

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 98¹⁾

Einfache Darstellung von Trilithium-heptaphosphid aus farblosem Phosphor und Lithiumdihydrogenphosphid

Marianne Baudler* und Wolfgang Faber

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

Eingegangen am 16. April 1980

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 98¹⁾

Simple Preparation of Trilithiumheptaphosphide from White Phosphorus and Lithiumdihydrogenphosphide

Trilithiumheptaphosphide (**1**) is easily obtained with 95% yield by the reaction of white phosphorus with an excess of lithiumdihydrogenphosphide.

Bei der Metallierung von Diphosphan mit n-Butyllithium oder Lithiumdihydrogenphosphid entsteht, wie wir kürzlich berichtet haben²⁾, als Endprodukt das Trilithiumheptaphosphid, Li₃P₇ (**1**). Dieses besitzt besonderes Interesse, da das darin vorliegende P₇³⁻-Ion die gleichen Strukturelemente wie Bullvalen und daher fluktuierende Bindungen aufweist^{2,3)}. Darüber hinaus ist **1** aufgrund der Reaktivität der P–Li-Bindungen zur Darstellung anderer Verbindungen mit tricyclischem P₇-Gerüst^{1,2)} geeignet. Es war daher wünschenswert, einen einfacheren Syntheseweg für **1** zu finden.

Wir haben **1** nun unmittelbar aus farblosem Phosphor durch nucleophile Spaltung mit Lithiumdihydrogenphosphid⁴⁾ darstellen können:



Bei der Umsetzung von Phosphor mit überschüssigem LiPH₂ in siedendem Monoglyme wird **1** in 95proz. Ausbeute rein erhalten.

Diese Darstellungsmethode hat den entscheidenden Vorteil, daß der präparativ aufwendige Einsatz von Diphosphan⁵⁾ als Ausgangsverbindung vermieden wird.

Die Bildung von **1** aus farblosem Phosphor, die formal einer Insertion von je einer >PLi-Gruppe in drei Phosphor-Phosphor-Bindungen des P₄-Moleküls entspricht, vollzieht sich in einem sehr komplexen Reaktionsgeschehen (siehe Experimenteller Teil). Als Zwischenverbindungen werden andere – zum Teil noch wasserstoffhaltige – Lithiumpolyphosphide gebildet, die bei Umsetzung im Verhältnis P₄:LiPH₂ ≧ 1:3 oder bei niedrigerer Temperatur (20 °C) auch im Endprodukt vorliegen und zur Zeit näher untersucht werden.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren scharf getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

³¹P-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG (24.295 MHz).

Lithiumdihydrogenphosphid: $\text{LiPH}_2 \cdot 1$ Monoglyme wurde durch Metallierung von PH_3 mit *n*-Butyllithium in Monoglyme nach Schäfer, Fritz und Hölderich⁴⁾ dargestellt.

Trilithiumheptaphosphid (1): Zu einer Suspension von 9.02 g (72.8 mmol) frisch destilliertem, farblosem Phosphor in 50 ml Monoglyme wird in der Siedehitze unter starkem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung von 28.4 g (218.5 mmol, 50% Überschuß) $\text{LiPH}_2 \cdot 1$ Monoglyme in 400 ml Monoglyme getropft (ca. 3 Tropfen/s). Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, dann dunkelrot und nach kurzer Zeit tiefschwarz. Gleichzeitig findet eine mäßige Entwicklung von PH_3 statt, das über ein angeschlossenes Hg-Sicherheitsventil austreten kann. Nach Zugabe von etwa einem Drittel der LiPH_2 -Lösung nimmt die Viskosität deutlich zu, und es bildet sich eine klebrige, zähe Masse, die an der Kolbenwand haftet und deren Farbe im Verlauf des Eintropfens von weiteren 50 ml der LiPH_2 -Lösung allmählich rot wird. Danach erfolgt wieder eine langsame Viskositätsabnahme, so daß nach Umsatz des halben Volumens der LiPH_2 -Lösung ein rotes Öl vorliegt, das nicht mehr an der Kolbenwand hängt. Nachdem etwa 300 ml der LiPH_2 -Lösung eingetropft sind, färbt sich die Reaktionslösung rotorange und schließlich nach 350 ml unter gleichzeitiger Niederschlagsbildung gelb, während das rote Öl vollständig verschwunden ist. Mit der Farbänderung nach Gelb hört die bis dahin regelmäßige PH_3 -Entwicklung weitgehend auf. Nach Zugabe der restlichen LiPH_2 -Lösung wird noch 30 min in der Siedehitze nachgerührt; anschließend ist ³¹P-NMR-spektroskopisch neben überschüssigem LiPH_2 nur **1** nachweisbar.

Zur Isolierung von **1** wird die Reaktionslösung unter Rühren 30 min mit Eiswasser gekühlt, wobei die Hauptmenge an **1** ausfällt. Danach zieht man gelöstes PH_3 und die Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. ab und läßt zur Vervollständigung der Ausfällung einige Zeit bei -20°C stehen. Filtration in der Kälte, viermaliges Auswaschen mit je 20 ml Monoglyme (-25°C) und Trocknen bei Raumtemp. durch mehrmaliges kurzzeitiges Durchleiten von Stickstoff bei 500–600 Torr ergibt 23.35 g $\text{Li}_3\text{P}_7 \cdot 3$ Monoglyme (**1**) (95%, bezogen auf eingesetzten Phosphor). Die Substanz ist bei Raumtemp. hell-beige und in Tetrahydrofuran rückstandsfrei löslich. Die Identifizierung erfolgte ³¹P-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einem nach Lit.²⁾ hergestellten authentischen Präparat.

Literatur

- 1) 97. Mitteil.: M. Baudler, W. Faber und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2) M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1690 (1979).
- 3) M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 517 (1980).
- 4) H. Schäfer, G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 222 (1977).
- 5) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, A. Schultes und D. Rackwitz in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer), 3. Aufl., Bd. 1, S. 514, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.