

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 166^{1,2)}

NaP₂₁R₂ (R = Me, Et, iPr) und NaP₂₁(SiMe₃)₂ – die ersten teilmetallierten Henicosaphosphane(3)

*Marianne Baudler**, *Rainer Becher* und *Joachim Germeshausen*

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

Eingegangen am 20. Februar 1986

Die teilmetallierten Henicosaphosphane(3) NaP₂₁Me₂ (1), NaP₂₁Et₂ (2), NaP₂₁(iPr)₂ (3) und NaP₂₁(SiMe₃)₂ (4) wurden als Endprodukte der Alkylierung bzw. Silylierung von Trinatrium-henicosaphosphid erhalten. Nach kernresonanzspektroskopischen Strukturuntersuchungen sind die Substituenten R bzw. Me₃Si in den Deltacyclan-analogen P₉(3)-Endgruppen des P₂₁(3)-Gerüsts *trans*-ständig zueinander angeordnet. Eine Substitution an der Einerbrücke der Norbornan-analogen P₇(5)-Mittelgruppe ist aus sterischen Gründen behindert.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 166^{1,2)}

NaP₂₁R₂ (R = Me, Et, iPr) and NaP₂₁(SiMe₃)₂ – the First Partially Metalated Henicosaphosphanes(3)

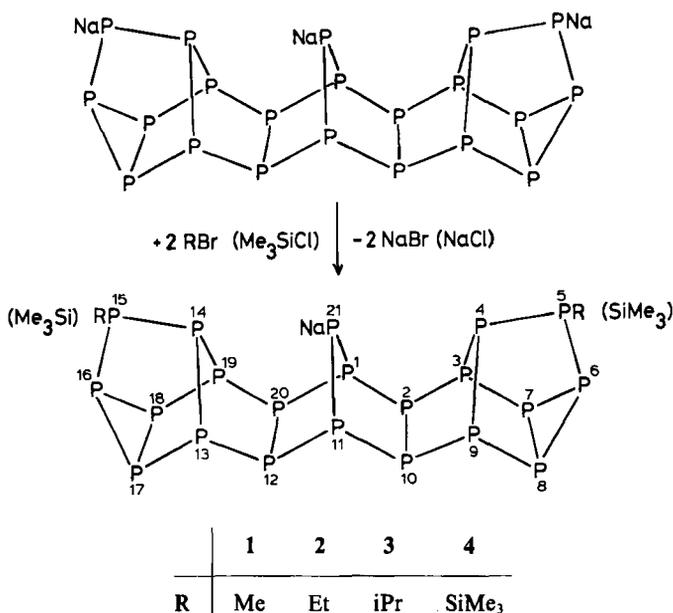
The partially metalated henicosaphosphanes(3) NaP₂₁Me₂ (1), NaP₂₁Et₂ (2), NaP₂₁(iPr)₂ (3), and NaP₂₁(SiMe₃)₂ (4) have been obtained as the final products in the alkylation or silylation of trisodium henicosaphosphide. According to NMR spectroscopic investigations the substituents R or Me₃Si in the deltacyclane-analogous P₉(3) end groups of the P₂₁(3) skeleton are *trans*-oriented to each other. A substitution on the one-atom bridge of the P₇(5) middle group analogous to norbornane does not occur due to steric reasons.

Teilmetallierte Polycyclophosphane des Typs M^I_xP_nR_{m-x} (R = H, Alkyl, Aryl; m < n), wie Li₂HP₇^{3,4)} oder LiP₉(tBu)₂⁵⁾, sind ein Bindeglied zwischen den polycyclischen Phosphanen P_nR_m^{3,6)} und den Polyphosphiden M^I_mP_n mit isolierten P^{m-}-Baugruppen^{3,7–12)}. Die Möglichkeit der sukzessiven Überführung von Vertretern dieser Verbindungsklassen ineinander ist ein Indiz für das Vorliegen strukturgleicher P_n(m)-Gerüste und gestattet Strukturaussagen auch über solche Verbindungen, die keinen unmittelbaren kernresonanzspektroskopischen oder röntgenographischen Untersuchungen zugänglich sind.

Nach der Auffindung der ersten Henicosaphosphide M^I₃P₂₁ (M^I = Li, Na) und der Entwicklung eines einfachen Darstellungsverfahrens für Trinatrium-henicosaphosphid, Na₃P₂₁ · 15 THF¹⁰⁾, stellte sich die Frage, ob dieses Salz aufgrund der Reaktionsfähigkeit seiner phosphidischen P-Atome zur Gewinnung anderer Verbindungen mit P₂₁(3)-Gerüst geeignet ist. Im folgenden wird über die Synthese der ersten teilmetallierten Henicosaphosphane(3) NaP₂₁Me₂ (1), NaP₂₁Et₂ (2), NaP₂₁(iPr)₂ (3) und NaP₂₁(SiMe₃)₂ (4) auf diesem Wege berichtet.

Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von Trinatrium-henicosaphosphid mit Alkylhalogeniden oder Chlortrimethylsilan ist zu berücksichtigen, daß phosphore höhere Phosphane durch Nucleophile leicht unter Veränderung des Phosphorgerüsts angegriffen werden. Daher muß durch Zugabe des Salzes zu einem Überschuß der Halogenverbindung die Einwirkung des basischen Phosphids auf bereits gebildetes Reaktionsprodukt weitgehend ausgeschlossen werden. Bei entsprechender Reaktionsführung findet in Tetrahydrofuran (THF) eine glatte Umsetzung zu den Disubstitutionsprodukten 1–4 statt.



Die Bildung der teilmetallierten Henicosaphosphane(3) ist zwischen -78 und $+25^\circ\text{C}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils durch eine Reihe charakteristischer Signalgruppen nachweisbar. Eine vollständige Substitution an den phosphidischen P-Atomen konnte im Fall von Ethylbromid auch bei einem Überschuß von 200% und 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur nicht erreicht werden. Oberhalb von -30°C entstehen daneben noch unlösliche Feststoffe, so daß möglichst niedrige Umsetzungstemperaturen günstig sind. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylhalogenide mit zunehmender Größe des Alkylrestes abnimmt, wird 3 erst unter Bedingungen gebildet, bei denen auch schon P-reichere Folgeprodukte entstehen. 1 und 2 wurden als Lösungsmitteladdukte in reiner Form isoliert (siehe Exp. Teil), 3 und 4 in den Reaktionsgemischen NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.

Eigenschaften, Spektren und Struktur der Henicosaphosphane(3) 1–4

1 und 2 werden aus THF-Lösung bei -30 bzw. -78°C als orangefarbene, feinkristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lösungsmitteladdukte erhalten, die bei Raumtemperatur im Vakuum einen Teil des Tetrahydrofurans ohne Zersetzung des $\text{P}_{21}(3)$ -Gerüsts abgeben. Der dabei jeweils entstehende pulverförmige Feststoff hat im Fall der Ethylverbindung laut Elementaranalyse die Zusammensetzung $2 \cdot 1.5$ THF. Lösungen von 1–4 in Tetrahydrofuran zersetzen sich bei Raumtemperatur unter Abscheidung unlöslicher, noch nicht näher charakterisierter Feststoffe; Dimethylformamid-Lösungen sind etwas beständiger. Alle Verbindungen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Das IR-Spektrum von 2 zeigt eine Reihe von Banden im Bereich der P–P-Valenz- und Deformations-schwingungen.

Die Struktur von 1–4 ergibt sich aus den Kernresonanzspektren. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei einer Meßfrequenz von 121,497 MHz jeweils eine Reihe komplexer Signalgruppen beobachtbar, deren Anzahl und Intensitäten auf ein symmetrisches P_{21} -Gerüst hinweisen. Die Befunde für Verbindung 2, deren Struktur repräsentativ für die der anderen Verbindungen besprochen werden soll, sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Wie ein Vergleich mit den Spektren von P_{21}^{3-10} und P_{19}^{3-13} ergibt, sind die Signalgruppen G, I, K und L aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen, relativen Intensitäten und Aufspaltungsmuster jeweils vier P-Atomen aus zwei äquivalenten, unsymmetrischen P_7 -Käfigen mit Nortricyclen-analoger Struktur^{13–15} zuzuordnen. Die Tieffeldlage der Kerne C weist auf Ethylsubstitution an den betreffenden P-Atomen hin. Aus Resonanzlage und Habitus der Signalgruppe H geht außerdem hervor, daß diese dem phosphidischen P-Atom entspricht. P–H-Bindungen sind nach einem Vergleich mit dem ^1H -unentkoppelten Spektrum nicht vorhanden.

Die Gesamtstruktur von 2 mit eindeutiger Zuordnung der Signalgruppen zu den einzelnen P-Kernen ergibt sich aus 2D- ^{31}P -NMR-Untersuchungen. Dem COSY-Spektrum¹⁶ (Abb. 1) sind die Konnektivitätsfolgen A–G, G–D, D–I, I–K, K–A, G–C, C–L, L–K, L–I sowie A–E, E–F, E–B, B–H, B–F, F–D zu entnehmen. Die Differenzierung der Kerne B und C (vgl. die Cross Peaks CG und BH) geht zweifelsfrei aus einem stark gespreizten Teilspektrum hervor. Der zusätzliche Cross Peak GH ist intensitätsschwach und einer großen P,P-Long-Range-Kopplung zuzuordnen (siehe unten). Unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen, der Multiplizitäten und der relativen Intensitäten entspricht die erste Folge der gefundenen Konnektivitäten den Nortricyclen-analogen $\text{P}_7(3)$ -Teilgerüsten, die zweite einem Norbornan-analogen $\text{P}_7(5)^-$ -Strukturelement. Die *exo*-Verknüpfung der drei Teilgerüste wird durch große Fernkopplungen zwischen den Kernen G, H (siehe oben) sowie E, K und F, I (bei Variation der Filterfunktionen gleichfalls sichtbar) als Indiz für eine *syn*-axiale Anordnung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen belegt^{15,17}. Entsprechend gibt sich die räumliche Stellung der Ethylgruppen an den Phosphoratomen C durch die Relation $^2J(\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{D}) > ^2J(\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{A})$ zu erkennen (abzuleiten aus dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Cross Peaks nach einer auf Fernkopplungen

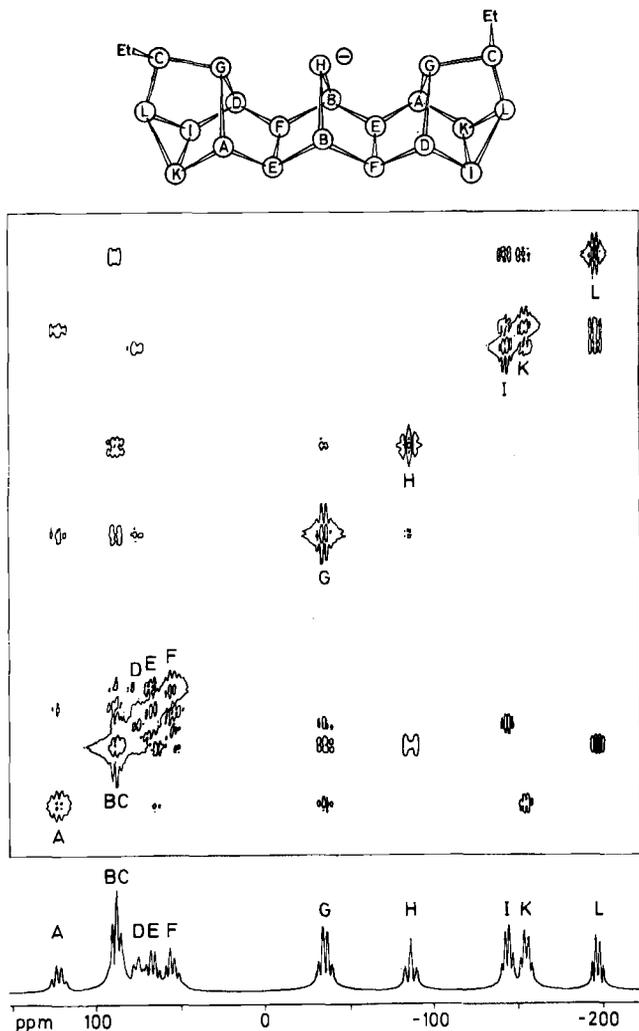


Abb. 1. Oben: Homoskalar-korreliertes $2D\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (COSY 90) von $\text{NaP}_{21}\text{Et}_2$ (**2**) in THF bei -35°C , Multiplikation der FID's mit einer Gauß-Funktion ($\text{LB} = -100$, $\text{GB} = 0.1$) in beiden Dimensionen, Matrixgröße 256×2048 , Transformationsgröße 512×2048 , Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit ca. 17 h.

Unten: Projektion auf die F_2 -Achse.

$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte [in THF bei -30°C , aus den Signalgruppen-Schwerpunkten eines $1D\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums geschätzt (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung)]: A: $+120$ („q“, 4, rel. Int. 2); B, C: $+87$ („quint“, 4); D: $+74$ („q“, 2); E: $+65$ („q“, 2); F: $+53$ („q“, 2); G: -37 („q“, 2); H: -85 („t“, 1); I: -145 („q“, 2); K: -157 („q“, 2); L: -199 („q“, 2)

optimierten Transformation). Die C_2 -Symmetrie und damit die *trans*-Anordnung der Organylgruppen folgt zwingend aus der Äquivalenz der beiden B-Kerne. Somit

handelt es sich bei **2** – und analog bei **1**, **3** und **4** – um 21-Natrium-5,15-diorganyldecacyclo[9.9.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}.0^{6,8}.0^{12,20}.0^{13,17}.0^{14,19}.0^{16,18}]hencosaphosphide, die jeweils als Enantiomerenpaar vorliegen.

Tab. 1. $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte^{a)} von **1** (in Dimethylformamid) und **2–4** (in THF), jeweils bei -30°C

P-Atom	1 ^{c)}	2 ^{b)}	3 ^{c)}	4 ^{b)}
P ¹ , P ¹¹	+84.8	+87.3	+84.8	+84.2
P ² , P ¹²	+59.7	+53.4	+51.3	+41.4
P ³ , P ¹³	+74.6	+74.1	+70.0	+96.2
P ⁴ , P ¹⁴	-31.0	-37.2	-40.0	-45.8
P ⁵ , P ¹⁵	+68.4	+86.7	+102.3	-32.9
P ⁶ , P ¹⁶	-192.8	-199.1	-200.0	-196.2
P ⁷ , P ¹⁷	-140.3	-144.7	-143.9	-153.0
P ⁸ , P ¹⁸	-158.1	-157.3	-154.7	-153.0
P ⁹ , P ¹⁹	+121.5	+120.2	+117.0	+112.3
P ¹⁰ , P ²⁰	+59.7	+65.0	+70.0	+72.2
P ²¹	-89.2	-85.1	-88.2	-99.0

^{a)} Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten ermittelt. – ^{b)} Zuordnung der Signalgruppen zu den P-Atomen aus dem 2D-³¹P-NMR-Spektrum entnommen. – ^{c)} Zuordnung durch Vergleich mit den entsprechenden Signalgruppen von **2** und **4**.

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Verbindungen **1–4** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Während die chemischen Verschiebungen der meisten Kerne beim Übergang von der Methyl- zur Isopropylverbindung nur unwesentlich voneinander differieren, weisen die organylsubstituierten Atome P⁵, P¹⁵ eine Tieffeldverschiebung von ca. 34 ppm auf. Bei der Silylgruppe wird dieser Einfluß der Größe des Substituenten durch den elektropositiven Charakter überkompensiert.

Schlußbemerkung

Für die Bildung der teilmetallierten Hencosaphosphane(3) **1–4** als Endprodukte der Alkylierung bzw. Silylierung von Trinatrium-hencosaphosphid sind offensichtlich sterische Gründe maßgeblich. Mit protonierenden Agenzien, wie Acetylaceton, erfolgt dagegen der Angriff primär am zentralen P⁻-Atom des Phosphids als der Stelle größter Nucleophilie, so daß auf diesem Wege das Hydrogenhencosaphosphid Na₂HP₂₁ zugänglich ist¹⁸⁾.

Einen weiteren Einblick in die Reaktionsfähigkeit derartiger P-reicher Phosphide mit Konjunkt-Phosphangerüsten³⁾ versprechen Untersuchungen mit dem Hexacosaphosphid Li₄P₂₆ · 16 THF¹¹⁾, die zur Zeit im Gange sind.

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

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

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WM 300 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B.

Trinatrium-henicosaphosphid wurde durch Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium nach Lit.¹⁰ dargestellt.

Natrium-dimethylhenicosaphosphid (1): In einem Kolben mit Seitenhahn und Durchstichkappenaufsatz wird zu einer Lösung von 0.52 g (5.48 mmol, Überschuß) Methylbromid in 3 ml THF bei -30°C unter starkem Rühren innerhalb von 5 min mit Hilfe einer Spritze eine auf 0°C gekühlte Lösung von 2.00 g (1.11 mmol) $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15 \text{ THF}$ in 5 ml THF getropft. Es entsteht ein orangefarbener kristalliner Niederschlag aus 1 und NaBr, der nach weiteren 5 min in der Kälte abgetrennt wird. Beim Abkühlen des roten Filtrats auf -78°C scheidet sich reines 1 ab, dessen Fällung durch Zugabe von 10 ml Pentan vervollständigt wird. Filtration bei -30°C , Waschen mit 5 ml Pentan und Trocknen bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum ergibt 0.20 g rötlich-beige gefärbtes, lösungsmittelhaltiges 1.

Natrium-diethylhenicosaphosphid (2): 0.37 g (3.40 mmol, Überschuß) Ethylbromid in 5 ml THF werden mit einer Lösung von 1.53 g (0.85 mmol) $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15 \text{ THF}$ in 5 ml THF wie bei 1 umgesetzt. Es wird noch 10 min bei -30°C gerührt und anschließend NaBr in der Kälte abfiltriert und mit 5 ml THF gewaschen. Beim Abkühlen des dunkelroten Filtrats auf -78°C scheidet sich langsam orangefarbenes, kristallines 2 ab, das nach Zugabe von 10 ml Pentan wie bei 1 isoliert wird; Ausb. 0.61 g (85%) rotbraunes $2 \cdot 1.5 \text{ THF}$. — IR (KI-Preßling): 2952 m, 2918 m, 2858 m, 1580 schw, 1558 sschw, 1444 m, 1407 schw, 1372 m, 1340 sschw, 1291 sschw, 1260 schw, 1226 m, 1178 schw, 1108 m, 1043 st, 1027 Schw, 990 schw, 910 Schw, 891 m, 820 sschw, 742 m, 720 Schw, 667 sschw, 642 schw, 630 Schw, 622 sschw, 508 schw, 470 schw, 424 schw, 393 schw, 364 sschw, 349 schw, 337 Schw cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NaP}_{21} \cdot 1.5 \text{ THF}$ (839.7) Ber. C 14.30 H 2.64 Na 2.74 P 77.46
Gef. C 13.77 H 2.63 Na 2.61 P 75.45

Natrium-diisopropylhenicosaphosphid (3): 0.66 g (5.37 mmol, Überschuß) Isopropylbromid in 3 ml THF werden mit einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.50 g (0.83 mmol) $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15 \text{ THF}$ in 5 ml THF bei Raumtemp. umgesetzt. Nach weiteren 30 min liegt als Hauptprodukt 3 neben NaBr und P-reicheren Verbindungen mit Dreiringstrukturelementen vor (^{31}P -NMR).

Natrium-bis(trimethylsilyl)henicosaphosphid (4): 0.24 g (2.21 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml THF werden mit einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.98 g (1.10 mmol) $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15 \text{ THF}$ in 10 ml THF bei -78°C umgesetzt. Die tiefdunkelrote, sehr temperaturempfindliche Lösung enthält nach weiteren 10 min als einzige phosphorhaltige Verbindung 4 (^{31}P -NMR).

CAS-Registry-Nummern

1: 101810-56-4 / 2: 101810-57-5 / 3: 101810-58-6 / 4: 101810-59-7 / Na_3P_{21} : 89462-41-9

¹⁾ 165. Mitteil.: M. Baudler, M. Michels, M. Pieroth und J. Hahn, Angew. Chem., im Druck.

²⁾ M. Baudler, Vortrag, Symposium „Chemie der Hauptgruppenelemente“ der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle 1985.

- ³⁾ M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).
- ⁴⁾ M. Baudler, R. Heumüller und K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 7 (1984).
- ⁵⁾ M. Baudler und W. Goldner, *Chem. Ber.* **118**, 3268 (1985).
- ⁶⁾ M. Baudler und V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 275 (1984).
- ⁷⁾ H. G. von Schnering in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements (A. L. Rheingold)*, S. 317, Elsevier, Amsterdam 1977.
- ⁸⁾ H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **93**, 44 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 33 (1981).
- ⁹⁾ M. Baudler und O. Exner, *Chem. Ber.* **116**, 1268 (1983).
- ¹⁰⁾ M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins und J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **96**, 309 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 317 (1984).
- ¹¹⁾ M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518**, 7 (1984).
- ¹²⁾ M. Baudler, D. Düster und J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 19 (1986).
- ¹³⁾ M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1690 (1979).
- ¹⁴⁾ M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 517 (1980).
- ¹⁵⁾ M. Baudler und Th. Pontzen, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 955 (1983).
- ¹⁶⁾ Übersicht: R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.* **95**, 381 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 350 (1983).
- ¹⁷⁾ M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, *Chem. Ber.* **116**, 847 (1983).
- ¹⁸⁾ M. Baudler und R. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[39/86]