

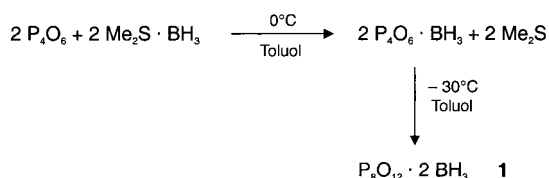
Dimerisierung molekularer Phosphoroxide

Akbar Tellenbach und Martin Jansen*

Hochsymmetrische, räumlich geschlossene Molekülverbindungen zeigen häufig eine stark reduzierte Reaktionsbereitschaft. Solche kinetisch bedingten Reaktionshemmungen können erhebliche Auswirkungen in den verschiedensten Bereichen der Chemie haben. So werden bei chemischen Transportreaktionen unter Beteiligung von SiF_4 als Komponente der Gasphase nicht die thermodynamisch berechneten Transportgeschwindigkeiten erreicht, weil die Rückreaktion zum Festkörper stark gehemmt ist.^[1] Auch sind SF_6 oder CCl_4 bei Raumtemperatur gegenüber Wasser beständig, obwohl sie aufgrund der thermodynamischen Gegebenheiten in heftiger Reaktion Hydrolyse erleiden sollten.^[2]

In dieser Hinsicht besonders widersprüchlich erscheint P_4O_6 , das einerseits glatt als Donorligand addiert oder mit Wasser schnell und vollständig zu Phosphonsäure abreagiert, sich andererseits gegenüber gezielten Ringöffnungsreaktionen als erstaunlich resistent erweist. Zu den wenigen kontrolliert und gezielt durchführbaren Reaktionen am adamantanartigen P_4O_6 -Käfig gehören die Nitreninsertion^[3] und einige Alkoholyse.^[4] Vor diesem Hintergrund war die hier mitgeteilte Beobachtung einer ohne besondere Aktivierung spontan verlaufenden Dimerisierung des Monoboranadduktes von P_4O_6 unerwartet.

Bei dem Versuch, das durch stöchiometrische Umsetzung von P_4O_6 mit $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ entstandene $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{BH}_3$ ^[5, 6] bei -30°C aus einer konzentrierten Toluol-Lösung zu kristallisieren, erhielten wir stattdessen das Dimer $\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot 2\text{BH}_3$ **1** in kristalliner Form (Schema 1). Nach drei Monaten lagen Einkristalle vor, die für eine Kristallstrukturanalyse^[7] geeignet waren.

Schema 1. Synthese von **1**.

Die konstituierende Baueinheit von **1** ist ein neuartiges P_8O_{12} -Grundgerüst, das offenbar aus der Verknüpfung zweier P_4O_6 -Käfige unter Öffnung je einer P-O-Bindung hervorgegangen ist. Wie Abbildung 1 zeigt, werden zwei $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{BH}_3$ -Einheiten in der Weise über zwei gemeinsame Sauerstoffatome (O1, O7) miteinander verbunden, dass die Borangruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen (Kopf-Schwanz-Verknüpfung). Das Dimer ist entlang der beiden verbrückenden Sauerstoffatome gefaltet, wobei sich Diederwinkel von 151° (P1-O1-O7-P5) und 164° (P4-O7-O1-P8) ergeben. In

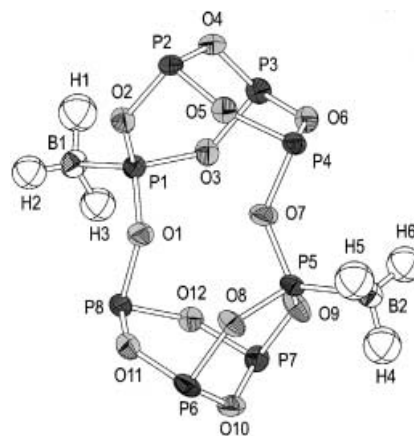


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: P1-B1 187.2(2), P1-O1 158.0(2), P1-O2 158.9(2), P1-O3 158.5(2), P2-O2 166.5(2), P2-O4 163.7(2), P2-O5 162.7(2), P3-O3 166.0(2), P3-O4 163.9(2), P3-O6 162.4(2), P4-O5 162.5(2), P4-O6 163.2(2), P4-O7 165.6(2), B1-H1 113(4), B1-H2 101(3), B1-H3 119(3); O1-P1-O2 102.1(1), O1-P1-O3 103.2(1), O2-P1-O3 104.6(1), P1-O1-P8 126.8(1), P1-O2-P2 131.5(1), P1-O3-P3 135.4(1), P2-O4-P3 126.6(1), H1-B1-H2 111(3), H1-B1-H3 117(2), H2-B1-H3 118(2).

den unterschiedlichen Diederwinkeln spiegelt sich eine zusätzliche Verdrillung um die O4-O10-Achse wider, wodurch die Molekülsymmetrie auf C_1 erniedrigt wird. Die P-O-Bindungslängen variieren zwischen 157.8 und 167.1 pm und liegen damit im erwarteten Bereich von P-O-Einfachbindungen. In Übereinstimmung mit den Gegebenheiten in den monosubstituierten P_4O_6 -Derivaten $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}$ ^[8] $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}$ ^[9] und $\text{P}_4\text{O}_6\text{Se}$ ^[10] beobachtet man ausgehend vom vierfach koordinierten (fünfwertigen) Phosphoratom eine alternierende Verkürzung und Verlängerung der P-O-Bindungslängen gegenüber denen im unsubstituierten P_4O_6 -Molekül (P-O-Bindungslänge 165.3 pm^[11]): Von P1 bzw. P5 aus betrachtet betragen demnach die ersten P-O-Bindungslängen im Mittel 158.3, die zweiten 166.3 und die darauf folgenden 162.9 pm. Die O-P-O-Bindungswinkel variieren zwischen 95.3 und 104.7° und sind an den Bor tragenden Phosphoratom tendenziell größer als an den dreifach koordinierten. Die B-P-O-Bindungswinkel streuen über einen Bereich von 112.5 bis 118.2° , die P-O-P-Bindungswinkel von 126.6 bis 138.6° . Die B-P-Bindungslängen sind mit 187.2 bzw. 186.8 pm etwas kürzer als die von vergleichbaren Boran-Phosphit-Addukten $(\text{RO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ (187.9 bis 189.5 pm;^[12] R = organische Reste).

Die farblosen Kristalle von **1** sind bei Raumtemperatur unter Schutzgas stabil, zersetzen sich in Gegenwart feuchter Luft unter lebhafter H_2 -Entwicklung und sind bei Druckanwendung selbst bei -80°C explosiv. Beim Erwärmen auf 70°C setzt merkliche Zersetzung unter Bildung eines orangefarbenen, in Toluol unlöslichen Feststoffes ein, oberhalb von 250°C entsteht kristallines BPO_4 (tetragonal). ^{31}P -NMR-Spektren von gelöstem **1** in Toluol oder CH_2Cl_2 dokumentieren den sofortigen und vollständigen Zerfall in zwei Monomereinheiten $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{BH}_3$.^[13] Während bei der Dimerisierung die durch die Bor-Koordination verlängerte O1-P4- bzw. O7-P8-Bindung zweier benachbarter $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{BH}_3$ -Moleküle gespalten und neu geknüpft wird, stellen für den Lösungsvorgang die jeweils längeren P-O-Bindungen in den asymmet-

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. A. Tellenbach
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

rischen P-O-P-Brücken zwischen den beiden $\text{P}_4\text{O}_5 \cdot \text{BH}_3$ -Einheiten Sollbruchstellen dar. Im Einklang mit den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung steht das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **1**, das im Vergleich zu dem des Monomers eine starke Hochfeldverschiebung der isotropen Phosphorsignale zeigt. Alle acht kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen werden im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgelöst (162.0 MHz, 298 K, 85-proz. Phosphorsäure als externer Standard; $\delta = 66.9, 70.4, 79.0, 80.7, 81.6, 82.2, 82.8, 84.2$). Durch Kreuzpolarisation von ^1H - auf ^{31}P -Spins sowie anhand der zusätzlichen Aufspaltung durch Kopplung zum ^{11}B -Kern können die Signale bei $\delta = 66.9$ und 70.4 den Bor tragenden Phosphoratomen zugeordnet werden. Das Verhältnis der Intensitäten dieser Signale und der Signalgruppe der unkoordinierten Phosphoratome zwischen $\delta = 79.0$ und 84.2 beträgt erwartungsgemäß 2:6.

Das Vorliegen eines bislang unbekannten P_8O_{12} -Grundgerüsts in **1** legt den Versuch nahe, durch thermisches oder chemisches Abstrahieren der BH_3 -Gruppen P_8O_{12} als ein neues molekulares Phosphoroxid zu synthetisieren. Während erste präparative Ansätze in diese Richtung bislang ohne Erfolg blieben, konnten wir im Massenspektrum von **1** um $m/z = 451.76$ und 439.74 tatsächlich Massen detektieren, die $\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot \text{BH}_3$ bzw. einem P_4O_6 -Dimer entsprechen, wobei der Molekülpeak von P_8O_{12} im Unterschied zu den Peaks der borhaltigen Fragmente nur das durch Sauerstoff hervorgerufene Isotopenmuster aufweist (Abbildung 2).

Diese Entdeckung der Dimerisierung von P_4O_6 eröffnet die Möglichkeit, früher nicht verstandene XANES-Messungen an Verbindungen wie P_4O_7 , $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}$ und $\text{P}_4\text{O}_6\text{Se}$ schlüssig zu interpretieren. Seinerzeit unerklärlich wurden in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur grundlegende und reversible Veränderungen der Spektren registriert, wobei jeweils erst höhere Temperaturen das für isolierte Moleküle berechnete Spektrum lieferten.^[14] Dass dieser Effekt auf eine Dimerisierung dieser Verbindungen zurückzuführen ist, konnte nun für P_4O_7 anhand von CI-Massenspektren bestätigt werden, denen zufolge P_4O_7 bei 323 K in der Gasphase zum Teil (12.1 % vom Basispeak, Abbildung 3) als Dimer vorliegt. Darüber hinaus zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum einer gesättigten Toluol-Lösung von P_4O_7 neben den Signalen von monomeren P_4O_7 -Molekülen intensitätsschwache Signale, die mit den relativen Intensitätsverhältnissen, komplizierteren Multipllett-Strukturen sowie mit denen von **1** vergleichbaren chemischen Verschiebungen auf analoge P_4O_7 -Dimere hinweisen.^[15]

Nachdem mit der Herstellung von Phosphoroxidimiden $\text{P}_4\text{O}_6\text{NR}^{[3]}$ (R = organische Reste) die erste selektive Umlagerung am P_4O_6 -Käfig gelungen war, liefert die Synthese von **1** das erste Beispiel einer selektiven Verknüpfung molekularer Phosphoroxide unter Bildung eines bislang unbekannten P_8O_{12} -Grundgerüsts. Die bei $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{BH}_3$ und P_4O_7 nachgewiesene Dimerisierung wird durch die charakteristische Verzerrung des P_4O_6 -Käfigs nach Anlagerung einer BH_3 -Gruppe bzw. eines weiteren Sauerstoffatoms induziert: Hierbei werden neun P-O-Bindungen des Käfigs deutlich verkürzt, drei dagegen verlängert. Die Schwächung dieser P^{III} -O-Bindungen sowie die Verschiebung der Elektronendichte zum vierfach koordinierten Phosphoratom verstärkt die Anfälligkeit der

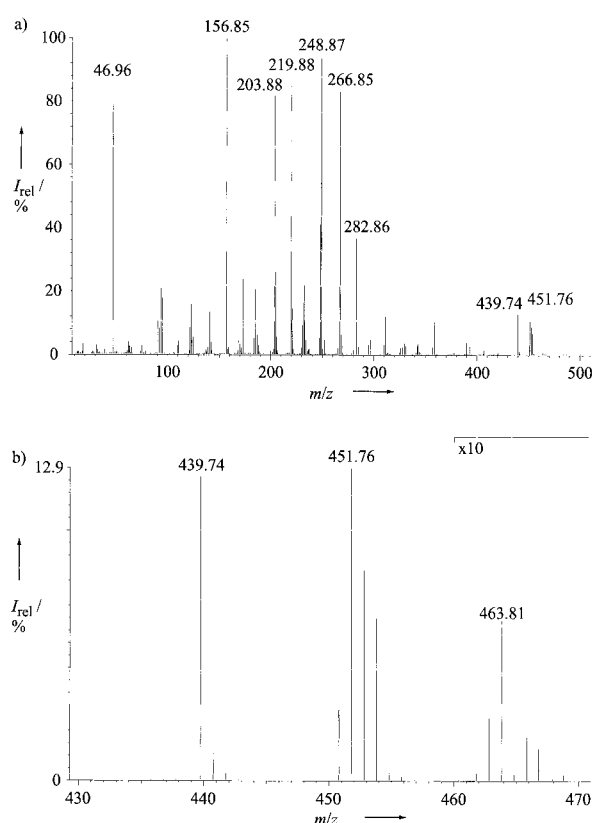


Abbildung 2. Massenspektrum (EI, 70 eV) von **1** bei 373 K. a) Gesamter Massenbereich. b) Oberer Massenbereich (ab $m/z = 460$ zehnfach vergrößert). m/z (%): 463.81 (0.6) [$\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot 2\text{BH}_3^+$], 451.76 (12.9) [$\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot \text{BH}_3^+$], 439.74 (12.6) [$\text{P}_8\text{O}_{12}^+$], 282.86 (36.6) [P_5O_8^+], 266.85 (83.2) [P_5O_7^+], 248.87 (93.7) [$\text{P}_4\text{O}_7 \cdot \text{BH}_2^+$], 219.88 (85.1) [P_4O_6^+], 203.88 (82.0) [P_4O_5^+], 156.85 (100) [P_3O_4^+], 46.96 (86.0) [PO^+].

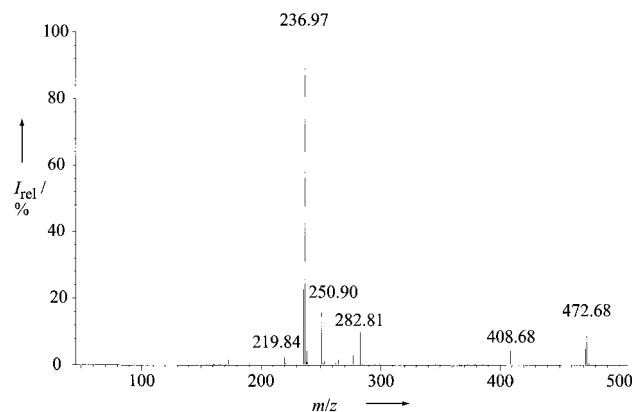


Abbildung 3. Massenspektrum (CI, Methan) von P_4O_7 bei 323 K. m/z (%): 472.68 (12.1) [$\text{P}_8\text{O}_{14}\text{H}^+$], 408.68 (4.3) [$\text{P}_7\text{O}_{12}^+$], 282.81 (9.8) [P_5O_8^+], 250.90 (15.7) [P_5O_6^+], 236.97 (100) [$\text{P}_4\text{O}_7\text{H}^+$], 219.84 (2.1) [P_4O_6^+].

P^{III} -Atome gegenüber nucleophilen Angriffen durch Sauerstoffatome und erklärt die Bildung von Dimeren mit der in **1** beobachteten Struktur. Die O-P-O-Winkel in **1** betragen im Mittel 100.2° und bleiben damit gegenüber denen der monomeren Verbindungen P_4O_7 ,^[8] $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}^{[9]}$ und $\text{P}_4\text{O}_6\text{Se}^{[10]}$ fast unverändert (100.0°). Dagegen liegt der mittlere P-O-P-Bindungswinkel mit 132.8° in **1** deutlich über dem entsprechenden Wert von 125.6° in den monomeren P_4O_6 -Derivaten. Er nähert sich damit den in spannungsfreien Polyphosphaten

und Polysilicaten vorzugsweise am Brückensauerstoffatom auftretenden Bindungswinkeln von etwa 140° an. Zugleich ermöglicht diese Winkelaufweitung am Sauerstoffatom größere P-O-Doppelbindungsanteile, was mit der ausgeprägten Hochfeldverschiebung der Phosphorsignale im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **1** in Einklang steht und zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Käfigs führt. Da abgesehen von der Öffnung und Knüpfung zweier P-O-Bindungen durch die Dimerisierung keine zusätzlichen Bindungswechselwirkungen entstehen, ist die thermodynamische Triebfeder damit vorwiegend in dem Gewinn zusätzlicher Bindungsenthalpie im Zuge reduzierter Käfigspannung zu sehen, der bei niedrigen Temperaturen den mit der Dimerisierung verbundenen Entropieverlust offensichtlich überkompensiert.

Die hier vorgestellte unerwartete Beobachtung der spontanen Dimerisierung molekularer Phosphoroxide mit einem adamantanartigen Grundgerüst erklärt ursprünglich nicht interpretierbare spektroskopische Befunde. Sie könnte darüber hinaus helfen, andere Rätsel der Chemie molekularer Phosphoroxide zu lösen. Beispielsweise könnte die bei der Lagerung auch hochreiner P_4O_6 -Präparate beobachtete, langsam voranschreitende Disproportionierung durch eine derartige Dimerisierung eingeleitet werden. Die auf den ersten Blick verwirrende Tatsache, dass die Dimerisierungstendenz mit steigender Temperatur zunächst zu- und dann abnimmt, lässt sich auf der Grundlage des gegenläufigen Wechselspiels zwischen thermodynamischer Triebkraft, die die Dimerisierung begünstigt, und kinetischer Reaktionsträgheit der räumlich geschlossenen Monomere zwanglos verstehen.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden in unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten und in strenger Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. P_4O_6 wurde unter vermindertem Druck destilliert, Toluol über P_4O_{10} unter Rückfluss erhitzt und vor dem Gebrauch frisch destilliert.

Zu einer 0°C kalten Lösung von 1.2 g (5.46 mmol) P_4O_6 in 1.5 mL Toluol werden unter Rühren tropfenweise 0.47 mL (0.38 g; ca. 4.96 mmol) $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ (Strem Chemicals, in 5–6-proz. Me_2S -Überschuss) zugegeben. Die klare, farblose Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und anschließend bei -10°C unter vermindertem Druck solange von Me_2S befreit, bis die Lösung aufhört zu siedeln. Nach 3 Monaten Lagerung bei -30°C bringt man die nahezu erstarrte Lösung auf Raumtemperatur, wobei die klaren, farblosen, bis zu 1 mm großen Kristalle von **1** mit quaderförmigem Habitus zunächst ungelöst bleiben. Die Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Pulverdiffraktogramm des auf diese Weise erhaltenen Materials stimmt mit dem berechneten Diffraktogramm von **1** überein und lässt keine Fremdphasen erkennen.

Vorsicht: Festes $\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot 2\text{BH}_3$ ist bei Druckanwendung selbst unter Einhaltung strenger Schutzgasbedingungen und Kühlung auf -80°C äußerst explosiv (reibe- und stoßempfindlich). Wir empfehlen, den Feststoff weder in geschlossenen Glasapparaturen noch in größeren Mengen (maximal 1.5 g) zu handhaben.

Eingegangen am 1. Juni 2001 [Z17213]

- [1] J. Hofmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 105–116.
- [2] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefel, Teil B, Lieferung 3, Verlag Chemie, Weinheim, **1963**, S. 1723.
- [3] M. Jansen, S. Strojek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1509–1510; S. Strojek, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 121–124.
- [4] U. Schülke, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, 51/52, 153–156.
- [5] Die früher beschriebenen,^[6] jedoch bislang nicht näher charakterisierten Verbindungen $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot n\text{BH}_3$ ($n = 1–3$) bestehen in Lösung laut ^{31}P -NMR-Spektren aus einem P_4O_6 -Käfig mit Phosphor-gebundenen Borangruppen.
- [6] J. G. Riess, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2339–2340; J. G. Riess, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 851–856; G. Kodama, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2045–2046.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: SMART-1000-Diffraktometer mit CCD-Detektor (Bruker AXS), Kristallabmessungen $0.7 \times 0.7 \times 0.7$ mm, $T = 183(1)$ K, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 8.606(3)$, $b = 15.686(6)$, $c = 22.960(9)$ Å, $V = 3099(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.003$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -Scan, 49 064 gemessene Reflexe, 5604 unabhängige Reflexe, 4704 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], $\mu = 0.952$ mm⁻¹, min./max. Transmission = 0.3898/0.4991, Absorptionskorrektur über symmetriäquivalente und redundante Reflexe (SADABS), Strukturlösung durch direkte Methoden (SHELXS-97), Strukturverfeinerung nach dem Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97), 224 Parameter, Wasserstoffatome frei verfeinert (isotrop), $R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0938$ (beobachtete Reflexe), min./max. Restelektronendichte $-0.318/0.762$ e Å⁻³. 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-411904 angefordert werden. Aus Pulverdaten verfeinerte Gitterparameter ($T = 298$ K): $a = 8.6163(2)$, $b = 15.6350(3)$, $c = 22.9882(5)$ Å, $V = 3096.8(1)$ Å³.
- [8] M. Möbs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 39–48; M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 120–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 100; K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 222–224.
- [9] F. Frick, M. Jansen, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1711–1714.
- [10] J. Clade, M. Jansen, B. Engels, C. M. Marian, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2065–2069.
- [11] M. Jansen, M. Möbs, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4486–4488; M. Jansen, M. Voss, H.-J. Deiseroth, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1023–1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 965.
- [12] J. Rodgers, D. W. White, J. G. Verkade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 77–80; J. C. Clardy, D. S. Milbrath, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2135–2137; T. Imamoto, E. Nagato, Y. Wada, H. Masuda, K. Yamaguchi, T. Uchamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9925–9926.
- [13] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, 298 K, 85-proz. Phosphorsäure als externer Standard): $\delta = 117.1$ (d, $^2J(\text{P-P}) = 276$ Hz, q, $^3J(\text{P-B}) = 0.7$ Hz, 3P; unkoordinierter Phosphor), 90 (m, durch das Quadrupolmoment von Bor verbreitert, 1P; Bor tragender Phosphor); vgl. Lit. [6].
- [14] C. Engemann, G. Kohring, A. Pantelouris, J. Hormes, S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, J. Clade, F. Frick, M. Jansen, *Chem. Phys.* **1997**, 221, 189–198; C. Engemann, Dissertation, Universität Bonn, **1997**.
- [15] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, 298 K, 85-proz. Phosphorsäure als externer Standard): $\delta = 94.0$ bis 94.6 (m, 4P; P^{III} entsprechend P2, P3, P6, P7 in **1**), 79.6 bis 80.1 (m, 2P; P^{III} entsprechend P4, P8 in **1**), -54.3 bis -53.6 (m, 2P; P^{V} entsprechend P1, P5 in **1**).