

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 182^{1,2)}

Li₂P₂₆R₂ und LiP₂₆R₃ (R = Me, Et) – die ersten teilmetallierten Hexacosaphosphane(4)

Marianne Baudler*, Rainer Becher und Joachim Germeshausen

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

Eingegangen am 13. Juli 1987

Bei der Reaktion von Tetralithium-hexacosaphosphid, Li₄P₂₆ · 16 THF, mit Methyl- und Ethylbromid werden über die Zwischenstufen der Diorganylhexacosaphosphide Li₂P₂₆Me₂ (**1a**) bzw. Li₂P₂₆Et₂ (**1b**) als Endprodukte die Triorganylhexacosaphosphide LiP₂₆Me₃ (**2a**) und LiP₂₆Et₃ (**2b**) gebildet. Nach kernresonanzspektroskopischen Strukturuntersuchungen sind die Organylsubstituenten bei **1** in den Deltacyclan-analogen P₉(3)-Endgruppen, bei **2** zusätzlich in einer der beiden Norbornan-analogen P₇(5)-Mittelgruppen des P₂₆(4)-Gerüsts angeordnet. Eine Substitution am P[⊖]-Atom der zweiten P₇(5)-Gruppe unter Bildung der vollalkylierten Hexacosaphosphane(4), P₂₆R₄, ist aus sterischen Gründen behindert.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 182^{1,2)}. – Li₂P₂₆R₂ and LiP₂₆R₃ (R = Me, Et) – the First Partially Metalated Hexacosaphosphanes(4)

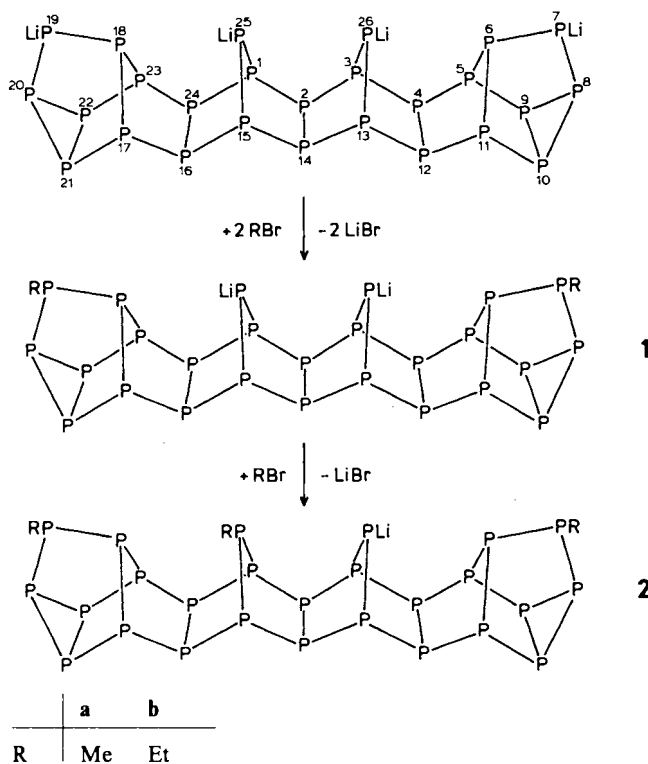
The triorganylhexacosaphosphides LiP₂₆Me₃ (**2a**) and LiP₂₆Et₃ (**2b**) have been obtained as the final products in the reaction of tetralithium hexacosaphosphide, Li₄P₂₆ · 16 THF, with methyl and ethyl bromide, respectively. The diorganylhexacosaphosphides Li₂P₂₆Me₂ (**1a**) and Li₂P₂₆Et₂ (**1b**) are formed as intermediates. According to NMR spectroscopic investigations the organyl substituents are arranged in the deltacyclane-analogous P₉(3) end groups and in the case of **2** additionally in one of the two norbornane-analogous P₇(5) middle groups of the P₂₆(4) skeleton. A substitution at the P[⊖] atom of the second P₇(5) group with formation of the fully alkylated hexacosaphosphanes(4), P₂₆R₄, does not occur due to steric reasons.

Bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit Lithiumdihydrogenphosphid oder Natrium werden neben anderen Polyphosphiden die Tetraalkali-hexacosaphosphide M₄P₂₆ (M^I = Li, Na) gebildet³⁾. Sie enthalten das Anion P₂₆⁴⁻, dessen Konstitution durch zweidimensionale ³¹P-NMR-Spektroskopie aufgeklärt wurde. Nachdem das Lithiumsalz auf dem präparativ günstigeren Wege der Raumtemperatur-Zersetzung von Dilithium-hydrogenheptaphosphid^{4,5)} in Tetrahydrofuran (THF) als kristallines Lösungsmitteladdukt Li₄P₂₆ · 16 THF rein erhalten werden konnte³⁾, interessierte das reaktive Verhalten dieses Polyphosphids. Insbesondere stellte sich die Frage, ob durch Substitution an den phosphidischen P-Atomen weitere Verbindungen mit P₂₆(4)-Gerüst erhältlich sind. Im folgenden wird über die Gewinnung der ersten teilmetallierten Hexacosaphosphane(4) Li₂P₂₆Me₂ (**1a**), Li₂P₂₆Et₂ (**1b**), LiP₂₆Me₃ (**2a**) und LiP₂₆Et₃ (**2b**) sowie ihre strukturelle Charakterisierung berichtet.

Präparative Ergebnisse

Tetralithium-hexacosaphosphid reagiert mit Alkylhalogeniden bereits bei -78°C. Wird durch Zugabe des Salzes zu einem Überschuß der Halogenverbindung die Einwirkung des basischen Phosphids auf bereits gebildetes Reaktionsprodukt verhindert, so erfolgt eine glatte Substitution unter Erhaltung des P₂₆(4)-Gerüsts. Über die ³¹P-NMR-spektroskopisch faßbare Zwischenstufe der Dilithium-dior-

ganylhexacosaphosphide **1** werden als Endprodukt die Lithium-triorganylhexacosaphosphide **2** gebildet (zur Konstitution von **1** und **2** siehe unten).



Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Größe des Alkylrestes ab: Während mit Methylbromid innerhalb weniger Minuten ein Produktgemisch aus **1a** und überwiegend **2a** entsteht, wird mit Ethylbromid unter den gleichen Bedingungen zunächst weitgehend reines **1b** gebildet, das bei -30°C innerhalb von Stunden weiter zu **2b** reagiert. Eine vollständige Substitution an allen vier phosphidischen P-Atomen läßt sich auch bei großem MeBr-Überschuß und langen Reaktionszeiten nicht erreichen. Erst oberhalb von -20°C entsteht langsam ein beige-brauner, in gängigen Solvenzien unlöslicher Niederschlag, dessen Massenspektrum keine Hinweise auf phosphorreiche Methylphosphane ergab.

Die dunkelroten Lösungen von **1** und **2** in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:2) sind oxidationsempfindlich und nehmen an der Luft eine gelbe Farbe an. Bei Raumtemperatur findet Zersetzung unter Abscheidung unlöslicher, noch nicht näher charakterisierter Feststoffe statt, so daß Versuche zur Isolierung der teilmetallierten Hexacosaphospane(4) wenig aussichtsreich erschienen.

^{31}P -NMR-Spektren und Struktur der teilmetallierten Hexacosaphospane(4)

Wegen der thermischen Instabilität der Verbindungen erfolgte die Ermittlung der Zusammensetzung und Struktur auf kernresonanzspektroskopischem Wege. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei einer Meßfrequenz von 121.497 MHz jeweils eine Reihe komplexer Signalgruppen im Bereich von $\delta = +120$ bis -220 beobachtbar, deren Anzahl und relative Intensitäten auf ein Gerüst aus 26 Phosphor-Atomen hinweisen. Da die Spektren der Methyl- und Ethylverbindungen weitgehend ähnlich sind, werden lediglich die Befunde für die Verbindungen **1b** und **2b** diskutiert.

Das ein- und zweidimensionale $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Diorganylhexacosaphosphids **1b** ist in Abb. 1 (unten bzw. oben) wiedergegeben.

Da **1b** in Gegenwart des erforderlichen Überschusses von Ethylbromid weiter zu **2b** reagiert (siehe oben), erschien es zunächst fraglich, ob aus einem 2D-Spektrum der sich kontinuierlich verändernden Probe eindeutige Strukturaussagen erhältlich sein würden. Nach Kontrollspektren, die vor und nach dem 2D-Experiment aufgenommen wurden, bestand die Probe zu Beginn der Untersuchung im wesentlichen aus **1b** (Abb. 1 unten), gegen Ende der Messung dagegen aus reinem **2b** (Abb. 2 unten). Im 2D-Spektrum traten demzufolge Diagonal- und Cross Peaks beider Verbindungen auf. Eine weitgehende Unterdrückung der Signale von **2b** ließ sich jedoch dadurch erreichen (allerdings zu Lasten der F_1 -Auflösung), daß nur die ersten 128 der aufgenommenen 256 FIDs zur 2D-Transformation benutzt wurden (siehe Abb. 1 oben). Nach Kenntnis des 2D-Spektrums konnte das 1D-Spektrum auch im Bereich der überlagerten Kerne D, E, F, G sinnvoll integriert werden. Es weist insgesamt 11 Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:2:1:2:1:1:1:1:1:1:1 auf. P-H-Bindungen sind nach einem Vergleich mit dem ^1H -unkoppelten Spektrum nicht vorhanden. Die beiden „Triplet“-Gruppen C und I sollten

aufgrund der Signallagen den ethylsubstituierten bzw. den phosphidischen P-Atomen entsprechen.

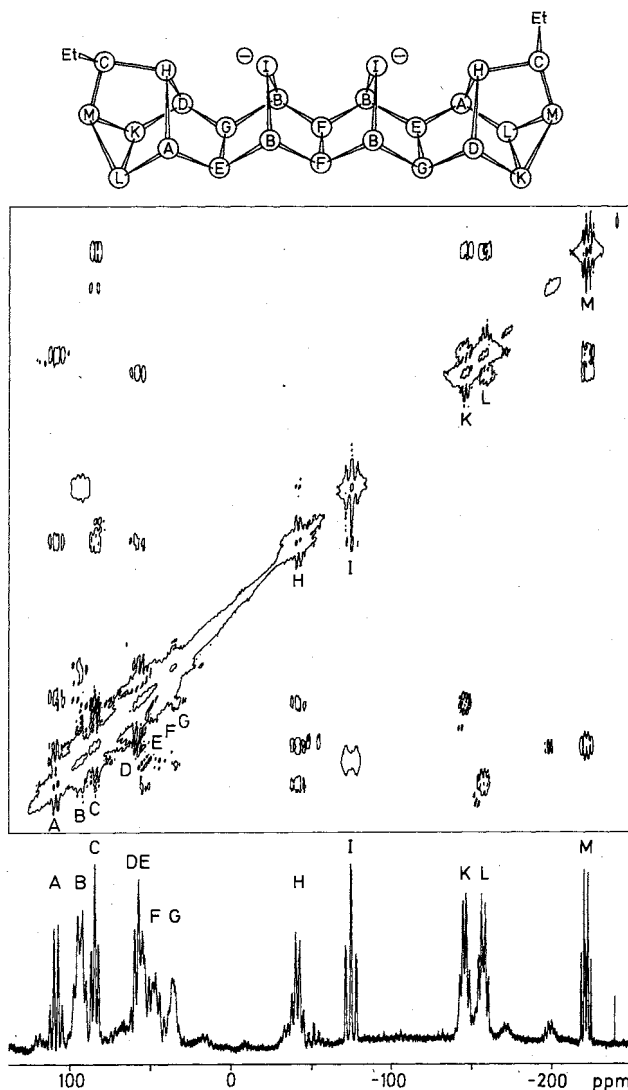


Abb. 1. Oben: Homoskalar-korreliertes 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (COSY 45) von $\text{Li}_2\text{P}_{26}\text{Et}_2$ (**1b**) in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:2) bei -30°C , Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion ($\text{LB} = -100$, $\text{GB} = 0.2$) in beiden Dimensionen, Matrixgröße $256/128 \times 2048$ (s. Text), Transformationsgröße 1024×2048 , Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit 20 h.

Unten: Zugehöriges 1D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (δ -Werte aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt, negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung): A: $+109$ („q“, rel. Int. 1); B: $+94$ („q“, 2); C: $+85$ („t“, 1); D, E: $+58$ („quint“, 2); F: $+47$ (Multipl. 1); G: $+37$ (Multipl. 1); H: -41 („q“, 1); I: -75 („t“, 1); K: -145 („q“, 1); L: -157 („q“, 1); M: -221 („q“, 1)

Dem COSY-Spektrum⁶⁾ sind die Konnektivitätsfolgen A-H, H-D, D-K, K-L, L-A, H-C, C-M, M-K, M-L und A-E, E-G, E-B, B-I, B-F, B-G, G-D zu entnehmen. Die Differenzierung der Kerne D und E geht zweifelsfrei aus einem stark gespreizten Teilspektrum hervor. Der zusätzliche Cross Peak CD ist vergleichsweise intensitätsschwach und einer großen Fernkopplung zuzuordnen (siehe unten). Unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen, der Multiplizitäten und der relativen Intensi-

täten entspricht die erste Folge der gefundenen Konnektivitäten einem unsymmetrischen Nortricyclen-analogen $P_7(3)$ -Teilgerüst, die zweite einem Norbornan-analogen $P_7(5)$ -Strukturelement. Die *exo*-Verknüpfung beider Baugruppen wird durch die große Fernkopplung zwischen den Kernen I und H als Indiz für Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der betreffenden P-Atome^{7,8)} belegt. Entsprechend gibt sich die räumliche Stellung der Ethylgruppe an P_C durch die Relation $^2J(P_C P_D) > ^2J(P_C P_A)$ zu erkennen (abzuleiten aus dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Cross Peaks nach einer auf Fernkopplungen optimierten Transformation). Das resultierende Gerüst ist zur Absättigung der freien Valenzen durch Anellierung an der F_2 -Brücke zu verdoppeln; beide Molekülhälften sollten – wie im P_{26}^{4-} – *exo*-verknüpft sein. Die C_2 -Symmetrie und damit die *trans*-Anordnung der Organylgruppen folgt aus der Äquivalenz der beiden F-Kerne. Somit handelt es sich bei **1b** – und analog bei **1a** – um 25,26-Dilithium-7,19-diorganyldodecacyclo[13.9.1.1^{3,13}.0^{2,14}.0^{4,12}.0^{5,9}.0^{6,11}.0^{8,10}.0^{16,24}.0^{17,21}.0^{18,23}.0^{20,22}]hexacosaphosphide.

Verbindung **2b** zeigt im 1D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2 unten) 14 Signalgruppen im Intensitätsverhältnis von etwa 2:2:4:4:1:1:3:1:1:1:2:2: 1:1, die auf eine unsymmetrische Substitution des $P_{26}(4)$ -Gerüsts schließen lassen. P–H-Bindungen sind nach dem 1H -entkoppelten Spektrum nicht vorhanden.

Die Gesamtstruktur von **2b** mit der Identifizierung und Zuordnung von insgesamt 25 verschiedenen, zum Teil erheblich ineinander verschobenen Signalgruppen ergibt sich aus dem COSY-Spektrum (Abb. 2 oben). Aufgrund der Konnektivitäten Z–X, X–U, U–Z, Z–E, E–S, S–A, A–X, A–H, H–M, M–G, G–S, G–U und Y–W, W–V, V–Y, Y–C, C–R, R–L, L–V, W–B, B–R, B–N, N–O, O–L, die zum Teil nur stark gespreizten Teilspektren zu entnehmen sind, liegen zwei unterschiedliche, ethylsubstituierte Deltacyclen-analoge $P_9(3)$ -Endgruppen vor. Die räumliche Anordnung der Ethylgruppen wird durch große Fernkopplungen zwischen den Kernen C und L sowie E und G (in Abb. 2 nicht sichtbar, aber bei Variation der Filterfunktionen zu beobachten) belegt. Von den restlichen Signalgruppen entspricht das „Triplet“ T nach Resonanzlage und Habitus einem phosphidischen P-Atom. Aus dem Cross Peak FT und dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Gruppen im 1D-Spektrum geht das Vorliegen des Strukturelementes $P_F-P_F^{\ominus}-P_F$ hervor, das aufgrund des Cross Peaks FM und der großen Fernkopplung P_T, P_S *exo*-ständig mit einer der $P_9(3)$ -Endgruppen verknüpft ist. Weitere Kopplungen des Atoms P_F sind nicht einwandfrei zu ermitteln, da im Bereich der weitgehend überlagerten Gruppen G, H, I, K, L nur ein undifferenzierter, voluminöser Cross Peak auftritt. Die verbleibenden Cross Peaks DP, PK, PO und DQ, QI, QN erweitern die zweite $P_9(3)$ -Einheit. Das Fehlen weiterer direkter Kopplungen und die Resonanzlage von P_D sind ein Indiz für Ethylsubstitution an dem betreffenden P-Atom. Eine Absättigung der freien Valenzen beider Molekülhälften unter Ausbildung eines $P_{26}(4)$ -Gerüsts ist nur durch Knüpfung der Bindungen K–I, I–F, F–K und F–H möglich. Die zugehörigen Cross Peaks lassen sich

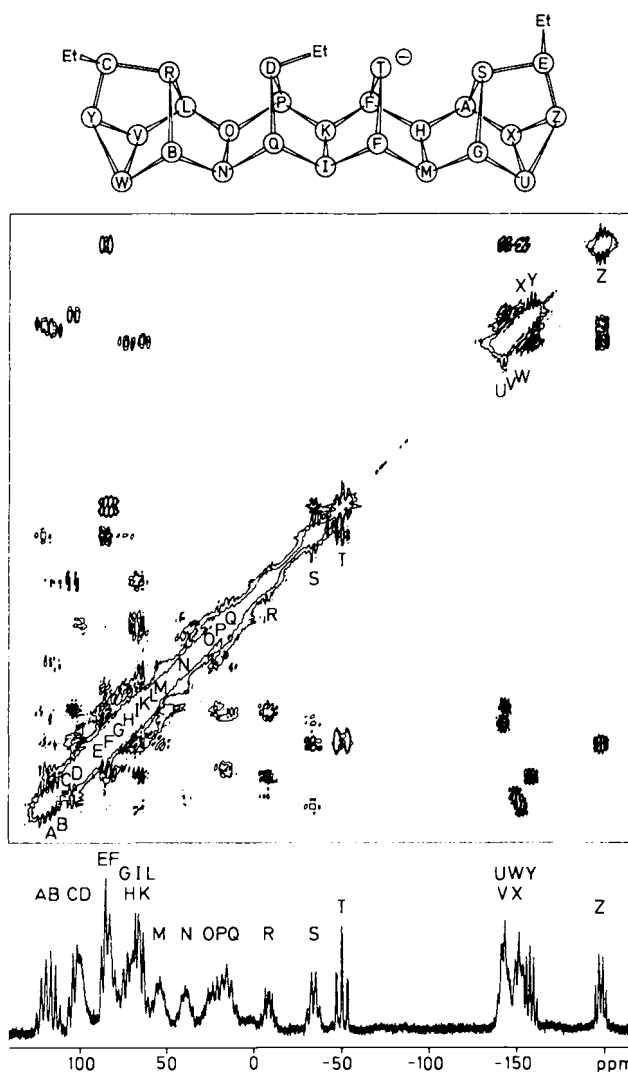


Abb. 2. Oben: Homoskalar-korreliertes 2D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (COSY 45) von $LiP_{26}Et_3$ (**2b**) in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:2) bei $-20^\circ C$, Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion (LB = -50 , GB = 0.1) in beiden Dimensionen, Matrixgröße 256×2048 , Transformationsgröße 512×2048 , Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit 42 h.

Unten: Zugehöriges 1D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (δ -Werte geschätzt): A, B: +118 (rel. Int. 2); C, D: +102 (2); E, F: +85 (3); G, H, I, K, L: +68 (5); M: +54 (1); N: +40 (1); O, P, Q: +21 (3); R: -8 (1); S: -34 („q“, 1); T: -50 („t“, 1); U, V: -143 (2); W, X: -151 (2); Y: -158 (1); Z: -198 („q“, 1)

aufgrund zu geringer Unterschiede in den δ -Werten der betreffenden P-Atome nicht eindeutig identifizieren, da sie entweder unmittelbar an der Diagonalen liegen (KI) oder zu einem breiten Peak überlagert sind (F, „HIK“). Die *exo*-Verknüpfung der beiden Norbornan-analogen $P_7(5)$ -Baugruppen zu einem Pentalan-analogen $P_8(6)$ -Mittelgerüst geht aus dem großen Betrag der Fernkopplungen P_F, P_P und P_F, P_Q hervor. Für die räumliche Stellung der Ethylgruppe an P_D sind die große Fernkopplung P_D, P_N und das Fehlen einer signifikanten Kopplung zu dem phosphidischen Atom P_T (gegenüber der großen Fernkopplung P_T, P_S , siehe oben) charakteristisch; eine *endo*-Konfiguration an der Brücke P_N-P_O scheidet wegen Fehlens der Fernkopplungen P_V, P_K und P_W, P_I aus. Die Verbindungen **2b** und **2a** sind dem-

nach 26-Lithium-7,19,25-triorganyldodecacyclo[13.9.1.1^{3,13}-0^{2,14}.0^{4,12}.0^{5,9}.0^{6,11}.0^{8,10}.0^{16,24}.0^{17,21}.0^{18,23}.0^{20,22}]hexacosaphosphide.

Diskussion der Ergebnisse

Bei der Reaktion von Tetralithium-hexacosaphosphid mit Alkylhalogeniden werden unter Erhaltung des P₂₆(4)-Gerüsts als Endprodukte die Triorganylhexasaphosphide **2a** und **2b** gebildet. Der Angriff erfolgt – wie beim Trinatrium-henicosaphosphid, Na₃P₂₁ · 15 THF⁹⁾, – zunächst an den phosphidischen P-Atomen der P₉(3)-Endgruppen¹⁰⁾, so daß als Zwischenstufen die Diorganylhexasaphosphide **1a** und **1b** erhältlich sind. Während beim P₂₁³⁻-Ion eine Alkylierung an der P₇(5)-Mittelgruppe aus sterischen Gründen behindert ist¹⁰⁾, sind die räumlichen Verhältnisse beim P₂₆⁴⁻-Ion mit zwei P₇(5)-Gruppen im Mittelteil des Phosphorgerüsts vergleichsweise günstiger. Daher gelingt in diesem Fall die Einführung eines weiteren Alkylsubstituenten an der Einerbrücke einer der beiden P₇(5)-Gruppen. Dessen kernresonanzspektroskopisch ermittelte räumliche Anordnung wird dadurch erhärtet, daß bei Ausrichtung auf die P₉(3)-Endgruppe hin auch die vollalkylierten Hexacos- und Henicosaphosphane P₂₆R₄ bzw. P₂₁R₃ existieren sollten, was nicht der Fall ist.

Bei Einwirkung protonierender Agenzien auf Tetralithium-hexacosaphosphid finden überwiegend Umlagerungen des P₂₆(4)-Gerüsts unter Bildung phosphorreicherer, noch nicht näher charakterisierter Verbindungen statt¹¹⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft 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.

Tetralithium-hexacosaphosphid wurde durch Raumtemperatur-Zersetzung von Dilithium-hydrogenheptaphosphid in Tetrahydrofuran nach Lit.³⁾ hergestellt. Die Isolierung von Li₄P₂₆ · 16 THF

erfolgte nach mehreren Wochen durch mechanische Trennung des Kristallgemisches.

Dilithium-diethylhexacosaphosphid (1b): In einem Kolben mit Seitenhahn und Durchstichkappenaufsatz wird zu einer Lösung von 0.66 g (6.06 mmol, Überschuß) Ethylbromid in 5 ml THF bei –78°C unter Rühren innerhalb von 5 min mit Hilfe einer Spritze eine auf –55°C gekühlte Lösung von 2.00 g (1.01 mmol) Li₄P₂₆ · 16 THF in 10 ml Dimethylformamid getropft. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, die nach weiteren 40 min bei –78°C als Hauptprodukt **1b** neben LiBr, Ethylbromid und geringen Mengen **2b** enthält.

Lithium-trimethylhexacosaphosphid (2a): 0.83 g (8.74 mmol, Überschuß) Methylbromid in 2 ml THF werden mit einer Lösung von 0.80 g (0.40 mmol) Li₄P₂₆ · 16 THF in 5 ml Dimethylformamid wie bei **1b** umgesetzt. Nach weiteren 5 min liegt als einzige phosphorhaltige Verbindung **2a** vor (³¹P-NMR).

Lithium-triethylhexacosaphosphid (2b): Der Ansatz zur Gewinnung von **1b** wird 12 h bei –20°C stehengelassen; dabei tritt quantitative Reaktion zu **2b** ein (³¹P-NMR).

CAS-Registry-Nummern

1a: 110078-55-2 / **1b:** 110078-53-0 / **2a:** 110078-54-1 / **2b:** 110096-33-8 / Li₄P₂₆: 94527-62-5

- 1) 181. Mitteilung: M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2) Vorläufige Mitteilung: M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.
- 3) M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518** (1984) 7.
- 4) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- 5) M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 7.
- 6) Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350.
- 7) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 847.
- 8) M. Baudler, Th. Pontzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 955.
- 9) M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 317.
- 10) M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2510.
- 11) M. Baudler, R. Becher, unveröffentlichte Versuche.

[198/87]