

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 188<sup>1)</sup>

## Halogensubstituierte Cyclohexaphosphane: Bildung und Eigenschaften von (PCl)<sub>6</sub> und (PBr)<sub>6</sub>

Marianne Baudler<sup>\*a</sup>, Detlef Grenz<sup>a</sup>, Uwe Arndt<sup>a</sup>, Herbert Budzikiewicz<sup>b</sup> und Magda Fehér<sup>a</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln<sup>a</sup>,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41Institut für Organische Chemie der Universität Köln<sup>b</sup>,  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 22. März 1988

Hexachlorcyclohexaphosphan (1) und Hexabromcyclohexaphosphan (2) werden bei der partiellen Enthalogenerung von Phosphor(III)-chlorid bzw. Phosphor(III)-bromid mit Magnesium oder Lithiumhydrid in polaren Solventien gebildet. Sie sind als erste perhalogenierte Cyclophosphane nur in verdünnter Lösung bei tiefer Temperatur beständig und konnten massenspektrometrisch und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Wie das schon bekannte Hexaphenylcyclohexaphosphan, aber im Unterschied zur „Stammverbindung“ P<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, enthalten 1 und 2 ein Phosphor-Sechsringergerüst, das offenbar durch elektronegative Substituenten stabilisiert wird.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 188<sup>1)</sup>. – Halogen-Substituted Cyclohexaphosphanes: Formation and Properties of (PCl)<sub>6</sub> and (PBr)<sub>6</sub>

Hexachlorcyclohexaphosphane (1) and hexabromocyclohexaphosphane (2) are formed in the partial dehalogenation of phosphorus trichloride and phosphorus tribromide, respectively, by magnesium or lithium hydride in polar solvents. As the first perhalogenated cyclophosphanes they are only stable in diluted solutions at low temperature and could be characterized by means of mass spectrometry and <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance. Like the known hexaphenylcyclohexaphosphane, but in contrast to the "parent compound" P<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 1 and 2 have a six-membered phosphorus ring skeleton, which is obviously stabilized by electronegative substituents.

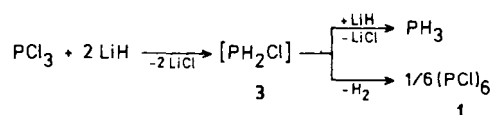
Im Zusammenhang mit der Gewinnung polycyclischer Organophosphane P<sub>n</sub>R<sub>m</sub> (*m* < *n*) durch Enthalogenerung von Gemischen aus R<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub><sup>2)</sup> interessierte das Verhalten der reinen PX<sub>3</sub>-Verbindungen (X = Cl, Br, I) bei derartigen Reaktionen. Insbesondere stellte sich die Frage, ob durch partielle Enthalogenerung möglicherweise halogensubstituierte Cyclophosphane (PX)<sub>n</sub> in Analogie zu den bekannten Organocyclophosphanen mit *n* = 3–6<sup>2a,3)</sup> zugänglich sind. Über diese Verbindungsklasse war bislang nichts bekannt<sup>4)</sup>. Im Zuge systematischer Studien zur Reduktion von Phosphor(III)-halogeniden ist uns nun die spektroskopische Identifizierung und präparative Anreicherung von Hexachlorcyclohexaphosphan (1) und Hexabromcyclohexaphosphan (2) gelungen, worüber im folgenden berichtet wird.

Am günstigsten ist die Erzeugung von 1 durch Reduktion von Phosphor(III)-chlorid mit Lithiumhydrid bei –40°C, da dann bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen nur noch PH<sub>3</sub> entsteht, das unter vermindertem Druck aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. Bei tieferer Reaktionstemperatur nimmt dessen Anteil deutlich zu. Darüber hinaus sind im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Lösungen oftmals noch intensitätsschwache Signale bei δ = +33 sowie im Bereich um 0 ppm beobachtbar, die offensichtlich Zersetzungsprodukten von 1 entsprechen. Die optimale Primärausbeute an 1 (bis zu 65 P-% der löslichen Reaktionsprodukte) wird beim Reaktandenverhältnis PCl<sub>3</sub>: LiH = 1:5 (nicht 1:2!) erzielt. Bei Verringerung des Anteils an Lithiumhydrid reagiert Phosphor(III)-chlorid nicht vollständig ab, während auch ein großer Überschuß (Molverhältnis 1:18) keine unerwünschten Folgereaktionen verursacht.

Bei der Reaktion von Phosphor(III)-chlorid mit Reduktionsmitteln, wie Magnesium, Lithiumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid, werden in Tetrahydrofuran zwischen –78 und +66°C ein orange bis rotbraun gefärbter Niederschlag und eine gelbe Lösung gebildet; in den beiden letzten Fällen entsteht außerdem PH<sub>3</sub> (gelegentlich auch etwas P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Während der Feststoff im Massenspektrometer größtenteils nicht verdampfbar ist und lediglich Signale für P<sub>4</sub><sup>+</sup> und P<sub>2</sub><sup>+</sup> ergibt, enthalten die Lösungen eine bislang unbekannt Verbindung, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum durch ein Singulett bei δ = +194 charakterisiert ist. Wie weitergehende Untersuchungen (siehe unten) ergaben, handelt es sich dabei um Hexachlorcyclohexaphosphan (1).

Entsprechende Ergebnisse werden bei Verwendung von Magnesium als Enthalogenerungsmittel (mit Iod angeätzte Späne oder hochreaktives Pulver<sup>5)</sup>) erhalten. Wegen der vergleichsweise geringeren Reaktivität sind jedoch in diesem Fall mehrstündige Reaktionszeiten bei –20°C erforderlich, was im Hinblick auf die Thermolabilität von 1 (siehe unten) und die Bildung von Nebenprodukten infolge Angriffs des Lösungsmittels nachteilig ist. Auch Lithiumaluminiumhydrid reagiert unter anderem zu 1, doch ist selbst bei tiefer Temperatur der Anteil an Nebenprodukten relativ groß. Allgemein führt der Ersatz von Tetrahydrofuran durch andere

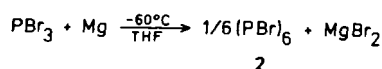
Ether zur Verringerung der Primärausbeute an **1**, das in unpolaren Solventien überhaupt nicht entsteht.



Die Reduktion von Phosphor(III)-chlorid mit Lithiumhydrid verläuft offensichtlich unter Reaktionsverzweigung, wobei die Weiterhydrierung und der Zerfall des Zwischenproduktes **3** bei  $-40^\circ\text{C}$  mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Nach Entfernen von  $\text{PH}_3$  und etwa der Hälfte des Solvens (siehe experimentellen Teil) wird eine ca.  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Lösung von **1** erhalten, die lediglich noch Lithiumchlorid und etwa 10 P-% Zersetzungsprodukte (siehe oben) enthält.

Ähnlich reagiert Phosphor(III)-bromid mit Lithiumhydrid oder Magnesium, wobei die geringere Bindungsenergie der P-Br- gegenüber der P-Cl-Bindung Ursache für erhöhte Reaktivität ist. Der bei Umsetzung von Phosphor(III)-bromid mit Lithiumhydrid in Diethylether gebildete Feststoff ist von E. Wiberg et al.<sup>6)</sup> näher untersucht und als kettenförmiger Phosphor(I)-wasserstoff  $(\text{PH})_x$  angesprochen worden; über lösliche Reaktionsprodukte (ausgenommen  $\text{PH}_3$ ) wurde nichts berichtet. Nach unseren Beobachtungen wird im Molverhältnis  $\text{PBr}_3 : \text{LiH} = 1 : 2$  in Tetrahydrofuran bei  $-78$  bis  $0^\circ\text{C}$  neben dem Feststoff eine gelbe bis gelb-orange Lösung gebildet, die verschiedene Phosphorverbindungen mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulett im Bereich von  $\delta = 0$  bis  $+230$  enthält. Bei tieferen Reaktionstemperaturen ( $T \leq -40^\circ\text{C}$ ) entstehen vor allem Diphosphortetrabromid ( $\delta = +143$ )<sup>7-9)</sup> und eine weitere Verbindung ( $\delta = +220$ ), die als Hexabromcyclohexaphosphan (**2**) identifiziert werden konnte (siehe unten); eine Anreicherung erschien aus dem komplexen Produktgemisch aber wenig aussichtsreich.

Übersichtlicher verläuft die Reaktion von Phosphor(III)-bromid mit hochreaktivem Magnesium<sup>5)</sup> bei  $-60^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran. In diesem Fall bildet **2** den Hauptbestandteil der löslichen Reaktionsprodukte; daneben liegen nur noch Dibrom-4-brombutoxyphosphan ( $\delta = +200$ ) und Brombis(4-brombutoxy)phosphan ( $\delta = +184$ ) als Spaltprodukte des Lösungsmittels<sup>10)</sup> sowie etwas weißer Phosphor, Diphosphortetrabromid und restliches Phosphor(III)-bromid vor. Bei geeigneter Reaktionsführung (Molverhältnis  $\text{PBr}_3 : \text{Mg} = 1 : 2.3$ , relativ große Solvensmenge) wird eine ca.  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Lösung von **2** erhalten, die als Nebenprodukt nur noch Magnesiumbromid enthält (siehe experimentellen Teil). Trotz Anwendung von überschüssigem Magnesium findet innerhalb einiger Tage keine weitere Reduktion statt, so daß **2** bei der Enthalogenerung von Phosphor(III)-bromid offensichtlich eine metastabile Zwischenstufe darstellt.



Entsprechende Versuche mit Phosphor(III)-iodid oder Diphosphortetraiodid und hochreaktivem Magnesium ergaben lediglich Feststoffe und keine Hinweise auf die Existenz eines löslichen cyclischen Phosphoriodids.

Lösungen von **1** und **2** in THF sind hellgelb und in Konzentrationen von  $10^{-2} \text{ M}$  unter Schutzgas bei Raumtemperatur einige Stunden, bei  $-78^\circ\text{C}$  wenige Tage beständig. Beim weiteren Konzentrieren finden Umlagerungsreaktionen unter Bildung von  $\text{PX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und weiterer, nicht näher charakterisierter Zersetzungsprodukte statt. Der Einengrückstand weist im Massenspektrum nur Signale für  $\text{PX}_3^+$ ,  $\text{P}_4^+$  und Spaltprodukte des Lösungsmittels auf. Für Lösungen von **1** wurde analytisch das P:Cl-Verhältnis (nach Abzug des auf LiCl entfallenden Cl-Anteils) zu durchschnittlich 1:1 ermittelt.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** und **2** beobachtet man jeweils ein Singulett bei  $\delta = +194$  bzw.  $+220$ , das im  $^1\text{H}$ -entkoppelten und im  $^1\text{H}$ -unentkoppelten Spektrum keine Veränderung der Linienbreite zeigt. Eine Substitution des Phosphors durch Alkyl- oder Alkoxygruppen scheidet daher mit Sicherheit aus. Von den halogensubstituierten Phosphanen sind die chemischen Verschiebungen der Diphosphortetrahalogenide bekannt ( $\text{P}_2\text{Cl}_4$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = +155^{11)}$ ;  $\text{P}_2\text{Br}_4$ :  $\delta = +145^{8)}$ ; höhere kettenförmige Homologe oder halogenierte Polycyclophosphane sollten keine Singuletts ergeben. Entsprechendes gilt für die monocyclischen Verbindungen  $(\text{PX})_n$  der Ringgrößen  $n = 3$  und  $5$ , die bei maximaler *trans*-Anordnung benachbarter Substituenten ein  $\text{A}_2\text{B}$ - bzw. ein  $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spinsystem erwarten lassen. Demnach kommen als Zuordnungsmöglichkeiten für die betreffenden  $^{31}\text{P}$ -Singuletts in Einklang mit den analytischen Befunden für **1** nur die halogensubstituierten Cyclophosphane mit  $n = 4$  und  $6$  in Betracht. Im Hinblick auf den bekannten Zusammenhang zwischen Ringgröße und chemischer Verschiebung bei den Organocyclophosphanen<sup>12-14)</sup> und die ausgeprägte Tieffeldlage der fraglichen Signale bei nur *einem* Halogensubstituenten am Phosphor sollte es sich bei **1** und **2** aller Wahrscheinlichkeit nach um die entsprechenden Sechsringverbindungen handeln.

Eine Bestätigung, daß **1** tatsächlich Hexachlorcyclohexaphosphan ist, erbrachte die Bestimmung der Molmasse mit Hilfe der Negativ-Ionen-FAB-Massenspektrometrie, wobei die hohe Elektronenaffinität polyhalogener Verbindungen ausgenutzt wird: Bringt man eine ca.  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Tetrahydrofuranlösung von **1**, vermischt mit Glycerin als Matrixsubstanz, auf das Target des Massenspektrometers und beschießt mit Xe-Atomen ( $7 \text{ kV}$ ), so läßt sich für kurze Zeit das dem  $\text{M}^{\cdot-}$  von  $\text{P}_6\text{Cl}_6$  entsprechende charakteristische Isotopenmuster für 6 Chloratome bei  $m/z = 396$  ( $^{31}\text{P}_6\text{ }^{35}\text{Cl}_6$ )/398/400/402 (berechnete Intensitäten 51:100:81:35; gemessen 54:100:73:38; die wenig intensiven Signale bei  $m/z = 404-408$  gehen im Rauschen unter) beobachten, während andere 1:1-Kombinationen von P und Cl (abgesehen von  $\text{P}_2\text{Cl}_2$ ) nicht nachweisbar sind. Damit ist die Ringgröße von **1** definitiv belegt. Wie bei Hexaphenylcyclohexaphosphan<sup>15-17)</sup> sollte der Sechsring in Sessel-Konformation vorliegen. Bei **2** handelt es sich aufgrund des ähnlichen  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wertes und der analogen Bildungsreaktion um Hexabromcyclohexaphosphan.

Das IR-Spektrum der Lösung von **1** zeigt eine intensive Bande bei  $394 \text{ cm}^{-1}$  mit Schulter bei  $370 \text{ cm}^{-1}$  und eine mittelstarke Absorption bei  $282 \text{ cm}^{-1}$ . Im Raman-Spek-

trum treten Banden bei 181  $\text{cm}^{-1}$  (w), 232 (s), 282 (m), 291 (m), 340 (w), 378 (w), 418 (m), 487 (m), 516 (w) auf.

Mit Phenyllithium reagiert **1** glatt unter Bildung von Hexaphenylcyclohexaphosphan, das sich anschließend in Pentaphenylcyclopentaphosphan umlagert<sup>18)</sup>; daneben findet eine nucleophile Spaltung des  $\text{P}_6$ -Ringes statt. Wasser und wäßriges Alkalihydroxid bewirken praktisch vollständige Disproportionierung in  $\text{PH}_3$  und Phosphorige Säure.

Mit den Verbindungen **1** und **2** konnten die ersten perhalogenierten Cyclophosphane aufgefunden und charakterisiert werden. Sie enthalten bemerkenswerterweise ein Phosphor-Sechsringergerüst, während die „Stammverbindung“  $\text{P}_6\text{H}_6$ <sup>19)</sup> aufgrund der bekannten Bildungstendenz von Fünfring-Strukturelementen bei cyclischen Phosphanen<sup>2)</sup> die Konstitution eines Phosphinocyclopentaphosphans aufweist. Als gesicherte molekulare Sechsringverbindung des dreibindigen Phosphors war bislang nur Hexaphenylcyclohexaphosphan bekannt<sup>15–17)</sup>. Nach den vorliegenden Ergebnissen werden monocyclische Hexaphosphane offenbar durch elektronegative Substituenten stabilisiert, die eine Verringerung der Elektronendichte am Phosphor bewirken. Die Elektronegativität von Iod reicht hierfür nicht mehr aus.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. — NMR-Spektren: WP 60 und WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. — Massenspektren: Gerät MAT-731 mit FAB-Ionenquelle 11 NF der Fa. Ion Tech Ltd., Teddington. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. — Raman-Spektren: Gerät U 1000 der Fa. Instruments S.A. mit Temperiereinheit DN 1704 von Oxford Instruments und Krypton-Laser Innova 90 der Fa. Coherent. — Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

**Hexachlorcyclohexaphosphan (1):** In einem 100-ml-Kolben mit Seitenhahn, Anschützaufsatz und kühlbarem Tropftrichter wird zu einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 1.00 g (125.8 mmol) Lithiumhydrid in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) unter starkem Rühren innerhalb von 35 min eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 3.46 g (25.2 mmol) Phosphor(III)-chlorid in 25 ml THF getropft. Dabei fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der nach weiteren 5 min in der Kälte abfiltriert wird. Die gelbe Lösung enthält neben Lithiumchlorid nur **1**,  $\text{PH}_3$  und Spuren von Verbindungen mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signalen um 0 ppm. Abkondensieren von  $\text{PH}_3$  und

40 ml THF im Ölpumpenvakuum (Bad:  $-60^\circ\text{C}$ , Kondensationsfalle:  $-196^\circ\text{C}$ ) und anschließende Filtration des ausgefallenen Lithiumchlorids in der Kälte ergibt eine ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  M Lösung von **1** (durch Intensitätsvergleich des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulets mit dem Signal einer  $\text{Ph}_4\text{PCl}$ -Lösung bekannter Konzentration ermittelt), die noch restliches  $\text{LiCl}$  und etwa 10 P-% Zersetzungsprodukte (s. o.) enthält; Ausb. 0.70 g (42%).

**Hexabromcyclohexaphosphan (2):** In einem 250-ml-Kolben, ausgerüstet wie bei **1**, wird zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 1.15 g (47.3 mmol) hochreaktivem Magnesiumpulver<sup>5)</sup> in 75 ml THF unter starkem Rühren innerhalb von 60 min eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 5.47 g (20.2 mmol) Phosphor(III)-bromid in 50 ml THF getropft. Dann wird noch 72 h bei der gleichen Temp. unter  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle gerührt, wobei die anfänglich schwarze Suspension allmählich rotbraun wird. Absaugen des Feststoffs über eine kühlbare Fritte ergibt eine ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  M Lösung von **2** ( $^{31}\text{P}$ -NMR), die noch Magnesiumbromid enthält.

## CAS-Registry-Nummern

**1:** 114597-27-2 / **2:** 114597-28-3 /  $\text{PCl}_3$ : 7719-12-2 /  $\text{LiH}$ : 7580-67-8 /  $\text{Mg}$ : 7439-95-4 /  $\text{PBr}_3$ : 7789-60-8

<sup>1)</sup> 187. Mitteilung: M. Baudler, S. Schlitte, J. Hasenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> Übersichten: <sup>2a)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492. — <sup>2b)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.

<sup>3)</sup> Übersicht: L. Maier in: *Organic Phosphorus Compounds*. (G. M. Kosolapoff, L. Maier, Hrsg.), Bd. 1, S. 339, Wiley-Interscience, London 1972.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor, Teil C*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1965.

<sup>5)</sup> R. D. Rieke, P. M. Hudnall, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7178.

<sup>6)</sup> E. Wiberg, G. Müller-Schiedmayer, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2372.

<sup>7)</sup> R. I. Pyrkina, Ya. A. Levin, E. I. Gol'dfarb, *Zh. Obshch. Khim.* **43** (1973) 1705.

<sup>8)</sup> A. Hinke, W. Kuchen, J. Kutter, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1060.

<sup>9)</sup> K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **17** (1981) 201.

<sup>10)</sup> N. P. Volynskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1979**, 2528.

<sup>11)</sup> A. A. Sandoval, H. C. Moser, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 27.

<sup>12)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 558.

<sup>13)</sup> L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3852.

<sup>14)</sup> J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 797.

<sup>15)</sup> W. A. Henderson, jr., M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2462.

<sup>16)</sup> J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **208** (1965) 383.

<sup>17)</sup> J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4789.

<sup>18)</sup> L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966) 1119.

<sup>19)</sup> M. Baudler, R. Riekehof-Böhmer, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 81.