

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 194 [1]

Natriumpentaphosphacyclopentadienid: Darstellung aus weißem Phosphor und Natriumdihydrogenphosphid

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 194 [1]

Sodium Pentaphosphacyclopentadienide: Preparation from White Phosphorus and Sodiumdihydrogenphosphide

Marianne Baudler* und Dimitrios Ouzounis

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

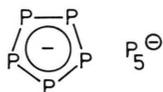
Z. Naturforsch. **44b**, 381–382 (1989); eingegangen am 1. Dezember 1988

Sodium Pentaphosphacyclopentadienide, Sodium Pentaphosphide, Polyphosphides, White Phosphorus

Sodium pentaphosphacyclopentadienide has been prepared as a pure NaP_5 /[18]crown-6/THF-solution by reacting white phosphorus with sodiumdihydrogenphosphide ($\text{P}:\text{NaPH}_2 = 5:1$ to $5.6:1$) in boiling tetrahydrofuran in the presence of [18]crown-6.

Natriumpentaphosphacyclopentadienid (NaP_5) wurde erstmals bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit Natrium in Diethylglycoldimethylether (Diglyme) neben anderen Polyphosphiden in Lösung erhalten [2]. Inzwischen konnten nach der gleichen Reaktion auch Lösungen in Tetrahydrofuran, jedoch nur unter Zusatz des Polyethers [18]Krone-6, hergestellt werden [3]. Durch die Anwesenheit des Coronanden wird die Bildungstendenz von NaP_5 in THF signifikant erhöht und gleichzeitig die kristalline Abscheidung der anderen Polyphosphide begünstigt, so daß eine reine NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung erhältlich ist. Im Unterschied dazu kann das entsprechende Lithiumsalz durch Reaktion von weißem Phosphor mit Lithiumdihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran ohne Zusatz von Kronenether als reine LiP_5 /THF-Lösung gewonnen werden [2].

Das P_5^{\ominus} -Ion weist ein dem Cyclopentadienid-Ion ($\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$) analoges mesomeriestabilisiertes Ringsystem auf und konnte bislang nur in verdünnten Lösungen (10^{-2} bis 10^{-3} M) erhalten werden.



Wir berichten im folgenden über eine neue Darstellungsvariante von NaP_5 im Reaktionsmedium Tetrahydrofuran auf Basis der Spaltung von weißem

Phosphor mit Natriumdihydrogenphosphid. Aufgrund der Erfahrungen beim Lithiumsalz bestand die Möglichkeit, auf diesem Wege eventuell kronenetherfreie NaP_5 /THF-Lösungen gewinnen zu können. Als sich dies dann im Experiment nicht realisieren ließ, wurde die gleiche Reaktion auch in Gegenwart des Polyethers [18]Krone-6 untersucht.

Präparative Ergebnisse

Bei der Zugabe von weißem Phosphor zu einer Natriumdihydrogenphosphid-Lösung in Tetrahydrofuran im Verhältnis $\text{P}:\text{NaPH}_2 = 5:1$ bis $5.6:1$ werden in der Siedehitze ein rötlich-brauner Niederschlag und eine dunkelrote Lösung gebildet. Der Feststoff, der nach Isolierung gelbbraun und in Dimethylformamid löslich ist, besteht nach ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen hauptsächlich aus Dinatrium-hydrogenheptaphosphid, Na_2HP_7 [4–6], neben ca. 0,02 P-% Natriumpentaphosphacyclopentadienid sowie etwas Trinatrium-henicosaphosphid, Na_3P_{21} [7], und Dinatrium-hexadecaphosphid, Na_2P_{16} [8]. In den roten Lösungen liegen Na_2P_{16} und Na_3P_{21} neben wenig Na_3P_{19} [9] vor. Nach diesen Befunden ist Natriumpentaphosphacyclopentadienid im Unterschied zu LiP_5 in Tetrahydrofuran unlöslich und als Festsubstanz beständig, was auf einen vergleichsweise stärker ionogenen Charakter hinweist. Somit sind kronenetherfreie NaP_5 /THF-Lösungen prinzipiell nicht herstellbar. Da andererseits die Isolierung von NaP_5 aus dem festen Polyphosphid-Gemisch kaum zu realisieren sein dürfte, bot sich nach den vorliegenden Erfahrungen an, die Umsetzung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

von weißem Phosphor mit Natriumdihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit des Coronanden [18]Krone-6 vorzunehmen.

Tatsächlich ist bei Zusatz von Kronenether bereits visuell ein anderer Reaktionsablauf feststellbar (Einzelheiten siehe „Experimentelles“). Unter sonst gleichen Bedingungen werden ein roter, in Dimethylformamid löslicher Feststoff und eine goldorangefarbene Lösung gebildet. Während der unlösliche Anteil aus Na_2P_{16} , Na_3P_{21} , Na_3P_{19} und noch nicht identifizierten Polyphosphiden besteht, liegt in der Lösung – nach Abtrennung eines bei -20°C entstehenden Feststoffs (Na_2P_{16} und Reste von P-reicheren Phosphiden) – ausschließlich Natriumpentaphosphacyclopentadienid vor. Somit bietet sich die Möglichkeit, auch durch Spaltung von weißem Phosphor mit Natriumdihydrogenphosphid bei geeigneter Reaktionsführung eine reine NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung zu erhalten. Über die Eigenschaften derartiger NaP_5 -Lösungen ist bereits vor kurzem an anderer Stelle berichtet worden [3].

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH aufgenommen.

Reaktion von P_4 mit NaPH_2 in Tetrahydrofuran

In einem 250-ml-Kolben mit Seitenhahn, Anschützaufsatz, Rückflußkühler und Durchstichkappenaufsatz wird zu 41,5 ml einer 0,2 M Lösung von Natriumdihydrogenphosphid [10] in Tetrahydrofuran (8,30 mmol) in der Siedehitze unter starkem Rühren innerhalb von 2 h eine heiße Lösung von 1,440 g (46,49 mg-atom) weißem Phosphor in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Zu Beginn der Zugabe fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der sich im

Verlauf der Reaktion nicht mehr löst. Beim weiteren Zutropfen der Phosphorlösung färbt sich das Reaktionsgemisch von orange über rot nach rotbraun. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 1,5 h in der Siedehitze nachgerührt und anschließend bei R.T. das bei der Reaktion gebildete PH_3 mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben und abgefackelt. Man filtriert den Feststoff bei -78°C ab, wäscht dreimal mit je 10 ml Tetrahydrofuran aus und löst zur ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung in Dimethylformamid. Das eingeeengte Filtrat wird gleichfalls ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Feststoff und Reaktionslösung haben die auf S. 381 angegebenen Zusammensetzungen.

Reaktion von P_4 mit NaPH_2 in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von [18]Krone-6

Zu 69 ml einer 0,1 M Lösung von Natriumdihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran (6,9 mmol) und 1,823 g (6,9 mmol) [18]Krone-6 wird in der Siedehitze unter starkem Rühren innerhalb von 2 h eine heiße Lösung von 1,197 g (38,64 mg-atom) weißem Phosphor in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Gleich zu Beginn der Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch rot, und an der Eintropfstelle fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der aber rasch wieder in Lösung geht. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht unter allmählicher Farbvertiefung ein bleibender roter Niederschlag. Man rührt noch 1,5 h in der Siedehitze nach, entfernt dann bei R.T. das gebildete PH_3 und filtriert die Reaktionslösung von den schwerlöslichen P-reicheren Polyphosphiden ab. Einengen auf die Hälfte des Ausgangsvolumens im Ölpumpenvakuum und gegebenenfalls Abtrennung eines nach Kühlung auf -20°C (ca. 24 h) ausgefallenen Feststoffs (Reste P-reicherer Phosphide) ergeben eine reine, ca. 10^{-2} M NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ausschließlich ein Singulett bei $\delta = +468,8$ aufweist. Der rote Reaktionsniederschlag hat die weiter oben angegebene Zusammensetzung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 193. Mitt.: M. Baudler, L. de Riese-Meyer und Ch. Wiaterek, Z. Naturforsch. **44b**, 375 (1989).
- [2] M. Baudler, D. Düster und D. Ouzounis, Z. Anorg. Allg. Chem. **544**, 87 (1987).
- [3] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestan, B. Meinigke, H. Budzikiewicz und H. Münster, Angew. Chem. **100**, 288 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 280 (1988).
- [4] M. Baudler und D. Düster, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).

- [6] M. Baudler, R. Heumüller und K. Langerbeins, Z. Anorg. Allg. Chem. **514**, 7 (1984).
- [7] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins und J. Germeshausen, Angew. Chem. **96**, 309 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 317 (1984).
- [8] M. Baudler und D. Düster, Z. Naturforsch. **42b**, 335 (1987).
- [9] M. Baudler, D. Düster und J. Germeshausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **534**, 19 (1986).
- [10] A. J. Leffler und E. G. Teach, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2710 (1960).