

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 121¹⁾

Li_2P_{16} durch nucleophile Spaltung von weißem Phosphor mit Lithium-dihydrogenphosphid

Marianne Baudler* und Otto Exner

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

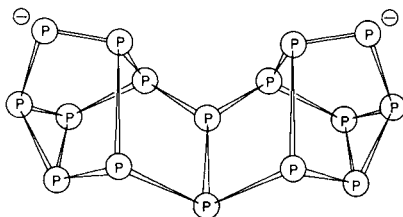
Eingegangen am 29. Juli 1982

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 121¹⁾

Li_2P_{16} via Nucleophilic Cleavage of White Phosphorus with Lithium Dihydrogenphosphide

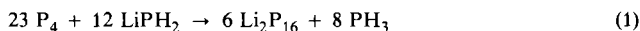
Dilithium hexadecaphosphide (**1**) is easily obtained as the solvent adduct $\text{Li}_2\text{P}_{16} \cdot 8 \text{ THF}$ by the reaction of white phosphorus with lithium dihydrogenphosphide (1.92:1) in boiling tetrahydrofuran.

Kürzlich beobachteten *von Schnering* et al.²⁾ bei der Reaktion von Na_3P_7 mit Tetraphenylphosphonium-chlorid die unerwartete Bildung von $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{P}_{16}$, dessen Kristalle durch Auslesen isoliert und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert wurden. Das P_{16}^{2-} -Ion besitzt demnach folgende Struktur:



Wenig später fanden wir – ebenfalls zufällig –, daß Dilithium-hexadecaphosphid, Li_2P_{16} (**1**), bei der Raumtemperatur-Zersetzung der teilmetallierten Heptaphosphane(3) Li_2HP_7 ^{3,5)} und LiH_2P_7 ^{4,5)} in Tetrahydrofuran als Lösungsmitteladdukt entsteht. Das Anion weist nach dem ³¹P-NMR-Spektrum⁵⁾ die gleiche Struktur wie im Ph_4P^+ -Salz auf, ist also ein Octacyclo-[7.7.0.0^{2,6}.0^{3,8}.0^{5,7}.0^{10,14}.0^{11,16}.0^{13,15}]hexadecaphosphid(2-). Da **1** aufgrund der Reaktivität der P-Li-Bindungen zur Darstellung anderer Derivate des massenspektrometrisch bereits nachgewiesenen Phosphorhydrids P_{16}H_2 ⁶⁾ geeignet ist, haben wir nach einem einfacheren Syntheseweg für **1** gesucht.

Wir haben **1** nun unmittelbar aus weißem Phosphor durch nucleophile Spaltung mit Lithium-dihydrogenphosphid⁷⁾ darstellen können, Gl. (1).



Bei rascher Umsetzung von Phosphor mit der stöchiometrischen Menge LiPH_2 (1.92:1) in siedendem Tetrahydrofuran wird dunkelrotbraunes, feinkristallines $\text{Li}_2\text{P}_{16} \cdot 8 \text{ THF}$ in 96proz. Aus-

beute rein erhalten. Längere Reaktionszeiten begünstigen die Bildung von Nebenprodukten; doch scheidet sich in diesem Fall aus dem Filtrat des Niederschlages nach einigen Stunden noch eine kleine Menge reines **1** in roten oktaedrischen Kristallen ab.

1 ist unter Luftabschluß bei Raumtemperatur beständig. Es löst sich gut in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, ist aber praktisch unlöslich in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Beim Erwärmen wird ein Teil des gebundenen Solvens unter gleichzeitiger Farbvertiefung und Löslichkeitsverminderung abgespalten. Das Raman-Spektrum von **1** (siehe Experimenteller Teil) ähnelt im Bereich der Phosphor-Gerüstfrequenzen dem von $\text{Li}_3\text{P}_7 \cdot 3$ Monoglyme⁸⁾, weist aber im Unterschied dazu zwei mittelstarke Banden bei 340 und 401 cm^{-1} auf.

Die Bildung von **1** aus weißem Phosphor erfolgt zweifellos über eine partielle nucleophile Spaltung des P_4 -Moleküls und eine anschließende Folge von Metallierungs- und Disproportionierungsreaktionen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der eingesetzte Phosphor genau bei der Stöchiometrie nach Gl. (1) vollständig verbraucht ist, wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsgeschehens ergab. Die erstaunliche Bildungstendenz von **1** dürfte unter anderem darauf zurückzuführen sein, daß das P_{16}^{2-} -Ion eine zentrale Bicyclo[3.3.0]octaphosphan-Teilstruktur⁵⁾ enthält, die auch als wesentliche Baugruppe im *Hittorf*-schen Phosphor⁹⁾ vorliegt. Wahrscheinlich ist die Bildung des P_{16} (2)-Gerüsts ein wichtiger Teilschritt bei der Umwandlung des niedermolekularen weißen in den hochmolekularen roten bzw. violetten Phosphor.

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 Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

^{31}P -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH (121.497 MHz).

Lithium-dihydrogenphosphid: $\text{LiPH}_2 \cdot 1$ Monoglyme wurde durch Metallierung von PH_3 mit *n*-Butyllithium in Monoglyme nach *Schäfer, Fritz* und *Hölderich*⁷⁾ dargestellt.

Dilithium-hexadecaphosphid (1): Zu einer Lösung von 2.82 g (22.76 mmol) frisch destilliertem, weißem Phosphor in 150 ml Tetrahydrofuran wird in der Siedehitze unter starkem Rühren innerhalb von 3 s eine Lösung von 1.54 g (11.85 mmol) $\text{LiPH}_2 \cdot 1$ Monoglyme in 10.6 ml Tetrahydrofuran gespritzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelbraun bis schwarz. Gleichzeitig findet eine heftige Entwicklung von PH_3 statt, das über ein Quecksilbersicherheitsventil austreten und abgepackelt werden kann. Nach Zugabe der LiPH_2 -Lösung wird noch 3 min in der Siedehitze gerührt; anschließend sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Ausgangsverbindungen mehr nachweisbar. Der gebildete Niederschlag wird sofort heiß filtriert, viermal mit je 20 ml Tetrahydrofuran gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet; Ausb. 6.2 g $\text{Li}_2\text{P}_{16} \cdot 8$ THF (**1**) (96%). – Raman-Banden von $\text{Li}_2\text{P}_{16} \cdot 8$ THF (**1**) im Bereich der Phosphor-Gerüstfrequenzen (Kristallpulver, Krypton 647.1 nm): 225 schw, 280 schw, 340 m, 401 m, 427 schw, 451 schw, 461 schw, 482 cm^{-1} schw.

$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{Li}_2\text{O}_8\text{P}_{16}$ (1086.3) Ber. C 35.38 H 5.94 Li 1.28 P 45.62

Gef. C 35.10 H 5.52 Li 1.23 P 44.95

- 1) 120. Mittel.: *M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1529 (1982).
- 2) *H. G. von Schnering, V. Manriquez und W. Höhle*, *Angew. Chem.* **93**, 606 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 594 (1981).
- 3) *M. Baudler, R. Heumüller und K. Langerbeins*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4) *M. Baudler, K. Langerbeins und R. Heumüller*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5) *M. Baudler*, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).
- 6) *M. Baudler*, Int. Conf. Phosphorus Chem., Durham 1981; ACS Symp. Ser. **171**, 261 (1981).
- 7) *H. Schäfer, G. Fritz und W. Hölderich*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 222 (1977).
- 8) *M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1690 (1979).
- 9) *H. Thurn und H. Krebs*, *Angew. Chem.* **78**, 1101 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 1047 (1966).

[242/82]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).