Beiträge zur Chemie des Phosphors, 204 [1]

Zur Existenz eines Triphosphacyclobutenid-Ions $\text{P}_3\text{CH}_2^\ominus$

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 204 [1]

On the Existence of a Triphosphacyclobutenide Ion $\text{P}_3\text{CH}_2^\ominus$

Marianne Baudler* und Josef Hahn

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

Z. Naturforsch. **45b**, 1139–1142 (1990); eingegangen am 9. Februar 1990

Triphosphacyclobutenide Ion, 1,2,3-Triphosphacyclopentadienide Ion,
Tetraphosphacyclopentadienide Ion, Phosphorus Heterocycles

The structure of the reaction product of white phosphorus and sodium in diglyme which exhibits a low field AB_2 system in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum [4] has been reexamined. According to the results of a complete analysis of its proton coupled ^{31}P NMR spectrum ($\text{ABB}'\text{XX}'$ system), the compound is the hitherto unknown 1,2,3-triphosphacyclopentadienide ion $\text{P}_3(\text{CH})_2^\ominus$ (**4**), and not the triphosphacyclobutenide ion $\text{P}_3\text{CH}_2^\ominus$ (**3**) previously assumed [4]. The parameters of the P,H-coupled ^{31}P NMR spectrum of the tetraphosphacyclopentadienide ion $\text{P}_4\text{CH}^\ominus$ (**2**) have also been calculated.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bildung von Polyphosphiden bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit Lithiumdihydrogenphosphid, Alkalimetallen oder Alkalimetallnaphthaliden [2, 3] haben wir vor einigen Jahren auch drei monocyclische Anionen mit Phosphor der Koordinationszahl zwei identifizieren können [4]. Sie werden bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Natriumpulver im Unterschuß in siedendem Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) als Nebenprodukte der polycyclischen Phosphide Na_2P_{16} [5], Na_3P_{19} [6], Na_3P_{21} [7], Na_2HP_7 [8], NaH_2P_7 [8] und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_{14}$ [9, 10] gebildet.

Die interessanteste Spezies, das Pentaphosphacyclopentadienid-Ion $\text{P}_5^\ominus$ (**1**) konnte mittlerweile auch in Tetrahydrofuran durch Spaltung von P_4 mit LiPH_2 [4] sowie – bei Anwesenheit von

[18]Krone-6 – mit Natrium [11] oder NaPH_2 [12] als reine LiP_5/THF - bzw. $\text{NaP}_5/[18]\text{Krone-6}/\text{THF}$ -Lösung gewonnen und eingehend charakterisiert [11] werden.

Die beiden anderen Anionen treten ausschließlich bei der Reaktion mit Natrium in Diglyme als Folge einer Einbeziehung des Lösungsmittels in das Reaktionsgeschehen auf. Da sich die als Hauptprodukte entstehenden Polyphosphide (s. oben) ebenso wie **1** nicht von ihnen abtrennen lassen, konnten die Zusammensetzungen und Strukturen nur durch kernresonanzspektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches ermittelt werden. Im Fall der Spezies, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, zentriert bei $\delta = +359$, hervorruft, ergaben dessen rechnerische Analyse und die bei ^1H -Kopplung beobachtbaren Aufspaltungen, daß es sich um das Tetraphosphacyclopentadienid-Ion $\text{P}_4\text{CH}^\ominus$ (**2**) handelt [4]. Für das Anion, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AB_2 -System mit $\delta_A = +272$, $\delta_B = +263$ und $J_{\text{AB}} = -485$ Hz charakterisiert ist, dessen Signale bei Nichtentkopplung der Protonen gleichfalls als Folge indirekter P,H-Kopplungen aufgespalten werden, wurde zunächst die Struktur eines Triphosphacyclobutenid-Ions $\text{P}_3\text{CH}_2^\ominus$ (**3**) angenommen [4].

Veranlaßt durch eine Bemerkung von K. Karaghiosoff [13] auf dem Fifth International Symposium on Inorganic Ring Systems (Amherst 1988), ob die P_B -Atome des AB_2 -Systems nicht mögli-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0800-1139/\$ 01.00/0

cherweise statt durch die CH_2 -Gruppe durch eine $\text{H} > \text{C} - \text{C} < \text{H}$ -Brücke miteinander verbunden sein könnten, haben wir eine vollständige Analyse des betreffenden protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch das entsprechende Spektrum von **2** mit berechnet. Über das Ergebnis der Untersuchung, die tatsächlich zu einer veränderten Strukturaussage für das AB_2 -System führt, wird im folgenden berichtet.

Ergebnis der ^{31}P -NMR-Spektrenanalyse

Für die rechnerische Analyse der beiden protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren stand ein hochaufgelöstes Teilspektrum der Reaktionslösung (s. oben) zur Verfügung; das Gesamtspektrum ist bereits früher [4] wiedergegeben worden.

Im $\text{AA}'\text{BB}'$ -System der ^{31}P -Kerne von **2** tritt bei P,H-Kopplung eine Dublettierung aller Signale auf. Die aus den Aufspaltungen schon früher abgeschätzten P,H-Kopplungskonstanten [4, 14] werden durch die vollständige Berechnung des $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Systems (Tab. I) bestätigt, so daß damit die zuvor abgeleitete Struktur für **2** (s. oben) definitiv erhärtet werden konnte.

Bei der Verbindung, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AB_2 -System charakterisiert ist, führt die rechnerische Überprüfung der früheren, analog wie bei **2** durchgeführten Spektren-

interpretation [4] zu einem Widerspruch: Aus der im ^1H -gekoppelten Spektrum auftretenden Tripletterung aller Linien war auf eine Vierringstruktur mit endocyclischer CH_2 -Gruppe (s. oben) geschlossen worden [4]. Im hochaufgelösten Spektrum der Verbindung (Abb. 1, oben) sind jedoch – insbesondere im A-Teil – deutlich unterschiedliche Linienabstände innerhalb der Triplets zu erkennen. Diese unsymmetrischen Aufspaltungen lassen sich weder auf der Basis einer planaren noch einer gefalteten Vierringstruktur (AB_2X_2 - bzw. AB_2XY -System) durch Spektrenberechnung simulieren. Die Asymmetrie innerhalb der einzelnen Tripletstruktur fordert vielmehr die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz der P_B -Kerne, so daß dem Spektrum ein $\text{ABB}'\text{XX}'$ -System zugrunde liegen muß (Tab. I). Diese Möglichkeit war bei der früheren Interpretation nicht berücksichtigt worden, weil der für das betreffende Spinsystem typische Habitus hier nicht beobachtbar ist.

Bei schwacher bis mittlerer Kopplung zwischen den A- und B-Kernen ($|\nu_0 \Delta(\text{AB})/J(\text{AB})| > 10$) ist der B-Teil eines $\text{ABB}'\text{XX}'$ -Systems aus zwei BB' -Teilen eines $\text{BB}'\text{XX}'$ -Subspektrums aufgebaut. Dieser charakteristische Habitus geht jedoch bei dem hier vorliegenden Größenverhältnis von $|\nu_0 \Delta(\text{AB})/J(\text{AB})| = 2,6$ vollkommen verloren. Jedes der beiden Subspektren entartet in zwei Pseudotriplets mit den Linienabständen von *ca.* $1/2(J(\text{BX}) + J(\text{BX}')) = 1/2(J(\text{B}'\text{X}') + J(\text{B}'\text{X}))$. Daß

Tab. I. NMR-Parameter^{a,b} von Tetraphosphacyclopentadienid **2** und Triphosphacyclopentadienid **4**.

$\delta(\text{A})$	$= +355,1$	$\delta(\text{A})$	$= +273,1$
$\delta(\text{B})$	$= +362,1$	$\delta(\text{B})$	$= +262,9$
$^1J(\text{AA}')$	$= -505,8$	$^1J(\text{AB}) = ^1J(\text{AB}')$	$= -485,0$
$^1J(\text{AB}) = ^1J(\text{A}'\text{B}')$	$= -483,8$	$^3J(\text{AX}) = ^3J(\text{AX}')$	$= \pm 4,6$
$^2J(\text{AB}') = ^2J(\text{A}'\text{B})$	$= -3,7$	$^2J(\text{BB}')$	$= +8,6$
$^3J(\text{AX}) = ^3J(\text{A}'\text{X})$	$= 10,6$	$^2J(\text{BX}) = ^2J(\text{B}'\text{X}')$	$= \pm 47,9$
$^2J(\text{BB}')$	$= -53,5$	$^3J(\text{BX}') = ^3J(\text{B}'\text{X})$	$= \pm 17,8$
$^2J(\text{BX}) = ^2J(\text{B}'\text{X})$	$= 41,4$	$^3J(\text{XX}')$	$= 7,0$

^a δ -Werte für Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard (85-proz. H_3PO_4) mit positivem Vorzeichen. Kopplungskonstanten in Hz; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen; bei fehlendem Vorzeichen sind die Linienlagen gegenüber einem Vorzeichenwechsel invariant; ^b die größte Standardabweichung ($\pm 0,6$ Hz) der Einzelparameter wird für $J(\text{XX}')$ von Verbindung **4** erhalten.

Abb. 1. Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum (P,H-gekoppelt) von $\text{P}_3(\text{CH})_2^-$ (**4**) in Diglyme/DMF bei 24 °C (121,497 MHz).

trotz der starken Entartung alle NMR-Parameter mit Ausnahme von $\delta(\text{X})$, der chemischen Verschiebung der Protonen, durch iterative Spektrenanpassung mit verhältnismäßig kleinen Standardabweichungen ermittelt werden konnten, wird durch die Existenz intensitätsschwacher Signale ermöglicht, die zusätzlich zu den Pseudotripletts in der intensivsten Signalgruppe des B-Teils (+264,4 ppm) sowie im Zentrum des A-Teils (+273,8 ppm) auftreten.

Die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz führt notwendigerweise zum Ausschluß einer endocyclischen CH_2 -Gruppe und fordert, unter Berücksichtigung aller P,H-Kopplungen und der H,H-Wechselwirkung, die Existenz von zwei benachbarten Methinprotonen. Da außerdem die ^{31}P -chemischen Verschiebungen und die P,P-Kopplungskonstanten nur mit direkt verknüpften, zweifach koordinierten Phosphoratomen vereinbar sind, muß es sich bei dem betreffenden Anion

um das 1,2,3-Triphosphacyclopentadienid-Ion (**4**) handeln.

Schlußbemerkung

Die durchgeführte Untersuchung weist das Reaktionsprodukt aus weißem Phosphor und Natrium in siedendem Diglyme, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Tieffeld- AB_2 -System charakterisiert ist, als neues Triphosphacyclopentadienid-Ion **4** aus. Ein zu **4** konstitutionsisomeres Ringsystem liegt in der schon früher von Becker *et al.* [15] erhaltenen und röntgenographisch charakterisierten Verbindung Lithium-3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphacyclopentadienid · 3 Dimethoxyethan vor. Die gleichzeitige spontane Bildung und bemerkenswerte thermische Beständigkeit von **1**, **2** und **4** dokumentiert die signifikante

Stabilität von anionischen, P-haltigen Fünfringen mit delokalisiertem 6π -Elektronensystem.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH aufgenommen.

Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium

2,08 g (0,067 g-atom) frisch destillierter weißer Phosphor werden in 100 ml reinem Diglyme mit 0,77 g (0,033 g-atom) Natriumpulver unter Rühren 6 h in der Siedehitze umgesetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach Filtration bei Raumtemperatur liegen ein orangefarbener Niederschlag und eine rote Lösung vor, die auf 15 ml eingengt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

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

-
- [1] 203. Mitt.: M. Baudler, G. Scholz und K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **581**, 111 (1990).
 - [2] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* **99**, 429 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 419 (1987).
 - [3] M. Baudler, Ch. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz und D. Ouzounis, *Angew. Chem.* **100**, 1110 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1059 (1988).
 - [4] M. Baudler, D. Düster und D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544**, 87 (1987).
 - [5] M. Baudler und D. Düster, *Z. Naturforsch.* **42b**, 335 (1987).
 - [6] M. Baudler, D. Düster und J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 19 (1986).
 - [7] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins und J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **96**, 309 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 317 (1984).
 - [8] M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).
 - [9] M. Baudler und R. Heumüller, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1306 (1984).
 - [10] M. Baudler, R. Heumüller, J. Germeshausen und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **526**, 7 (1985).
 - [11] M. Baudler, St. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz und H. Münster, *Angew. Chem.* **100**, 288 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 280 (1988).
 - [12] M. Baudler und D. Ouzounis, *Z. Naturforsch.* **44b**, 381 (1989).
 - [13] Wir danken Herrn Dr. K. Karaghiosoff, Inst. f. Anorg. Chemie der Universität München, vielmals für diesen kritischen Hinweis.
 - [14] Die Kerne des AA'BB'-Systems sind im Unterschied zur vorliegenden Arbeit andersherum gekennzeichnet.
 - [15] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber und M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold. N.F. Nr. 264*; **59**, 55 (1985).