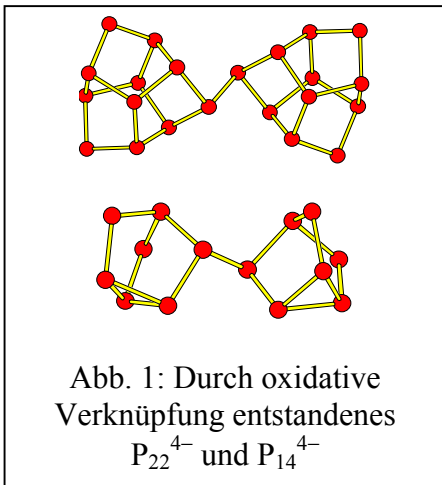
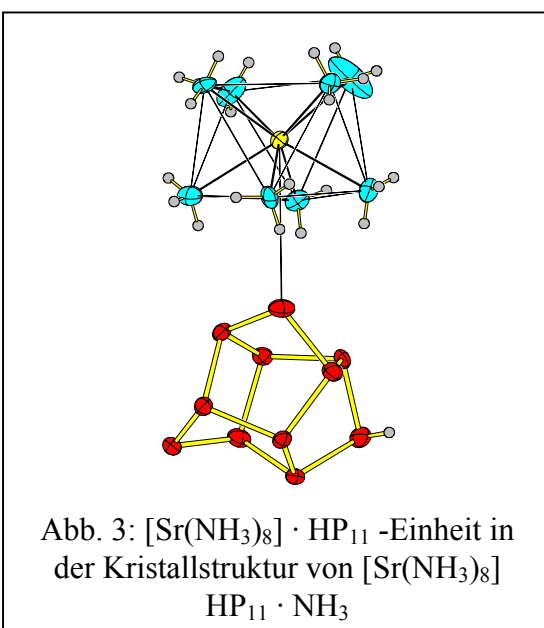
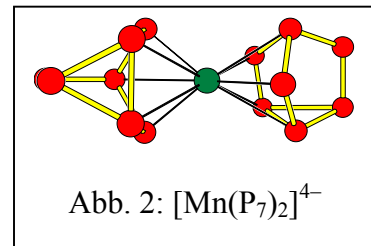


## Polyphosphide und Hydrogenpolyphosphide



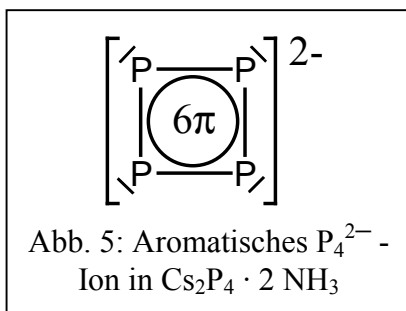
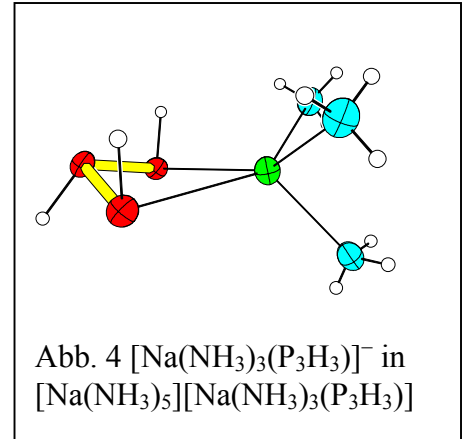
Die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor im Periodensystem drückt sich unter anderem in einer Fülle von Polyphosphorverbindungen aus, die in ihrer Vielfalt und Komplexität den Kohlenwasserstoffen um nichts nachstehen. Systematisierende Pionierarbeiten wurden auf diesem Gebiet vor allem von *M.*

*Baudler* mit der Erforschung organosubstituierter Polyphosphane und von *H.-G. von Schnering* mit der Beschreibung von Polyphosphid-anionen in binären Festkörpern geleistet. Unsere Gruppe bemüht sich um chemische Transformationen von Polyphosphiden in flüssigem Ammoniak. In der Vergangenheit lag das Schwergewicht unserer Arbeiten auf den aus dem Festkörper kongruent herauslösbaren Polyanionen  $P_7^{3-}$  und  $P_{11}^{3-}$ , die oxidativ zu  $P_{14}^{4-}$  und  $P_{22}^{4-}$  (Abb. 1) gekoppelt werden, in homoleptische Übergangsmetall-Komplexanionen

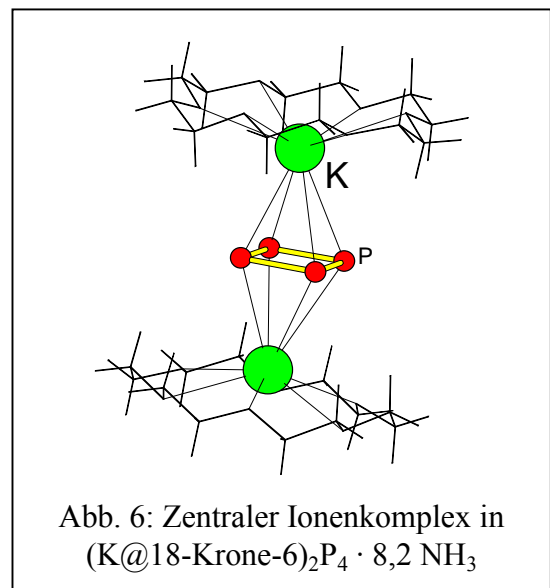


überführt (Abb. 2) oder durch schonende Protonierung zu Hydrogenpolyphosphiden wie  $HP_{11}^{2-}$  (Abb. 3),  $H_2P_7^-$  oder  $HP_7^{2-}$  umgewandelt werden konnten. Die Hydrogenpolyphosphide stellen ein Bindeglied zwischen der Polyphosphan- und Polyphosphidchemie dar, sie zeichnen sich durch eine unerwartet hohe Reaktivität aus und konnten durch uns erstmals in

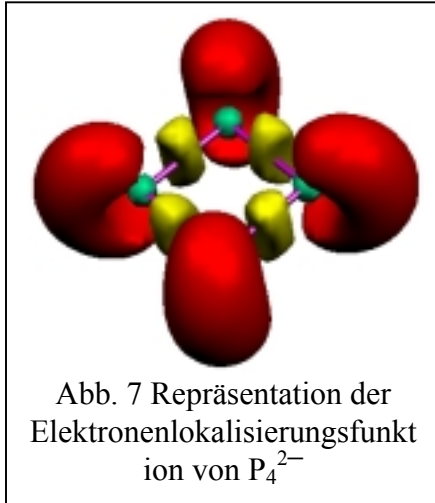
Reinsubstanz erschlossen werden. Ein weiterer Zugang zu neuen Hydrogenpolyphosphiden ist die direkte Reduktion von farblosem Phosphor mit überschüssigem Alkalimetall in flüssigem Ammoniak, hier resultierten Anionen wie  $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$  in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5][\text{Na}(\text{NH}_3)_3(\text{P}_3\text{H}_3)]$  (Abb. 4) oder  $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$  in  $\text{K}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot 2 \text{NH}_3$ .



Neuere und laufende Arbeiten konzentrieren sich auf die Reaktionen von Diphosphan  $\text{P}_2\text{H}_4$  und den Tetraalkalimethylhexaphosphiden  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{P}_6$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) in flüssigem Ammoniak. Das nur mühsam synthetisierbare, licht-, luft- und temperaturempfindliche Diphosphan ist eine ausgezeichnete Quelle für Polyphosphoranionen, mit seiner Hilfe gelang die erstmalige Darstellung des aromatischen  $\text{P}_4^{2-}$  -Ions in der Verbindung  $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  (Abb. 5). Eine komplementäre Syntheseroute zu diesem Anion ist die Reaktion der erwähnten Hexaphosphide in flüssigem Ammoniak; diese Phasen enthalten das planare, isometrische  $\text{P}_6^{4-}$  -Anion mit Mehrfachbindungsanteilen, welches im Gegensatz zu den oben erwähnten Polyphosphidanionen nicht kongruent in Lösung geht, sondern sich in flüssigem Ammoniak zu einer Vielzahl, durch NMR-Spektroskopie nachweisbaren Anionen wie  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{P}_7^{3-}$ ,  $\text{P}_{11}^{3-}$ ,  $\text{P}_5^-$  und eben auch  $\text{P}_4^{2-}$  zersetzt. Mit Hilfe von



Kronenethern lassen sich die molekularen Ionenkomplexe  $(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})_2\text{P}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $(\text{K}@18\text{-Krone-6})_2\text{P}_4 \cdot 8,2 \text{NH}_3$  (Abb. 6) isolieren, so daß nun drei verschiedene



Verbindungen mit ionischem  $\text{P}_4^{2-}$  bekannt sind. Da sich die Phosphor-Phosphor-Bindungen in diesem Teilchen von Einfachbindungen nicht unterscheiden, der aromatische Charakter aber durch den Tieffeldshift im  $^{31}\text{P}$ -NMR belegt ist, haben wir Studien zur elektronischen Struktur mit quantenchemischen Rechnungen und der Elektronenlokalisierungsfunktion (Abb. 7)

begonnen. Es läßt sich anhand der Varianz der Bassinpopulationen der ELF zeigen, daß in  $\text{P}_4^{2-}$  und in verwandten Ionen wie  $\text{P}_5^-$  oder  $\text{S}_4^{2+}$  die Delokalisation der Elektronen nicht über die Bindungen, sondern zwischen den einsamen Elektronenpaaren stattfindet. Wir haben für diesen Befund den Terminus „lone pair aromaticity“ vorgeschlagen.