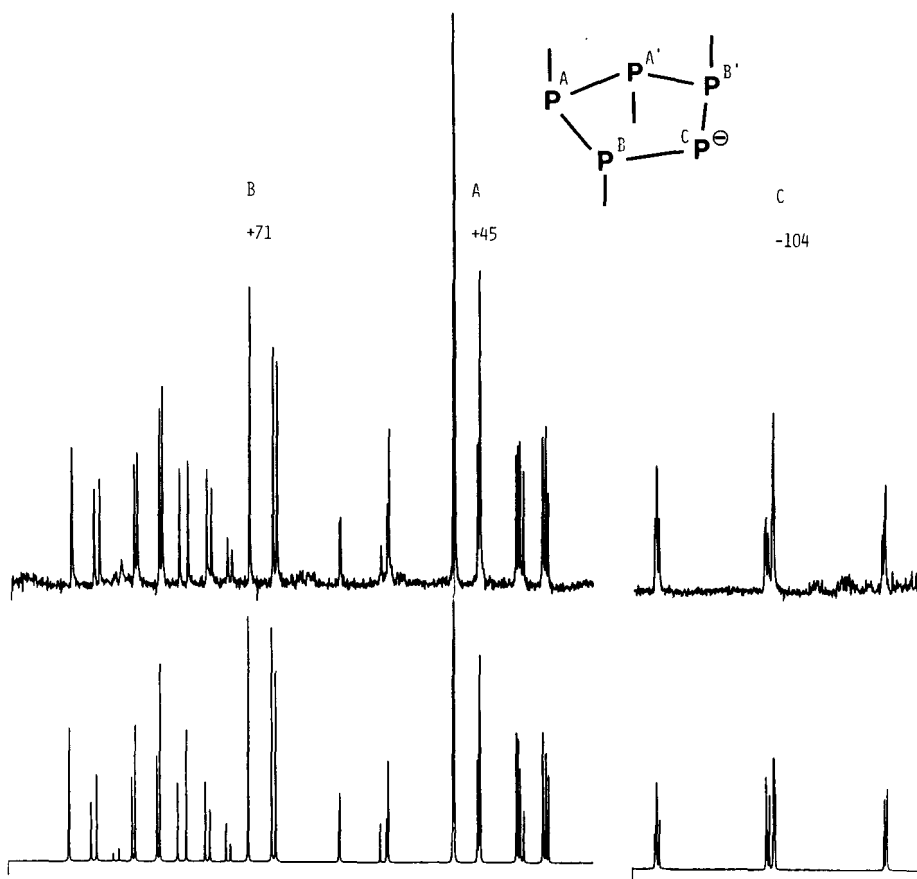


ABBILDUNG 3 Experimentelles und mit DAVIN 2²⁷ berechnetes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von KPh₄P₅ (**6c**) in den Bereichen 9200–7200 Hz ([AB]₂-Teil) und 1800–800 Hz (C-Teil), sowie die vorliegende all-trans-Konfiguration des Anions.

Phenylgruppen an den koppelnden Phosphoratomen. Schlüssiger noch sind die Kopplungen über zwei Bindungen $^2J_{PP}$. Sie sind in Fünfringphosphanen allgemein (wieder unter Berücksichtigung des Vorzeichens) zwischen Phosphorgliedern mit cis-ständigen Substituenten größer als zwischen solchen mit trans-ständigen.²⁶ $J_{AB'}$ ist mithin bei **6c** und allen anderen Fällen der Tabelle II eine Kopplung zwischen cis-ständig substituierten, $J_{BB'}$ eine solche zwischen trans-ständig substituierten Positionen, was nur mit der all-trans-Konfiguration vereinbar ist.

Umsetzung von P₄ mit Dilithium-phenylphosphid

Auch bei dieser Umsetzung laufen nebeneinander Reaktionen mit unterschiedlichem Redox-Charakter ab. Der Phosphor kann einerseits das Phenylphosphid nach (13)–(15) zu einem Diphenyldi-, Triphenyltri- oder Tetraphenyltetraphosphid oxidieren und wird dabei selbst wieder zu **3a** reduziert. Gleichung (13) entspricht

TABELLE II

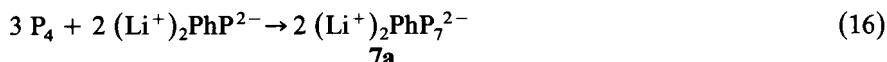
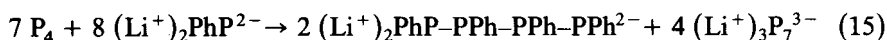
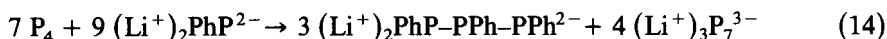
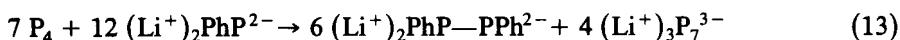
Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten J_{PP} [Hz] in fünfgliedrigen Heterocyclophosphanen und Cyclophosphiden (RP)₄X, X = Heteroglid bzw. metalliertes Phosphorglid. Sie liegen in der all-trans-Konfiguration vor und liefern dementsprechend protonenentsprechend ein [AB]₂-bzw. [AB]₂C-Spektrum;

A bezeichnet dabei die Phosphorglieder in 3,4-Stellung zu X, B die in 2,5-Stellung und C das metallierte Phosphorglid (vgl. Abbildung 3).

Eine Ausnahme bildet das Lithium-tetrahydrocyclopentaphosphid R = H, das keine Symmetrie besitzt

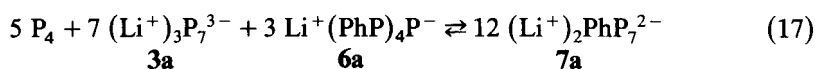
R	X	$\delta^{31}\text{P}$			$^1J_{\text{PP}}$			$^2J_{\text{PP}}$			Lit.
		δ_{A}	δ_{B}	δ_{C}	J_{AB}	$J_{\text{AA'}}$	J_{BC}	$J_{\text{AB'}}$	$J_{\text{BB'}}$	J_{AC}	
6c	Me	-9.3	+34.6		-236.8	-264.2		+2.5	-23.2		21
	Et	-2.7	+38.2		-244.6	-273.2		+1.2	-22.5		21
	tBu	+20.5	+56.8		-264.1	-277.3		-8.3	-21.5		21
	Ph	+48.1	+21.1		-282.9	-313.9		+8.3	-17.6		21
	Ph	+69.7	+118.0		-327.7	-358.6		+17.0	+14.4		19
	Ph	-1.7	+101.2		-323.7	-329.7		+14.2	-41.4		39
	Ph	+44.7	+71.2	-104.3	-314.0	-335.9	-400.8	+11.1	+2.8	+9.8	
	tBu	+80.9	+72.1	-98.8	-318.0	-308.9	-383.6	-3.9	-16.6	+1.1	29
	H	-79.3	-7.4	-101.9	-240.3	-237.4	-360.8	+25.9	+80.0	+5.5	11
		-50.6	+15.7		-219.6		-352.0	+3.9		+12.8	
	cHex	+10.3	-48.9								20
	Ph	+0.3	-64.5								20
	cHex	+22.4	-34.0								20
	Ph	+12.6	-79.4								20
	Ph	+16.4	-75.7								20
	tBu	+40.2	+26.1		-334.2	-337.6		-13.7	-43.0		41

dabei (3). Nach (16) vereinigen sich die Komponenten andererseits—ähnlich wie in (1)—ohne manifeste Redoxreaktion zu einem Produkt **7a**.



In den angeschriebenen Gleichungen steigt das Reaktandenverhältnis P₄ : PhP²⁻ von 0.58 : 1 bei (13) bis auf 1.5 : 1 bei (16) an. Tatsächlich beobachtet man bereits beim Verhältnis 0.67 : 1 alle angeschriebenen Produkte nebeneinander und beim Verhältnis 1 : 1 die überwiegende Bildung von **7a**. Eine weitere Steigerung auf 1.5 : 1 führt dann aber zur Ausfällung eines roten Polyphosphids.

Ein Cyclopentaphosphid **6a** entsteht bei dieser Umsetzung nicht. An seine Stelle tritt **7a**. Der Grund ist (abgesehen von einem möglichen Einfluß des Kations) darin zu suchen, daß die Bildung von **6a** aus Li₂PhP zu einem hohen Anteil an **3a** führen muß und daß das Konkurrenzgleichgewicht (17) durch **3a** nach rechts verschoben wird.



Das Dilithium-phenyl-tricycloheptaphosphid **7a** gibt sich im ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur durch breite Signale bei δ = +50 und -110 bis -125 zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis liegt bei 1 : 6, läßt sich aber nicht verbindlich ablesen, weil sich im Hochfeldbereich das **3a**-Signal überlagert. Bei -60°C gehen die breiten Signale in die sieben, zum Teil überlagerten Multipletts des Spinsystems des statischen Phosphorgerüsts von PhP₇²⁻ (Abbildung 4a) über. Ihre teilweise Koaleszenz bei höherer Temperatur kommt durch die Valenztautomerie (a) ⇌ (b), wie sie auch für andere Vertreter Li₂RP₇, R = H,¹¹ Me, tBu, SiMe₃,³² beobachtet wurde, zustande.

Drei der Multipletts liegen isoliert und lassen sich den drei am Bindungswechsel nicht unmittelbar beteiligten Positionen B, C, D sicher zuordnen. Das Signal des phenyl-substituierten Phosphors C, δ = +44, hat seine Lage beibehalten und ist durch Kopplung mit den beiden Nachbargliedern B und D zum Doppeldublett aufgespalten, J_{BC} = 410 Hz, J_{CD} = 320 Hz. Die Multipletts der Nachbarn D im

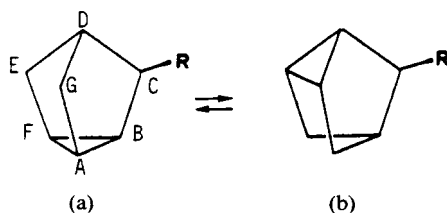


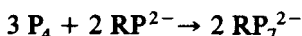
ABBILDUNG 4 Valenztautomerie der Anionen RP₇²⁻

Apex, $\delta = -42$, und B in der Basis, $\delta = -207$, sind aus einem Raumtemperatursignal gemittelter Lage hervorgegangen. Ihr Aufspaltungsmuster enthält wieder die Kopplungen J_{CD} bzw. J_{BC} . $\delta_{A,F,E,G}$ liegen im Bereich -110 bis -140 . Die Daten stehen im Einklang mit den für $R \neq Ph$ berichteten.^{11,32}

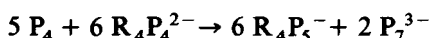
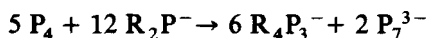
Zusammenfassung

Die durch einen nucleophilen Angriff des Phosphids auf P_4 eingeleitete Reaktion führt zu einer teilweisen oder vollständigen Übertragung der Ladung auf den Phosphor, also zur Reduktion des Phosphors und Oxidation des Phosphids. Dabei lassen sich grundsätzlich drei Fälle unterscheiden:

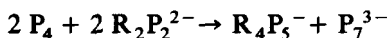
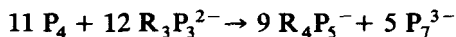
(a) Die beiden Reaktanden bleiben miteinander verbunden, die Redox-Reaktion wird mithin nicht augenfällig. Beispiel vgl. (16):



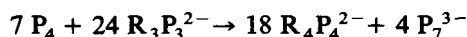
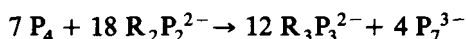
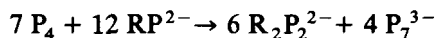
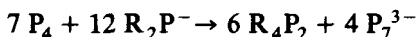
(b) Nicht nur das Reduktionsprodukt (meist P_7^{3-} , stellvertretend auch für andere Polyphosphide angeschrieben) geht aus P_4 hervor, P_4 geht auch in das Oxidationsprodukt ein. Zum Teil lassen sich diese Reaktionen als Disproportionierung des elementaren Phosphors verstehen. Beispiele vgl. (5), (8):



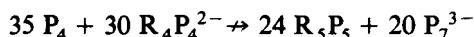
Zum Teil geht die Oxidationswirkung von P_4 aber darüber hinaus. Beispiele vgl. (12), (11):



(c) Es läuft eine Redox-Reaktion mit klarer Rollenverteilung ab: P_4 oxidiert das Phosphid. Beispiele vgl. (6), (13), (9), (10):



Für eine weitergehende Oxidation zum Cyclophosphan reicht das Oxidationsvermögen von P_4 dagegen nicht aus. Beispiel:



EXPERIMENTELLER TEIL

$LiPh_2P$,³³ $NaPh_2P$,³⁴ KPh_2P ,³⁵ $Li(cHex)_2P$,³⁵ Li_2PhP ,³⁵ $K_2(PhP)_2$,³⁶ $K_2(PhP)_3$,³⁶ $K_2(PhP)_4$ ³⁶ wurden nach beschriebenen Verfahren hergestellt. Das als Lösungsmittel dienende Tetrahydrofuran wurde durch Rückflußkochen mit Benzophenon/Natrium gereinigt.

Bei den ³¹P-NMR-Spektren gibt die hinter der Signalzuordnung in Klammern angeführte Zahl den aus der Signalintensität abgeschätzten Prozentanteil des jeweiligen Produkts am eingesetzten Phosphid an.

Umsetzung von P₄ mit LiPh₂P. Folgende Volumina (ml) einer 0.11 M P₄-Lösung und einer 1.09 M LiPh₂P-Lösung jeweils in THF wurden zusammengegeben, so daß das in Klammern angegebene Molverhältnis P₄:LiPh₂P zustandekommt: 1.00 + 1.00 (0.10); 1.00 + 0.60 (0.16); 1.00 + 0.40 (0.25); 1.50 + 0.45 (0.33); 1.50 + 0.30 (0.50). Im ³¹P-NMR-Spektrum der roten Lösungen war das P₄-Signal in keinem Fall mehr zu beobachten. Bis zum Verhältnis 0.25 blieb das Signal von LiPh₂P deutlich erhalten. Auf der Produktseite dominiert beim Verhältnis 0.10 das A₂B-Signal von 1a neben einem schwachen Signal bei δ = -15.4 von 2. Mit steigendem Reaktandenverhältnis fällt dieses Intensitätsverhältnis ab und hat sich bei 0.50 umgekehrt. Ab 0.33 bildet sich ein Niederschlag.

Umsetzung von P₄ mit NaPh₂P. Folgende Volumina (ml) einer 0.11 M P₄-Lösung und einer 0.96 M NaPh₂P-Lösung jeweils in THF wurden zusammengegeben, so daß das in Klammern angegebene Molverhältnis P₄/NaPh₂P zustandekommt: 1.00 + 1.15 (0.10); 1.50 + 1.03 (0.16); 1.50 + 0.69 (0.25); 1.50 + 0.60 (0.29); 1.50 + 0.52 (0.33); 1.50 + 0.43 (0.40); 2.00 + 0.48 (0.50); 4.00 + 0.48 (1.00). Die resultierende, aus den ³¹P-NMR-Spektren entnommene Produktverteilung ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das P₄-Signal war in keinem Fall mehr zu beobachten.

Umsetzung von P₄ mit KPh₂P. Eine der vorstehenden entsprechende Meßreihe mit KPh₂P anstelle von NaPh₂P erbrachte praktisch die gleichen Ergebnisse.

Die Lösung von 8.46 g (21.1 mmol) KPh₂P(Dioxan)₂ in 100 ml THF und 0.65 g (5.28 mmol) P₄ wurden bei RT gerührt, bis sich der Phosphor gelöst hatte. ³¹P-NMR: A₂B, 1a (30); δ = 15.4, 2 (30); -11, breit, KPh₂P (40).

Zur roten Lösung wurden weitere 5.20 g (42.0 mmol) P₄ zugegeben und die Suspension 15 h bei 50°C gerührt. Dabei schied sich ein schwarzer Niederschlag ab und die rote Farbe der Lösung vertiefte sich. ³¹P-NMR: δ = -15.4, 2 (60); -40.9, Ph₂PH (40).

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-trimethylsilyl-triphosphan. Die wie vorstehend mit einem Molverhältnis P₄:KPh₂P = 0.25 hergestellte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und das zurückbleibende rote Öl nach Zugabe von 50 ml Toluol bei -78°C unter Rühren mit 5.0 g (46 mmol) Me₃SiCl in 5 ml Toluol versetzt und auf RT erwärmt. Nach dem Abfritzen von KCl wurde die gelbe Lösung im Vakuum eingeeengt. ³¹P-NMR: A₂B, 4 (30); δ = -14.8, 2 (30); -40.6, Ph₂PH (20); -56.8, Ph₂PSiMe₃ (20); -12, -105, -157, Multipletts, P₇(SiMe₃)₃¹⁷.

Umsetzung von P₄ mit Li(cHex)₂P. 0.15 g (1.2 mmol) P₄ in 12 ml THF wurden mit einer Lösung von 7.3 mmol Li(cHex)₂P in 20 ml THF versetzt und 1 h gerührt. ³¹P-NMR: A₂B, 5 (30); δ = -21.5, (cHex)₄P₂³⁷ (10); -28.2, (10); +7.2, (10); -21.8, breit, Li(cHex)₂P (40); -119, breit, Li₃P₇; -115, -124, breit; +17, -58, -140, zusammengehörige Multipletts einer nicht identifizierten Verbindung.

Wie vorstehend mit 0.23 g (1.9 mmol) P₄ und 7.4 mmol Li(cHex)₂P. ³¹P-NMR: A₂B, 5 (60); δ = -21.5 (cHex)₄P₂ (10); -28.2, (15); +7.2 (15); -21.8, breit, Li(cHex)₂P (Spur); -119, breit, Li₃P₇; -115, -124, breit, (weniger intensiv als vorstehend); +17, -58, -140, wie vorstehend.

Umsetzung von P₄ mit K₂(PhP)₄. 10.0 ml einer 0.10 M P₄-Lösung in THF wurden mit (a) 11.8, (b) 5.9 bzw. (c) 2.9 ml einer 0.17 M Lösung von K₂(PhP)₄ in THF versetzt (Molverhältnis 0.5, 1 bzw. 2) und nach 30 min Rühren eingeeengt. ³¹P-NMR: Das P₄-Signal war in jedem Fall verschwunden. (a): AA'BB'C, K(PhP)₄P (95); AA'BB', K₂(PhP)₄³⁶ (Spur); AB, δ = -89.0, -67.5, J = 373 Hz, K(PhP)₂H (5). (b): AA'BB'C, K(PhP)₄P (100); δ = -125.6, PhPH₂ (Spur). (c): wie (b), geringer Niederschlag.

Umsetzung von P₄ mit K₂(PhP)₃. 5.0 ml einer 0.10 M P₄-Lösung in THF wurden mit (a) 7.2, (b) 3.6 bzw. (c) 1.8 ml einer 0.14 M Lösung von K₂(PhP)₃ in THF versetzt (Molverhältnis 0.5, 1 bzw. 2) und nach 30 min Rühren eingeeengt (wenig feiner Niederschlag). ³¹P-NMR: Das P₄-Signal war in jedem Fall verschwunden. (a): AA'BB', K₂(PhP)₄ (70); AB₂, K₂(PhP)₃ (20); AB, K(PhP)₂H (10). (b) AA'BB'X, K(PhP)₄P (90); AA'BB', K₂(PhP)₄ (5); AB₂, K₂(PhP)₃^{36,38} (Spur); AB, K(PhP)₂H (5). (c): AA'BB', K(PhP)₄P (100); δ = -125.6, PhPH₂ (Spur).

Umsetzung von P₄ mit K₂(PhP)₂. 1.15 g (3.5 mmol) K₂(PhP)₂(THF)_{0.5} und (a) 17.5 bzw. (b) 35.0 ml einer 0.10 M P₄-Lösung in THF (Molverhältnis 0.5 bzw. 1) wurden 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die überstehende Lösung eingeeengt. ³¹P-NMR (a): AA'BB', K₂(PhP)₄ (60); AB₂, K₂(PhP)₃ (30); AB, K(PhP)₂H (10). (b): AA'BB'C, K(PhP)₄P (90); AA'BB', K₂(PhP)₄ (10).

Umsetzung von P₄ mit Li₂PhP. Li₂PhP aus 0.22 g PhPH₂ in 5.0 ml THF und (a) 13.3, (b) 20.0 bzw. (c) 30.0 ml einer 0.10 M P₄-Lösung in THF (Molverhältnis 0.67, 1 bzw. 1.5) wurden 24 h bei RT gerührt und die entstandene klare rote Lösung eingeeengt. ³¹P-NMR (a): AA'BB', Li₂(PhP)₄³⁶ (20); A₂B, Li₂(PhP)₃¹⁶ (70); AB, δ = -101.1 (A), -65.3 (B), J(P_AP_B) = 371 Hz, J(P_BH) = 199 Hz, Li(PhP)₂H

(10); $\delta = 114.7$, $J(\text{PH}) = 158$ Hz, LiPhPH (Spur); breite Signale im Hochfeldbereich, die bei -50°C in feinstrukturierte Multipletts übergehen, die sich z.T. Li_3P_7 zuordnen lassen. (b): breite Signale bei $+50$ und -110 bis -125 , die bei -60°C in Multipletts aufspalten, $\delta = +44$, -42 , -105 , -113 , -115 , -139 , -207 , Li_2PhP_7 , und weitere, Li_3P_7 , mit geringem Anteil als bei (a); daneben schwache Signale etwa gleicher Intensität von $\text{Li}(\text{PhP})_2\text{H}$ und PhPH_2 , $\delta = -125$. (c): dunkelroter Niederschlag, keine ^{31}P -Signale in der überstehenden Lösung außer einem schwachen von PhPH_2 .

DANK

Den Herren Dr. D. S. Stephenson und T. Dürst danken wir für Aufnahme und Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums von **6c**, Herrn H. Matuszczyk für seine experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. Teil II: A. Schmidpeter, G. Burget und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.
2. A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering und D. Weber, *Angew. Chem.*, **96**, 795 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 816 (1984).
3. A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwachka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
4. A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget und W. S. Sheldrick, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 23 (1983).
5. Ein zweites Beispiel für die Reaktion (3) haben wir in der Umsetzung von P_4 mit Lithium-diphenylphosphino-anilid gefunden.
6. F. Knoll und G. Bergerhoff, *Monatsh. Chem.*, **97**, 814 (1966).
7. M. Baudler und W. Faber, *Chem. Ber.*, **113**, 3394 (1980).
8. M. Baudler und O. Exner, *Chem. Ber.*, **116**, 1268 (1983).
9. M. Baudler, D. Düster, K. Langerbein und J. Germeshausen, *Angew. Chem.*, **96**, 309 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 317 (1984).
10. G. Fritz, J. Härer, K. Stoll und T. Vaahs, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 65 (1983).
11. M. Baudler, *Angew. Chem.*, **94**, 520 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 492 (1982).
12. G. Fritz, J. Härer und K. H. Scheider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **487**, 44 (1982).
13. E. G. Finer und R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **6**, 61 (1971).
14. M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 1690 (1979).
15. W. Höhle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter und G. Burget, *Angew. Chem.*, **96**, 796 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 817 (1984).
16. K. Issleib und F. Krech, *J. prakt. Chem.*, **311**, 463 (1969); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **373**, 65 (1969).
17. G. Fritz und W. Hölderlich, *Naturwissenschaften*, **62**, 573 (1975).
18. Auch bei der Bildung von Heterocyclophosphanen $(\text{RP})_n\text{X}$ aus $(\text{M}^+)_2(\text{RP})_m^{2-}$ findet man, daß sich die Ringgröße $n+1$ nicht verbindlich durch m vorgeben läßt, sondern oft unabhängig davon den günstigsten Wert annimmt. So entstehen Fünfringe mit: $\text{R} = \text{Ph}$, cHex ; $m = 3, 4$; $\text{X} = \text{S}^{19,20}$; $\text{R} = \text{Me}$, Et , tBu ; $m = 2, 3, 4$; $\text{X} = \text{CH}_2^{21}$; $\text{R} = \text{Ph}$; $m = 3, 4$; $\text{X} = \text{CH}_2^{22}$; $\text{R} = \text{cHex}$, Ph ; $m = 3, 4$; $\text{X} = \text{CMe}_2$, SiMe_2 , GeR_2 , SnR_2^{20} ; $\text{R} = \text{tBu}$; $m = 2$; $\text{X} = \text{Sn}(\text{tBu})_2$ (untergeordnet).²³ Dagegen entstehen Vierringe mit: $\text{R} = \text{Me}$, Et , tBu , Ph ; $m = 3, 4, 5$; $\text{X} = \text{Cp}_2\text{Ti}$, Cp_2Zr , $\text{Cp}_2\text{Hf}^{20,24}$.
19. M. Baudler, T. Vakrašas, D. Koch und K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 225 (1974); **411**, 192 (1975).
20. K. Issleib, F. Krech und E. Lapp, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **7**, 253 (1977).
21. M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 21 (1977).
22. M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes und H. Sandmann, *Angew. Chem.*, **83**, 1019 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 940 (1971).
23. M. Baudler und H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **505**, 39 (1983).
24. H. Köpf und R. Voigtländer, *Chem. Ber.*, **114**, 2731 (1981).
25. D. S. Stephenson und G. Binsch, *QCPE*, **11**, 378 (1979); T. Dürst, D. S. Stephenson und G. Binsch in *The NMR Program Library*, Herausg. W. Smith, Science and Engineering Research Council, Daresbury, Warrington, 1981, Bulletin No. 13.
26. M. Baudler und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 227 (1976).
27. H. P. Calhoun, M. R. LeGeyt, N. L. Paddock und J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 623.
28. J. Lex und M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 49 (1977).
29. M. Baudler, persönliche Mitteilung.

30. J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
31. J. P. Albrand und J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 644.
32. G. Fritz, J. Härer und E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **504**, 38 (1983).
33. P. N. Kapoor und L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2824 (1977).
34. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **92**, 227 (1959).
35. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 1118 (1959).
36. P. R. Hoffmann und K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6370 (1975).
37. K. Issleib und E. Fluck, *Chem. Ber.*, **98**, 2474 (1965).
38. M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **420**, 146 (1976).
39. M. Baudler und P. Lütkecosmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 38 (1981).
40. M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **518**, 7 (1984).
41. M. Baudler, L. de Riese-Meyer und U. Schings, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **519**, 24 (1984).