

- [152] S. Macura, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 41 (1980) 95.
 [153] S. L. Gordon, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7094.
 [154] G. Wagner, K. Wüthrich, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 675.
 [155] N. R. Krishna, D. G. Agresti, J. D. Glickson, R. Walter, *Biophys. J.* 24 (1978) 791.
 [156] C. Grathwohl, K. Wüthrich in [15a], S. 249.
 [157] C. M. Deber, E. T. Fossell, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4015.
 [158] D. H. Rich, R. D. Jasensky, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1112.
 [159] J. R. Lyerla, G. C. Levy in [37a], Vol. I, 1974, S. 79.
 [160] H. Kessler, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull in [31a], S. 335.
 [161] C. K. Woodward, B. D. Hilton, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 8 (1979) 99.
 [162] E. M. Krauss, D. Cowburn, *Biochemistry* 20 (1981) 671.
 [163] J. B. Lambert, R. J. Nienhuis, J. W. Keepers, *Angew. Chem.* 93 (1981) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 487.
 [164] J. D. Glickson, R. Rowan, T. P. Pitzner, J. Dadok, A. A. Bothner-By, R. Walter, *Biochemistry* 15 (1976) 1111.
 [165] N. R. Krishna, D. H. Huang, J. D. Glickson, R. Rowan, R. Walter, *Biophys. J.* 26 (1979) 345.
 [166] N. R. Krishna, G. Goldstein, J. D. Glickson, *Biopolymers* 19 (1980) 2003.
 [167] J. D. Cutnell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 362.
 [168] M. Molter, Dissertation, Universität Frankfurt 1976.
 [169] C. Ramakrishnan, K. P. Sarathy, *Int. J. Pept. Protein Res.* 1 (1969) 63.
 [170] G. Manjula, C. Ramakrishnan, *Int. J. Pept. Protein Res.* 13 (1979) 353.
 [171] C. Ramakrishnan, B. N. N. Rao, *Int. J. Pept. Protein Res.* 14 (1980).
 [172] J. P. Merald, R. Schwizer, A. Tun-Kyi, K. Wüthrich, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1962.
 [173] D. Demel, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2801.
 [174] H. Kessler, Y. A. Bara, A. Friedrich, W. Hehlein, P. Kondor, M. Molter in [44a], S. 343.
 [175] L. G. Pease, C. Watson in [44a], S. 346.
 [176] L. G. Pease, C. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1279.
 [177] P. Kondor, H. Kessler in [18a], S. 181.
 [178] L. G. Pease in [18a], S. 197.
 [179] D. W. Urry, T. L. Trapani, H. Sugano, K. U. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2080.
 [180] A. B. Mauger, O. A. Stuart, R. J. Hight, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 174.
 [181] H. Kessler, H. Kogler, unveröffentlicht.
 [182] P. Y. Chou, G. D. Fasman, *Biochemistry* 13 (1974) 222.
 [183] P. Y. Chou, A. J. Adler, G. D. Fasman, *J. Mol. Biol.* 96 (1975) 29.
 [184] P. Brazeau, W. Vale, R. Burgus, N. Ling, M. Butcher, J. Rivier, R. Guillemin, *Science* 179 (1973) 77.
 [185] J. E. Gerick, M. Lorenzi in W. F. Ganong, L. Martini: *Frontiers in Neuroendocrinology*, Raven Press, New York 1978, Vol. 5, S. 265.
 [186] S. Efendic, P. E. Lins, K. Uvnäs-Wallensten, *Ann. Clin. Res.* 10 (1978) 151.
 [187] M. Brown, J. Rivier, W. Vale, *Science* 196 (1977) 1467.
 [188] V. M. Garsky, J. Bicksler, R. L. Fenichel, E. L. Lien in [44a], S. 547.
 [189] B. H. Hirst, B. Shaw, C. A. Meyers, D. H. Coy, *Regulatory Peptides* 1 (1980) 97.
 [190] D. F. Veber, R. M. Freidinger, D. Schwenk Perlow, W. J. Paleveda, Jr., F. W. Holly, R. G. Strachan, R. F. Nutt, B. H. Arison, C. Homnick, W. C. Randall, M. S. Glitzer, R. Saperstein, R. Hirschmann, *Nature* 292 (1981) 55.
 [191] R. M. Freidinger, D. F. Veber, US-Pat. 4 235 886.
 [192] H. Kessler, G. Hölzemann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 124.
 [193] a) I. MacIntyre, M. Szelke: *Molecular Endocrinology*, Elsevier-North-Holland; b) D. Hudson, I. MacIntyre, R. Sharpe, M. Szelke, G. Fink, G. W. Kenner in [193a], Vol. I, 1977, S. 269.
 [194] D. Hudson, G. W. Kenner, R. Sharpe, M. Szelke, *Int. J. Pept. Protein Res.* 14 (1979) 177.
 [195] D. Hudson, R. Sharpe, M. Szelke, *Int. J. Pept. Protein Res.* 15 (1980) 122.
 [196] D. Hudson, R. Sharpe, P. Tien, A. Hallett, M. Szelke in [193a], Vol. 2, 1979, S. 67.
 [197] E. Munekata, H. Ishiyama, F. Higa, T. Ohtaki, K. Izumi in H. Yonehara: *Peptide Chemistry*, Protein Research Foundation, Osaka 1980, S. 209.
 [198] J. Di Maio, P. W. Schiller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 7162.
 [199] P. Schiller, B. Eggimann, J. Di Maio, C. Lemieux, T. Nguyen, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 101 (1981) 337.
 [200] P. Schiller, B. Eggimann, C. Lemieux, T. Nguyen, *Proceedings of the International Narcotic Research Conference*, Kyoto, 26.-30. Juli 1981, im Druck.

Ketten- und ringförmige Phosphorverbindungen – Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie**

Von Marianne Baudler*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit einem Gerüst aus Phosphor-Ketten oder -Ringen waren bis vor etwa 15 Jahren „Exoten“ auf dem Gebiet der Nichtmetallchemie. Neben Molekülen mit zwei aneinander gebundenen P-Atomen und sporadisch entdeckten monocyclischen Phosphorskeletten kannte man lediglich Feststoffe undefinierter Zusammensetzung und Struktur. Seither hat sich der Kenntnisstand erstaunlich gewandelt: Zwischen PH₃ und seinen Derivaten einerseits und den hochmolekularen Modifikationen des elementaren Phosphors andererseits wurde eine unerwartete Vielfalt wohldefinierter und -strukturierter Verbindungen gefunden, die vielfache Bezüge zur Kohlenstoffchemie aufweisen. Daß aber auch bei „kleinen“ phosphorhaltigen Molekülen noch Überraschungen möglich sind, bestätigt das ebenfalls neu erschlossene Teilgebiet der Phosphor-Dreiringverbindungen.

1. Einleitung

Verbindungen mit einem Gerüst aus dreibindigen Phosphoratomen sind im allgemeinen ziemlich reaktiv: Sie kön-

nen am freien Elektronenpaar der P-Atome leicht oxidativ angegriffen werden und disproportionieren wie andere Nichtmetallverbindungen mit homonuclearen Element-Element-Bindungen. Deshalb blieben die Beispiele lange auf wenige beschränkt^[1], sieht man von den schon frühzeitig untersuchten Tetraorgano-diphosphanen R₂P—PR₂ ab. Fortschritte der präparativen Arbeitstechnik^[2] und der spektroskopischen Charakterisierung reaktiver Spezies haben in den letzten 10 Jahren zu einer beträchtlichen Erwei-

[*] Prof. Dr. M. Baudler

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

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 118. Mitteilung. – 117. Mitteilung:
M. Baudler, Y. Aktalay, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

terung unserer Kenntnisse über ketten- und ringförmige Phosphorverbindungen geführt. Dabei sind bemerkenswerte Analogien zur Kohlenstoffchemie erkennbar geworden:

Existenz von Konstitutions- und Konfigurationsisomeren; Valenztautomerie bei Phosphorverbindungen; stabile Dreiringverbindungen des Phosphors; Existenz von Phosphorverbindungen mit anellierten Ringsystemen.

Im vorliegenden Fortschrittsbericht wird die verwandtschaftliche Beziehung zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie im Zuge der Betrachtung einer Reihe von Verbindungsklassen mit P_n -Gerüsten in vielfacher Hinsicht demonstriert.

2. Phosphorhydride (Phosphane)

Alle Verbindungen mit einem Gerüst aus dreibindigen Phosphoratomen sind als Derivate der entsprechenden Phosphorhydride (Phosphane) zu betrachten. Seit 1965 haben wir eine unerwartete Mannigfaltigkeit von binären Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen, zusätzlich zu den schon lange bekannten Hydriden PH_3 und P_2H_4 , in den flüchtigen Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid oder in den Thermolyseprodukten von Diphosphan auffinden können^[3]. Der gegenwärtige Stand ist aus Tabelle 1 zu entnehmen.

P_nH_n und von $n=7$ an polycyclische Phosphane P_nH_{n-2m} ($m=1-7$) deutlich bevorzugt.

Rein isoliert werden konnten bisher Triphosphan(5)^[4], Pentaphosphan(5)^[5] und Heptaphosphan(3)^[6]; die übrigen Phosphane wurden nur als zum Teil stark angereicherte Gemische erhalten und untersucht. Aufgrund sehr ähnlicher Eigenschaften, vor allem aber der ausgeprägten Tendenz zur Disproportionierung ist die Trennung dieser Verbindungen extrem schwierig.

Die Summenformel der einzelnen Phosphane ergibt sich zweifelsfrei aus ihren Massenspektren. Um bei der Untersuchung eine Disproportionierung weitgehend auszuschließen, wurden die Substanzproben bei variabler Verdampfungstemperatur (-196 bis +50 °C) unter Benutzung eines speziellen Einlaßsystems^[7,8] direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers gebracht. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß (10–12 eV) oder durch Feldionisation. Die Identifizierung der wasserstoffärmeren Phosphane gelang anhand der Abhängigkeit der Feldionisations-Spektren von der Verdampfungstemperatur der Proben und der unterschiedlichen Mengenverhältnisse der Spezies in verschiedenen Fraktionen. Die so getroffene Zuordnung wurde bei Elektronenstoßanregung durch die konstanten Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Signale zu denjenigen anderer Molekülionen bei Verminderung der Ionisierungsspannung von 70 eV bis zum Auftaktpotential voll bestätigt. Daß die phosphorreicheren Verbindungen nicht erst im Massenspektrometer thermisch

Tabelle 1. Phosphorhydride (Phosphane) mit mehr als zwei P-Atomen im Molekül.

| Phosphane | P_nH_{n+2} | P_nH_n | P_nH_{n-2} | P_nH_{n-4} | P_nH_{n-6} | P_nH_{n-8} | P_nH_{n-10} | P_nH_{n-12} | P_nH_{n-14} |
|--------------------|--------------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Triphosphane | P_3H_5 | P_3H_3 | | | | | | | |
| Tetraphosphane | P_4H_6 | P_4H_4 | P_4H_2 | | | | | | |
| Pentaphosphane | P_5H_7 | P_5H_5 | P_5H_3 | P_5H | | | | | |
| Hexaphosphane | P_6H_8 | P_6H_6 | P_6H_4 | P_6H_2 | | | | | |
| Heptaphosphane | P_7H_9 | P_7H_7 | P_7H_5 | P_7H_3 | P_7H | | | | |
| Octaphosphane | P_8H_{10} | P_8H_8 | P_8H_6 | P_8H_4 | P_8H_2 | | | | |
| Nonaphosphane | P_9H_{11} | P_9H_9 | P_9H_7 | P_9H_5 | P_9H_3 | | | | |
| Decaphosphane | | $P_{10}H_{10}$ | $P_{10}H_8$ | $P_{10}H_6$ | $P_{10}H_4$ | $P_{10}H_2$ | | | |
| Undecaphosphane | | | $P_{11}H_9$ | $P_{11}H_7$ | $P_{11}H_5$ | $P_{11}H_3$ | | | |
| Dodecaphosphane | | | $P_{12}H_{10}$ | | $P_{12}H_6$ | $P_{12}H_4$ | $P_{12}H_2$ | | |
| Tridecaphosphane | | | | | | $P_{13}H_5$ | | | |
| Tetradecaphosphane | | | | | | $P_{14}H_6$ | $P_{14}H_4$ | $P_{14}H_2$ | |
| Pentadecaphosphane | | | | | | | $P_{15}H_5$ | | |
| Hexadecaphosphane | | | | | | | $P_{16}H_6$ | $P_{16}H_4$ | $P_{16}H_2$ |
| Heptadecaphosphane | | | | | | | | $P_{17}H_5$ | |
| Octadecaphosphane | | | | | | | | $P_{18}H_6$ | $P_{18}H_4$ |

Die einzelnen Verbindungen werden in Analogie zu den Boranen durch die Zahl ihrer Phosphor- und Wasserstoffatome gekennzeichnet, z. B. Triphosphan(5) für P_3H_5 , Triphosphan(3) für P_3H_3 .

Die Phosphane gehören verschiedenen homologen Reihen der Zusammensetzungen P_nH_{n+2} , P_nH_n , P_nH_{n-2} ... bis P_nH_{n-14} an. Die erste Reihe enthält die offenkettigen Phosphane, die zweite die monocyclischen Verbindungen (bei mehr als fünf P-Atomen wahrscheinlich auch Monocyclen mit Seitenketten), während die anderen Reihen die wasserstoffärmeren Phosphorhydride mit anellierten Ringsystemen enthalten. Wie aus der Zusammenstellung (Tabelle 1) ersichtlich, nimmt mit steigendem Phosphorgehalt der Moleküle die Tendenz zur Bildung kettenförmiger Phosphane P_nH_{n+2} zugunsten der Ringbildung stark ab. Von $n=5$ an sind zunächst monocyclische Phosphane

oder durch Elektronenstoß gebildet werden, ist auch aus dem gelegentlich vollständigen Fehlen der phosphorarmen Disproportionierungsprodukte wie PH_3 , P_2H_4 , P_3H_3 und P_3H_5 zu schließen. Bei Einhaltung der angegebenen Meßbedingungen werden die Ergebnisse durch eine gleichzeitige Disproportionierung der Phosphane im Massenspektrometer offensichtlich kaum beeinflußt. Bei Erhöhung der Probentemperatur auf über 100 °C oder Steigerung der Ionisierungsspannung auf mehr als 15 eV treten hingegen Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen in den Vordergrund.

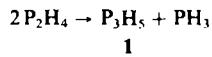
Triphosphan(5), Tetraphosphan(6), Pentaphosphan(7) und Pentaphosphan(5) wurden darüber hinaus durch vollständige Analyse ihrer Phosphor-Kernresonanzspektren charakterisiert (siehe Abschnitte 2.1 bis 2.4). Dieses Verfahren hat gegenüber der Massenspektrometrie den Vor-

teil, daß die Untersuchung der Phosphanproben auch unterhalb Raumtemperatur und gegebenenfalls in Lösung möglich ist, so daß Disproportionierungsreaktionen mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Bei den Verbindungen mit hohem Phosphor- und niedrigem Wasserstoffgehalt wird die Anwendbarkeit der Kernresonanzspektroskopie jedoch oftmals durch zu geringe Löslichkeiten begrenzt^[9]. Die Übereinstimmung der massenspektrometrisch und kernresonanzspektroskopisch ermittelten Zusammensetzungen von Phosphangemischen ist in der Regel befriedigend.

Die höheren Phosphane mit mehr als zwei P-Atomen im Molekül sind im allgemeinen relativ flüchtige Verbindungen. Ihre Selbstentzündlichkeit an Luft nimmt mit steigendem Phosphorgehalt allmählich ab. Im Gegensatz zu manchen Literatur- und Lehrbuchangaben sind Diphosphan und seine höheren Homologen nicht explosiv, sondern brennen mit Luftsauerstoff unter Entwicklung eines weißen Rauches von Phosphorpentoxid ruhig ab. Explosionen mit Phosphanen können aber aus zwei Gründen eintreten: Das Produktgemisch enthält gleichzeitig Wasserstoff, wie es bei der hydrolytischen Zersetzung von Metallphosphiden vorkommen kann; bei Sauerstoffzutritt entsteht dann ein Knallgasgemisch, das durch das spontan entflammbare Phosphan gezündet wird. Zum anderen wird bei der Disproportionierung von Phosphanen als eines der Endprodukte PH_3 vom $K_p = -88^\circ\text{C}$ gebildet; abgeschlossene Glasgefäße mit Phosphanproben können daher – auch bei Kühlung mit Trockeneis – infolge des zunehmenden PH_3 -Drucks plötzlich explosionsartig zerstört werden. Die Disproportionierung, die schon oberhalb von -30°C in merklichem Maße stattfindet und durch Wärme und Licht stark beschleunigt wird, führt aber auch zu phosphorreichen, festen, gelben Zersetzungprodukten. Lösungsmittel für Phosphane der Reihen P_nH_{n+2} und P_nH_n ab $n=3$ sind Diphosphan und geschmolzener weißer Phosphor sowie Cyclooctatetraen und die Kohlenwasserstoff-Gemische 1-Methylnaphthalin/Phenanthren und Toluol/Phenanthren^[7,8]. Während in weißem Phosphor und in den Arenen eine deutliche Stabilisierung der phosphorreicher Hydride beobachtet wird, sind die Lösungen in Diphosphan extrem instabil und neigen zu spontaner Zersetzung. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kommt es teilweise zu heftigen Reaktionen.

2.1. Triphosphan(5)

Der erste Hinweis auf die Existenz von Triphosphan(5) 1 ergab sich aus einer zu großen Linienzahl im Raman-Spektrum von Diphosphan^[10]. Die Intensitätszunahme dieser Trabantenlinien beim Belichten oder Erwärmten unter gleichzeitiger PH_3 -Entwicklung ließ auf eine Disproportionierung des Diphosphans unter Bildung von 1 schließen.

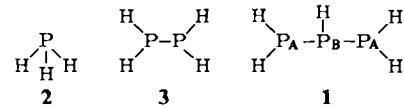


Die massenspektrometrische Identifizierung gelang Royen et al. 1964, als sie kleine Mengen Mg_3P_2 sowie Ca_3P_2 im Gemisch mit entsprechenden Arseniden, Nitriden oder Germaniden direkt am Massenspektrometer mit verdünnt-

ter Salzsäure zersetzen^[11]. Kurz danach konnten an 1 stark angereicherte Fraktionen bei der Trennung der Reaktionsprodukte von handelsüblichem Calciumphosphid^[12] mit reinem Wasser präparativ gewonnen werden^[3a,b]. Etwa gleichzeitig wies auch Fehlner^[13] die Bildung von 1 bei der thermolytischen und der photolytischen Zersetzung von Diphosphan massenspektrometrisch nach. 1968 beschrieb er ein Verfahren zur Gasphasen-Photolyse von Diphosphan in einer Kreislaufapparatur, mit dem in 100 min etwa 10 mg 1 von 95proz. Reinheit erhalten wurden^[14,15]. Die Kettenstruktur von 1 wurde 1972 durch Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bestätigt^[16].

In den letzten Jahren konnten wir ein reproduzierbares Verfahren zur Gewinnung von nahezu reinem 1 in Millilitermengen durch Thermolyse von flüssigem Diphosphan bei Normaldruck und anschließende Fraktionierung der Produkte entwickeln^[4]. So werden aus 81 mL^[17] Reinst- P_2H_4 in 25 h bei $+35^\circ\text{C}$ zunächst 63 mL klares, gelbes Thermolyseprodukt mit einem Gehalt an 1 von etwa 20 Prozent des Gesamtphosphors im Reaktionsgemisch (P-%) erzeugt. In diesem Stadium wird die Thermolyse beendet, um eine Weiterreaktion von 1 und die Bildung fester Phosphorhydride, die autokatalytische Zersetzung initiieren, zu vermeiden. Die Isolierung von 1 erfolgt durch Gleichstromdestillation im Gemisch mit P_2H_4 (Druck 10^{-4} Torr, Badtemperatur -40 bis $+90^\circ\text{C}$) und fraktionierende Kondensation. Bei -40°C kondensieren 9.1 mL hochangereichertes 1 (86.9 P-%), das nur noch wenig P_2H_4 und P_4H_6 enthält, bei -196°C kondensieren 45 mL P_2H_4 . Durch nochmalige Destillation wird 1 in 96proz. Reinheit erhalten. Der Schwierigkeitsgrad dieses Verfahrens ist mit dem der Diphosphan-Herstellung^[18] vergleichbar.

1 ist eine farblose Flüssigkeit, die unter Luft- und Lichtausschluß bei -80°C tagelang beständig bleibt. Bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht tritt rasch Gelbfärbung ein und später Zersetzung zu gelben Feststoffen.



Das Triphosphan 1 kann als Derivat von Monophosphan 2 und Diphosphan 3 betrachtet werden, mit deren formaler Substitution eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor einhergeht, wie den ^{31}P -NMR-Parametern^[4] zu entnehmen ist (vgl. Tabelle 2): Die δ -Tieffeldverschiebung in der Reihe 2 – 3 – 1 und die Zunahme des Betrages der negativen Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{PP})$ beim Übergang von 3 zu 1 sind nach vorliegenden Erfahrungen^[20] auf eine Hybridisierungsänderung – zunehmender

Tabelle 2. ^{31}P -NMR-Parameter von P_3H_5 (1), P_2H_4 (3) und PH_3 (2), lösungsmittelfrei, 1 und 3 bei 213 K, 2 bei 183 K [a].

| Phosphan | δ | $^1\text{J}(\text{PP})$ | Lit. |
|----------|--------------------------------|-------------------------|---------------|
| 1 | $\text{P}_A:$ $\text{P}_B:$ | -156.7 -173.2 | -146.6 [4] |
| 3 | | -205.0 | -108.2 [b] |
| 2 | | -235.1 | [16] |

[a] δ -Werte mit negativem Vorzeichen für Hochfeldverschiebung; Kopplungskonstanten in Hz. [b] Ermittelt aus dem ^1H -unentkoppelten Raumtemperatur-Spektrum [19].

s-Charakter der Bindungssorbitale des Phosphors – zurückzuführen. Die relative Hochfeldlage des P_B-Signals von **1** ist ein Indiz für erhöhte PH-Acidität.

Tabelle 3. Raman-Spektrum von P₃H₅ (**1**), lösungsmittelfrei, 193 K. Frequenzen, relative Intensitäten (0 bis 100) mit Polarisationsfilter (parallel zum E-Vektor des Laserlichtes), Depolarisationsgrad $\rho_{p\perp}$, Polarisationszustand und Zuordnung der Banden.

| Frequenz [cm ⁻¹] | Int. | Depolarisationsgrad Polarisationszustand | Zuordnung |
|------------------------------|------|---|-----------------------|
| 158 | 15 | 0.42 (p) | $\delta(\text{PPP})$ |
| 414 | 63 | 0.08 (p) | $\nu_s(\text{PP})$ |
| 457 | 14 | 0.68 (dp) | $\nu_{as}(\text{PP})$ |
| 610 | 1 | 0.00 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 655 | 1 | 0.00 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 717 | 4 | 0.11 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 747 | 1 | 0.00 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 835 | 2 | 0.00 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 883 | 2 | 0.34 (p) | $\delta(\text{HPP})$ |
| 1062 | 5 | 0.44 (p) | $\delta(\text{HPH})$ |
| 2267 | 100 | 0.19 (p) | $\nu(\text{PH})$ |

Die Winkelauflaufweitung am zentralen Phosphoratom wird durch das Raman-Spektrum von **1**^[4] bestätigt (vgl. Tabelle 3). Bei der näherungsweisen Behandlung des Moleküls als Dreimassenmodell der Punktgruppe C_{2v}^[21] resultiert der PPP-Valenzwinkel 104.5° (≠ HPH in **2**: 93.8°^[22], ≠ HPP in **3**: 95.2°^[23]). Die Valenzkraftkonstante der P—P-Bindung beträgt 1.77 mdyn/Å, die Deformationskonstante des PPP-Valenzwinkels 0.15 mdyn/Å.

2.2. Tetraphosphan(**6**)

Thermische Reaktionen von flüssigem Diphosphan und Triphosphan(**5**) führen zu Phosphangemischen mit einem wechselnden Anteil von Tetraphosphan(**6**) **4**^[3, 7, 8]. Die Thermolyseprodukte bestehen anfänglich in beiden Fällen nur aus kettenförmigen Phosphorhydriden, die bei Fortsetzung der Thermolyse zum Teil unter Bildung von Pentaphosphan(**5**) weiterreagieren. Die Bildung des Cyclopentaphosphans ist offensichtlich thermodynamisch begünstigt und wird außerdem autokatalytisch beschleunigt. Phosphangemische mit einem Gehalt an **4** von 35–40 P-% neben **1** (etwa 55 P-%), **3** (5–10 P-%) und **5** (<5 P-%) werden aus Diphosphan-Thermolyseprodukten (siehe Abschnitt 2.1) durch Abtrennung von **2** und **3** bei –40 °C im Hochvakuum erhalten^[8]. Aus 100 mL **3** können auf diese Weise etwa 15 mL eines stark tetraphosphanhaltigen Feststoff-freien, gelben Phosphangemisches mittlerer Viskosität gewonnen werden. Eine weitere Anreicherung von **4** durch Abdestillieren von **1** ist nicht möglich, weil dabei weitere Disproportionierung unter Bildung von **5** stattfindet. Der höchste Gehalt an **4** von 48 P-% wurde durch Thermolyse von reinem **1** bei +10 °C im Hochvakuum erreicht^[7].

Beginnend mit Tetraphosphan(**6**) wird das Strukturproblem der kettenförmigen Phosphane durch Isomerie zunehmend komplizierter. **4** sollte bei Vorliegen einer unverzweigten Phosphorkette im ³¹P[¹H]-NMR-Spektrum durch ein AA'BB'-System für die zwei unterschiedlichen Arten von P-Atomen charakterisiert sein. Das experimentelle Spektrum ist jedoch wesentlich linienreicher (Fig. 1). Dies hat nach dem Ergebnis der Spektrenanalyse^[24] zwei Grün-

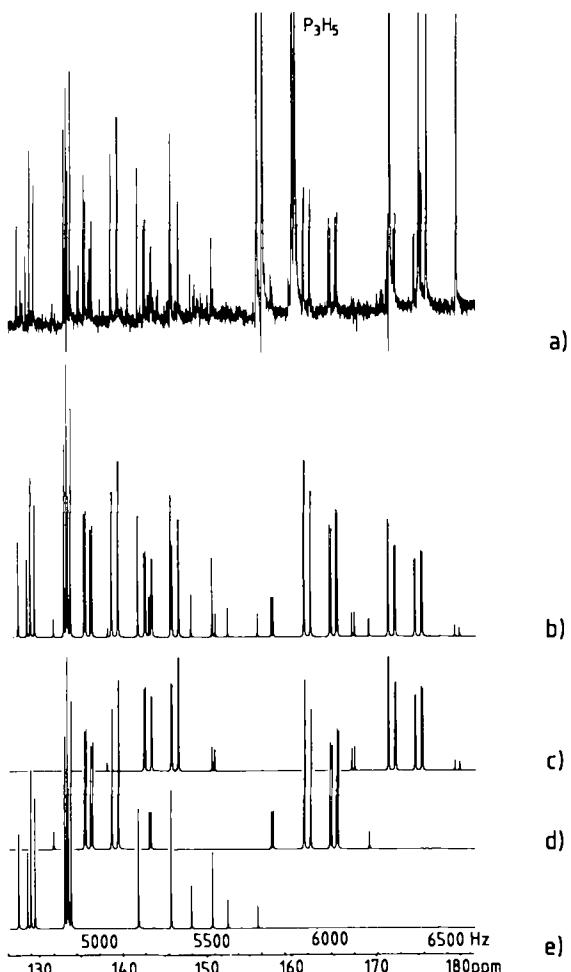
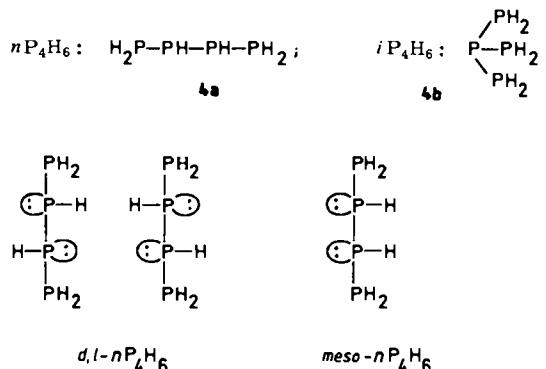


Fig. 1. ³¹P[¹H]-NMR-Spektrum eines P₃H₅/P₄H₆-Gemisches bei 190 K (36.434 MHz). a) Beobachtetes Spektrum; die acht intensiven Signale entsprechen dem A₂B-System von P₃H₅. b) Berechnetes Spektrum von P₄H₆. c)-e) Getrennte Simulation der einzelnen Isomere (*d,l-nP₄H₆*, *meso-nP₄H₆*, *iP₄H₆*).

de: Zum einen wird **4** bei der Thermolyse von **3** oder **1** stets als Gemisch der beiden Konstitutionsisomere mit unverzweigter und verzweigter Phosphorkette (**4a** bzw. **4b**) gebildet. Dem verzweigten Isomer **4b**, das als Tris(phosphino)phosphan betrachtet werden kann, entspricht ein



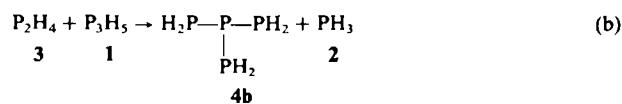
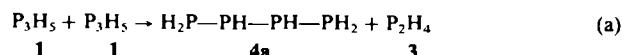
A₃B-Spinsystem (Fig. 1e). Zum anderen sind in Isomer **4a** die beiden mittleren P-Atome Chiralitätszentren, da sie jeweils drei unterschiedliche Substituenten und ein freies Elektronenpaar aufweisen. Unter der Voraussetzung, daß

die Inversion an den P-Atomen langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ist, was bei kettenförmigen Phosphanen unterhalb Raumtemperatur zutrifft^[25], existieren also zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbare Konfigurationsisomere, die *d,l*- und die *meso*-Form; beide Diastereomere sind jeweils durch ein AA'BB'-System (Fig. 1c bzw. d) charakterisiert, von denen dasjenige des *meso*-Isomers zu etwas tieferem Feld verschoben ist^[26]. Die Superposition der berechneten Einzelspektren (Fig. 1b) gibt das experimentelle Spektrum von P_4H_6 sehr befriedigend wieder. Damit liegt zugleich ein Beweis für die Existenz von Isotetraphosphoran(6) und der beiden konfigurationsisomeren *n*-Tetraphosphane(6) vor. Die zugehörigen ^{31}P -NMR-Parameter und die relative Isomerenhäufigkeit sind in Tabelle 4 zusammengefaßt^[24].

Tabelle 4. ^{31}P -NMR-Parameter von iP_4H_6 (**4b**), *meso-nP₄H₆* (*meso-4a*) und *d,l-nP₄H₆* (*d,l-4a*) in einem P_3H_5/P_2H_6 -Gemisch bei 190 K; J in Hz.

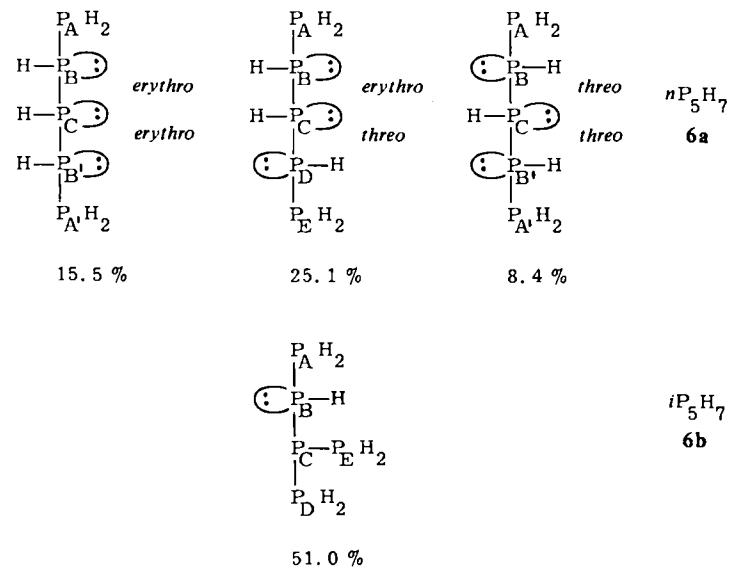
| $(H_2P_A)_2P_B$ 4b 30.2% | $H_2P_H—P_AH—P_AH—P_BH_2$ <i>meso-4a</i> 41.7% | $H_2P_H—P_AH—P_AH—P_BH_2$ <i>d,l-4a</i> 28.1% |
|---------------------------------------|--|---|
| $\delta_A = -131.3$ | $\delta_A = \delta_{A'} = -137.5$ | $\delta_A = \delta_{A'} = -144.6$ |
| $\delta_B = -147.6$ | $\delta_B = \delta_{B'} = -163.0$ | $\delta_B = \delta_{B'} = -173.0$ |
| $J_{AH} = -178.7$ | $J_{AH} = J_{A'H'} = -163.8$ | $J_{AH} = J_{A'H'} = -168.2$ |
| | $J_{AA'} = -168.5$ | $J_{AA'} = -181.2$ |
| | $J_{AB} = J_{AB'} = + 24.2$ | $J_{AB} = J_{AB'} = + 25.7$ |
| | $J_{HH} = - 3.0$ | $J_{HH'} = + 7.1$ |

Das Verhältnis von **4a** zu **4b** wird durch die Genese von **4** beeinflußt: In Thermolyseprodukten von **1** ist der Anteil von **4b** stets kleiner als in Thermolyseprodukten von **3**. Sehr wahrscheinlich wird **4a** bevorzugt durch Umsetzung (a), **4b** durch Umsetzung (b) gebildet.



2.3. Pentaphosphan(7)

Phosphangemische aus P_2H_4 -Thermolyseprodukten oder Fraktionen bei der Diphosphan-Herstellung mit einem höheren Gehalt an **1** und **4** weisen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zusätzliche intensitätsschwache Signalgruppen zwischen $\delta = -100$ und -180 auf, die dem Pentaphosphan(7) **6** zugeordnet werden^[27]. Der Anteil an **6** beträgt maximal 5–10 P-%; bei weiterer Anreicherung tritt Zersetzung unter Bildung von Cyclophosphanen ein. **6** ist auch bei $-70^\circ C$ nur kurze Zeit beständig. Der Existenzbeweis und die Strukturzuordnung basieren auf der vollständigen Analyse des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums^[27, 28]. Demnach liegen die vier möglichen, NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Isomere, das *d,l*-Isopentaphosphan(7) **6b** und die drei diastereomeren *n*-Pentaphosphane(7) **6a** (*erythro/erythro*, *erythro/threo*, *threo/threo*), nebeneinander vor; **6b** weist dabei die größte relative Häufigkeit auf.



Die ^{31}P -NMR-Parameter von **6** ermöglichen mit den Daten der phosphorärmeren Homologen die Ableitung allgemeiner Beziehungen für die chemischen Verschiebungen δ und die Kopplungskonstanten $^1J(PP)$ kettenförmiger Phosphane in Abhängigkeit von den Strukturparametern (a , b , c : Anzahl der Phosphoratome in α -, β -, γ -Stellung)^[29]:

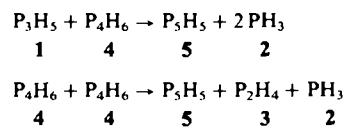
$$\delta(^{31}P) = -224.7 + 26.4a + 33.7b - 6.0c$$

$$^1J(PP) = -110.5 - 31.6a - 13.0b + 1.9c$$

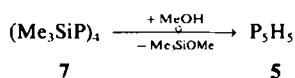
Wie ersichtlich, sind die chemischen Verschiebungen stark von der Kettenlänge und Kettenverzweigung abhängig: α - und β -PH₂-Gruppen bewirken eine starke Tieffeldverschiebung, wobei der β -Effekt noch größer als der α -Effekt ist; γ -PH₂-Gruppen verursachen eine geringe Hochfeldverschiebung. Bemerkenswert ist, daß bei den Alkanen die Verschiebungssinkemente für α -, β - und γ -Kohlenstoffatome^[30] zwar im Betrag kleiner sind, aber gleiche Vorzeichen und ähnliche Größenverhältnisse wie die entsprechenden Inkremeante bei den kettenförmigen Phosphanen haben. Die angegebenen Beziehungen ermöglichen eine Voraussage über den Habitus der ^{31}P -NMR-Spektren der strukturisomeren Phosphane P_nH_{n+2} mit $n=6-9$. Damit besteht die Aussicht, diese extrem instabilen und nur in geringer Konzentration auftretenden Homologen nicht nur massenspektrometrisch, sondern auch kernresonanzspektroskopisch charakterisieren zu können.

2.4. Pentaphosphan(**5**)

Bei der schonenden Thermolyse von Phosphangemischen mit einem hohen Gehalt an **1** und **4** ($-20^\circ C$, Hochvakuum) wird als Hauptprodukt Cyclopentaphosphan **5** gebildet^[15].



Da **2** und **3** kontinuierlich aus dem Reaktionssystem entfernt werden, besteht der Rückstand einer derartigen „Tieftemperatur-Vakuum-Thermolyse“ schließlich aus hochangereichertem **5** (etwa 80 P-%) neben **2**, **3**, **1**, **4** und anderen Phosphorhydriden, die ^{31}P -NMR-Signale zwischen $\delta = +50$ und -80 verursachen und sehr wahrscheinlich gleichfalls Ringstruktur besitzen. Durch Extraktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und anschließendes Entfernen der flüchtigeren Phosphorhydride im Vakuum wird weitgehend reines **5** (96 P-%) als verdünnte, relativ beständige Lösung erhalten^[5]. Auch die Methanolysen von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclotetraphosphoran **7** führt in einer komplizierten Reaktion zu **5**, das in 97proz. Reinheit isolierbar ist^[31, 32].



Der Identitätsnachweis stützt sich auf das Massenspektrum (20 eV, 23 °C) mit hoher relativer Intensität des M^+ -Ions (m/z 160, rel. Int. 97%) sowie vor allem auf das AA'BB'C-Spinsystem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Fig. 2, Tabelle 5)^[7].

Tabelle 5. ^{31}P -NMR-Parameter von P_5H_5 (**5**) in 1-Methylnaphthalin/Phenanthren (\approx 1proz.) bei 300 K; J in Hz.

| | |
|--|---|
| | $\delta_A = \delta_{A'} = -36.4$ $\delta_B = \delta_{B'} = -31.7$ $\delta_C = -9.9$ $J_{AA'} = -234.6$ $J_{AB} = J_{A'B'} = -220.6$ $J_{BC} = J_{B'C'} = -219.4$ $J_{AB'} = J_{A'B} = +27.5$ $J_{AC} = J_{A'C} = +31.6$ $J_{BB'} = +44.3$ |
|--|---|

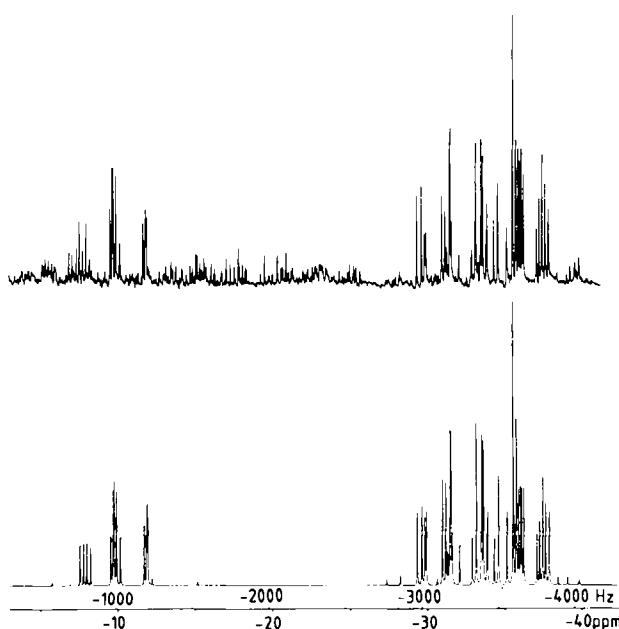
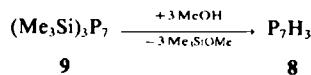


Fig. 2. Beobachtetes (oben) und berechnetes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von P_5H_5 in 1-Methylnaphthalin/Phenanthren (\approx 1proz.) bei 300 K (101.25 MHz).

Aus den berechneten ^{31}P -NMR-Parametern von **5** geht hervor, daß das Konfigurationsisomer mit maximaler *trans*-Anordnung der benachbarten freien Elektronenpaare sowie Wasserstoffatome vorliegt. **5** ist die Stammverbindung der schon länger bekannten Pentaorganocyclopentaphosphane (PR_5)^[11], die nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse für die Beispiele mit $\text{R} = \text{CF}_3$ ^[33] und C_6H_5 ^[34] die gleiche Konfiguration aufweisen.

2.5. Heptaphosphan(3)

Heptaphosphan(3) **8** gehört zu den phosphorreichen Hydriden mit besonders großer Bildungstendenz. Es ist daher in Fraktionen bei der Diphosphan-Herstellung und in P_2H_4 -Thermolyseprodukten stets in beträchtlicher Konzentration massenspektrometrisch nachweisbar^[3b]. Nach von Schnering^[35] wird es auch im Massenspektrum der Hydrolyseprodukte von Ba_3P_{14} und $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$ als Hauptprodukt beobachtet. Präparative Mengen von reinem **8** sind durch schonende Solvolyse der Trimethylsilylverbindung **9**^[36, 6] erhältlich^[6].



Dabei entsteht **8** als weißer, flockiger Festkörper, der nach dem Trocknen hellgelb ist und hartnäckig Lösungsmittelspuren festhält. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff findet äußerlich keine Veränderung statt, doch ist anschließend massenspektrometrisch P_7H_3 ^[37] nachweisbar. Längere Einwirkung von Wasser führt zur Bildung von verschiedenen Phosphorsäuren. Die röntgenamorphe Substanz ist völlig unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid sowie in **3** und in geschmolzenem weißen Phosphor. Diesem Phänomen liegt ein noch ungeklärter physikalischer Aggregationsvorgang zugrunde, der auch bei substituierten polycyclischen Phosphanen P_nR_m ($m < n$) für kleine Organogruppen R beobachtet wird (siehe Abschnitt 6). Die Aggregationskräfte sind dabei relativ schwach, da **8** schon bei einer Verdampfungstemperatur von 60 °C im Massenspektrum (12 eV) eine Linie hoher Intensität für das Molekülion ergibt; durch Metallierung läßt sich **8** unmittelbar in Derivate mit den diskreten Anionen P_7H_2^- , P_7H^{2-} und P_7^{3-} umwandeln (siehe Abschnitt 3). Thermisch ist **8** bemerkenswert beständig; bei etwa 300 °C tritt Zersetzung unter Rotfärbung ein.

Die tricyclische Struktur von **8** ergibt sich zweifelsfrei aus der Analogie der Molekülschwingungsspektren^[6] mit denen strukturell gesicherter metallierter Derivate (siehe Abschnitt 3).

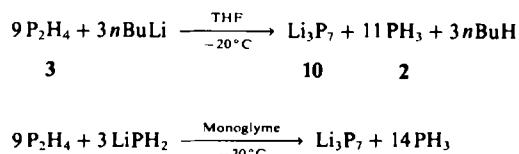
3. Metallierte Phosphane

Über die Strukturen von Metallphosphiden wurde bereits zusammenfassend berichtet^[35, 38]. Deshalb werden

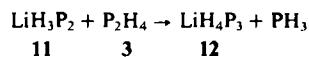
hier nur solche Verbindungen erörtert, die durch direkte Metallierung von Phosphanen zugänglich sind. Wie das gesamte reaktive Verhalten der höheren Homologen von PH_3 – mit Ausnahme der Selbstentzündlichkeit an Luft und der leichten Disproportionierung – ist auch die Metallierung bis in die jüngste Zeit nicht studiert worden.

3.1. Trolithium-heptaphosphid

Diphosphan **3** reagiert mit *n*-Butyllithium oder Lithium-dihydrogenphosphid unter gleichzeitiger Disproportionierung zu Trolithium-heptaphosphid **10** und Phosphan **2**; im ersten Fall wird noch *n*-Butan gebildet^[6].

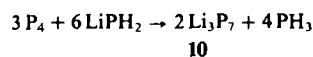


Der Primärschritt ist zweifellos eine Metallierung von **3** zu Lithium-trihydrogendifphosphid **11**, das sofort mit überschüssigem **3** unter Disproportionierung und Ummetallierung zum Triphosphid **12** weiterreagiert. Letzteres erfährt eine analoge Umwandlung wie **11**, so daß nacheinander



Tetraphosphide, Pentaphosphide usw. entstehen. Da in Phosphanen allgemein PH -Gruppen acider als PH_2 -Gruppen sind^[4, 24] und daher auch vorrangig metalliert werden, finden nicht nur bevorzugt Kettenverzweigungen statt, sondern es können neben monocyclischen auch polycyclische Verbindungen gebildet werden.

Auf ähnlich komplizierte Weise vollzieht sich auch die nucleophile Spaltung von weißem Phosphor mit Lithium-dihydrogenphosphid, bei der als Endprodukt ebenfalls **10** in 95% Ausbeute isolierbar ist^[39].

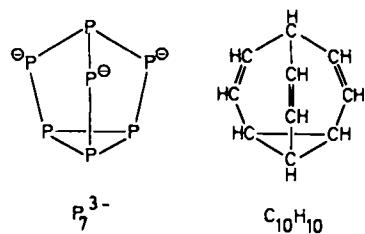


10 wird durch Addition von drei Solvensmolekülen (Tetrahydrofuran, Monoglyme) stabilisiert, bei deren Entfernung Zersetzung eintritt. Mit Chlor(trimethyl)silan wird das von Fritz et al. auf anderem Wege erhaltene Silylderivat **9**^[36], mit Methylbromid das Methyllderivat P_7Me_3 , **13**^[40] gebildet.

Die Struktur des P_7 -Gerüstes wurde schon durch von Schnerring röntgenographisch an den Verbindungen Sr_3P_{14} ^[41], Ba_3P_{14} ^[42] und **9**^[43] aufgeklärt: Es liegt ein tricyclischer Käfig analog zu P_4S_3 vor.

Das Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum von **10**^[6] (Fig. 3) zeigt entsprechend den drei unterschiedlichen Arten von P-Atomen (an der Spitze, in den Brücken mit den negativen Ladungen, im Dreiring) drei voneinander getrennte Signalgruppen bei $\delta = -57$, -103 und -162 im Intensitätsverhältnis 1:3:3. Nach dem Ergebnis einer vollständigen

Spektrenanalyse^[44] entsprechen das feinaufgespaltene „Dublett“ bei hohem Feld und das „Quartett“ bei tiefem



Feld den P-Atomen im Dreiring bzw. dem einzelnen Atom an der Spitze, während das Pseudotriplett durch die an Lithium gebundenen P-Kerne hervorgerufen wird. Überraschenderweise setzt oberhalb von -35°C eine zunehmende Linienverbreiterung ein, bis bei Raumtemperatur nur noch ein uncharakteristischer, breiter Signalberg beob-

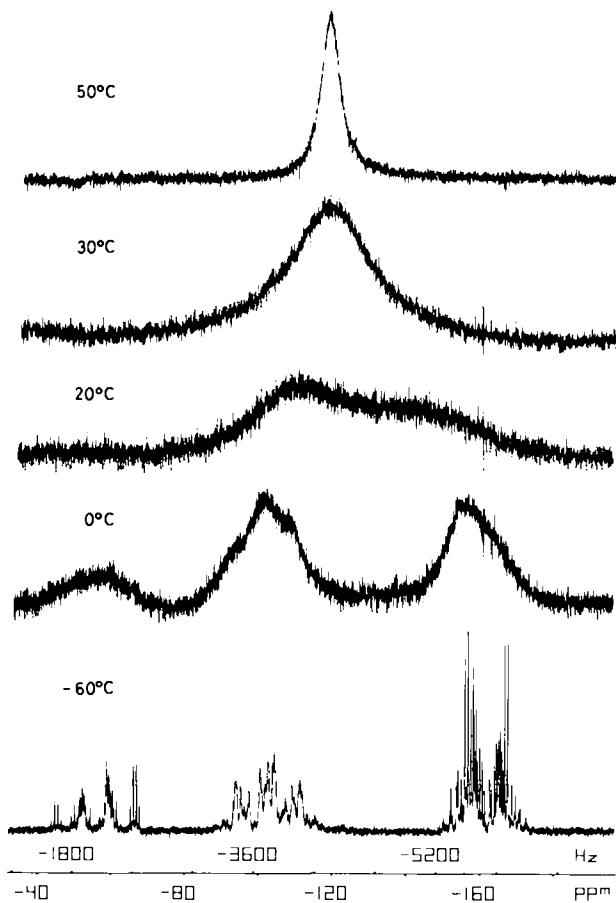


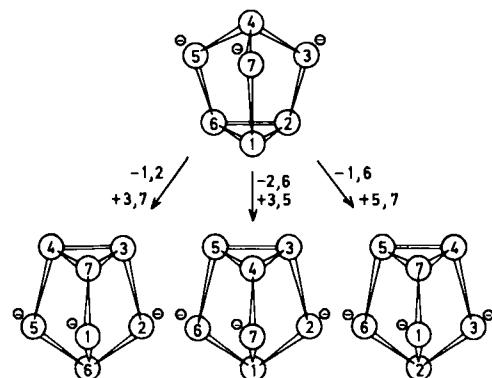
Fig. 3. ^{31}P -NMR-Spektrum von Li_3P_7 in $[\text{D}_6]\text{-Tetrahydrofuran}$ (gesättigt bei 195 K) in Abhängigkeit von der Temperatur (36.434 MHz).

achtbar ist. Weitere Temperatursteigerung ergibt bei $+50^\circ\text{C}$ als Durchschnittsspektrum ein Singulett bei $\delta = -119$, das bei $+80^\circ\text{C}$ (in Monoglyme) völlig scharf wird. Beim Abkühlen bildet sich das Tieftemperaturspektrum wieder zurück.

Die reversible Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums von **10** wird durch einen dynamischen Prozeß

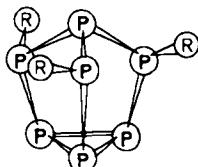
verursacht, der als reversible Valenztautomerie (entartete Cope-Umlagerung) bekannt^[45] und in der Kohlenstoffchemie am Beispiel des Bullvalens^[46] genau untersucht worden ist. Tatsächlich haben das Ion P_7^{3-} und Bullvalen ($C_{10}H_{10}$) drei wesentliche Strukturelemente gemeinsam: Sie enthalten jeweils einen Dreiring, der die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung merklich erniedrigt, sowie außerdem eine dreizählige Symmetriechse und drei leicht bewegliche Elektronenpaare.

Im Verlauf der intramolekularen Umlagerungen von P_7^{3-} werden ständig P—P-Bindungen gespalten und neu geknüpft, wobei sich das Anion wegen der dreizähligen Symmetriechse immer wieder zurückbildet. Durch drei reversible Cope-Umlagerungen mit gleichem statistischen

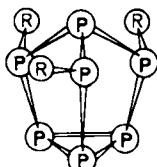


Gewicht unter Öffnung jeweils einer Bindung des Dreirings ($-1,2$ bzw. $-2,6$ bzw. $-1,6$) und Entstehung einer neuen P—P-Bindung ($+3,7$ bzw. $+3,5$ bzw. $+5,7$) verwandeln sich die P-Atome des Dreirings nacheinander in Brückenatome, während die ursprünglichen Brückenatome unter Wanderung der Elektronenpaare zu Dreiringatomen werden. Weitere entsprechende Umlagerungen können jedes der sieben Phosphoratome in jede nur mögliche Position überführen, so daß es insgesamt $7!/3 = 1680$ Valenztautomere gibt. Bei Raumtemperatur ist dieser dynamische Prozeß schnell bezüglich der NMR-Zeitskala, so daß alle sieben P-Atome äquivalent werden. Die von Gleiter et al.^[47] berechnete Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^+ = 59.12 \text{ kJ/mol}$) stimmt gut mit den temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Studien überein und hat die gleiche Größenordnung wie beim Bullvalen ($\Delta H^+ = 53.53 \text{ kJ/mol}$)^[48]. Das Ion P_7^{3-} ist demnach ein typisches fluktuiertes Molekül.

Die Valenztautomerie ist naturgemäß auf das Heptaphosphid-Ion beschränkt. In der Methylverbindung **13** sind die Substituenten durch kovalente Bindungen an die Brücken-Phosphoratome fixiert. Da an letzteren bei der Methylierung von **10** die Konfiguration nicht festgelegt ist, entsteht **13** als Gemisch aus zwei Isomeren (**13a** und **13b**),



13a

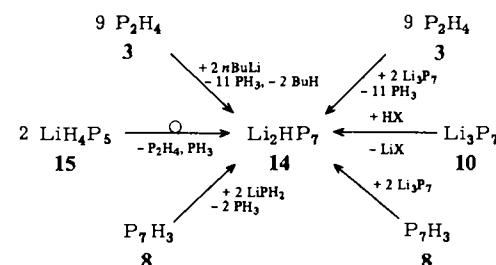


13b

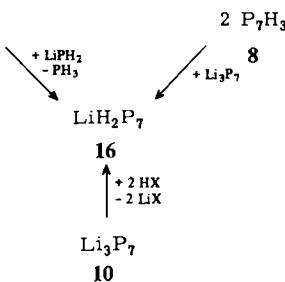
von denen **13a** aus sterischen Gründen gegenüber der statistischen Häufigkeitsverteilung bevorzugt ist^[49].

3.2. Dilithium-hydrogenheptaphosphid und Lithium-dihydrogenheptaphosphid

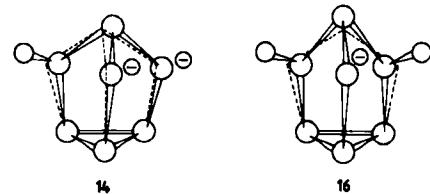
Bei der Metallierung von **3** mit *n*-Butyllithium entsteht vor der Bildung von **10** ein rotorangesfarbenes Öl, das im wesentlichen aus Dilithium-hydrogenheptaphosphid **14** besteht^[49]. Reines **14** wird durch Reaktion von **3** mit Li_3P_7 (4.5 : 1) erhalten und ist durch Tieftemperaturkristallisation als hellorangesfarbenes Lösungsmitteladdukt isolierbar^[49]. **14** wird außerdem bei der partiellen Metallierung von P_7H_3 **8** mit LiPH_2 oder **10** sowie bei der Zersetzung von Lithium-tetrahydroencyclopentaphosphid **15** und der partiellen Protolyse von **10** gebildet^[49].



Das Lithium-dihydrogenheptaphosphid **16** entsteht unter veränderten stöchiometrischen Verhältnissen gleichfalls bei der Lithiierung von **8** oder der Protolyse von **10**^[50]. Es wird am günstigsten durch Reaktion von **8** mit Li_3P_7 bei -78°C als helloranges, amorphes Lösungsmitteladdukt hergestellt^[50].



Zusammensetzung und Struktur von **14** und **16** ergeben sich aus der vollständigen Analyse ihrer ^{31}P -NMR-Spektren; bei **16** konnte nur das Spinsystem für das symmetrische Isomer **16a** (vgl. Tabelle 6) analysiert werden^[49,50]. Wie aus den NMR-Parametern hervorgeht, erfährt der P_7 -Käfig bei **14** und **16** infolge der partiellen Wasserstoffsub-



stitution jeweils gegenüber **10** (gestrichelt dargestellt) eine deutliche Verzerrung.

Tabelle 6. ^{31}P -NMR-Parameter von Li_3P_6 (**10**) [44], Li_2HP_7 (**14**) und LiH_2P_7 (symmetrisches Isomer **16a**), jeweils in Tetrahydrofuran (gesättigt), **10** und **14** bei 213 K, **16a** bei 193 K; J in Hz.

| δ_D | - 57.0 | - 67.5 | - 79.2 | $\delta(\text{P}_{\text{Spitze}})$ |
|------------|---------|---------|---------|---------------------------------------|
| δ_C | | - 9.0 | 0.0 | |
| δ_E | - 103.0 | - 119.4 | 0.0 | $\delta(\text{P}_{\text{Brücke}})$ |
| δ_G | | - 83.7 | - 45.4 | |
| δ_A | | - 145.2 | - 113.1 | |
| δ_B | - 161.7 | - 215.9 | - 199.8 | $\delta(\text{P}_{\text{Dreiring}})$ |
| δ_F | | - 134.8 | - 199.8 | |
| J_{CD} | | - 277.6 | - 226.6 | |
| J_{DE} | - 265.3 | - 304.7 | - 226.6 | $^1J_{\text{PP}}$ (Spitze—Brücke) |
| J_{DG} | | - 316.9 | - 366.8 | |
| J_{AG} | | - 398.9 | - 399.6 | |
| J_{BC} | - 378.7 | - 355.1 | - 315.1 | $^1J_{\text{PP}}$ (Brücke—Dreiring) |
| J_{EF} | | - 370.2 | - 315.1 | |
| J_{AB} | | - 186.2 | - 217.4 | |
| J_{AF} | - 187.6 | - 214.1 | - 217.4 | $^1J_{\text{PP}}$ (Dreiring—Dreiring) |
| J_{BF} | | - 192.7 | - 189.8 | |
| J_{AD} | | + 56.5 | + 91.9 | |
| J_{BD} | + 38.6 | + 15.4 | + 28.6 | $^2J_{\text{PP}}$ (Spitze—Dreiring) |
| J_{DF} | | + 59.5 | + 28.6 | |
| J_{CE} | | + 19.6 | + 194.6 | |
| J_{CG} | - 15.3 | - 18.0 | + 5.5 | $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke—Brücke) |
| J_{EG} | | + 3.4 | + 5.5 | |
| J_{AC} | | + 7.4 | + 14.1 | |
| J_{AE} | | + 9.4 | + 14.1 | |
| J_{BE} | - 5.2 | - 5.0 | - 17.5 | $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke—Dreiring) |
| J_{BG} | | - 7.6 | + 8.1 | |
| J_{CF} | | - 2.9 | - 17.5 | |
| J_{FG} | | + 9.3 | + 8.1 | |

14 sollte wie Dihydrobullvalen zur entarteten Cope-Umlagerung zwischen zwei Valenztautomeren befähigt sein. Nach temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Studien^[49] entwickeln sich beim Erwärmen Koaleszenzsignale, die einen solchen Prozeß bestätigen.

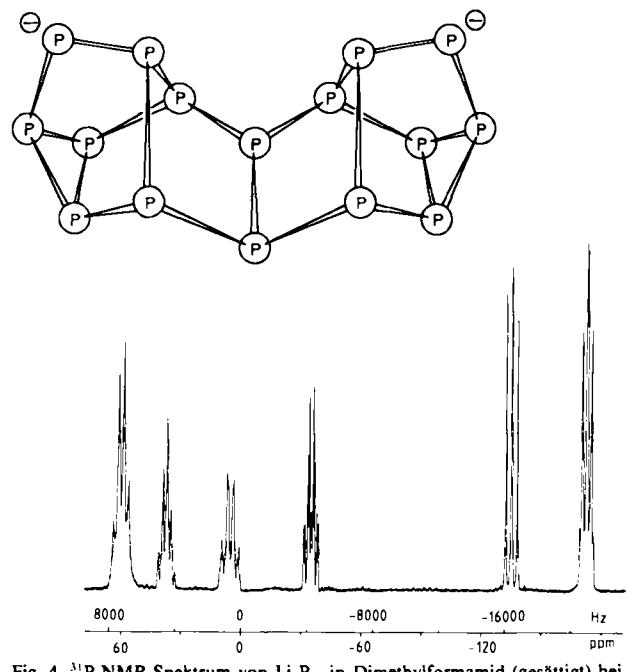
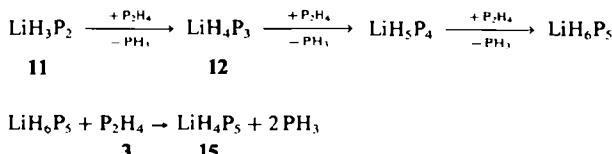


Fig. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum von Li_3P_{16} in Dimethylformamid (gesättigt) bei 243 K (121.497 MHz).

14 und **16** zersetzen sich bei Raumtemperatur unter Bildung von Dilithium-hexadecaphosphid **17**, das als Lösungsmitteladdukt in großen oktaedrischen Kristallen isolierbar ist. Das P^{2-}_{16} -Ion hat die von von Schnering et al.^[38, 51] kürzlich am Ph_4P^+ -Salz durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Konstitution, wie die sechs Signalgruppen (Intensitätsverhältnis 2:1:1:1:1:2) im ^{31}P -NMR-Spektrum von **17** erkennen lassen (Fig. 4).

3.3. Lithium-tetrahydrogencyclopentaphosphid, Lithium-trihydrogendiphosphid und Lithium-tetrahydrogentriphosphid

Bei der Tieftemperatur-Metallierung von **3** mit $n\text{BuLi}$ oder LiPH_2 (-70°C) tritt als erstes ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbares Reaktionsprodukt das Lithium-tetrahydrogencyclopentaphosphid **15** auf^[52]. Seine Bildung verläuft zweifellos über eine rasche Folge von Metallierungs- und Disproportionierungsreaktionen, bei denen zunächst die hochreaktiven monolithiierten kettenförmigen Phosphane $\text{LiP}_n\text{H}_{n+1}$ entstehen, die in Gegenwart von **3** nicht existenzfähig sind. Wie bei den unsubstituierten Hydriden findet dann bei der Kettenlänge $n=5$ eine Cyclisierung zu der thermodynamisch favorisierten Fünfring-Verbindung statt.

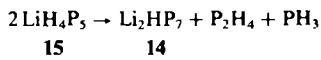


15 ist in Lösung rein erhältlich und wurde durch Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums eindeutig als Monolithiumsalz von Pentaphosphan(5) **5** charakterisiert (Tabelle 7)^[52].

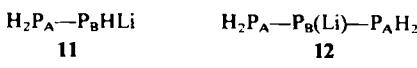
Tabelle 7. ^{31}P -NMR-Parameter von LiH_4P_5 in Tetrahydrofuran (gesättigt) bei 203 K; J in Hz.

| | | |
|--|----------------------|--------------------|
| | $\delta_A = - 101.9$ | $J_{AB} = - 360.8$ |
| | $\delta_B = - 7.4$ | $J_{AE} = - 352.0$ |
| | $\delta_C = - 79.3$ | $J_{BC} = - 240.3$ |
| | $\delta_D = - 50.6$ | $J_{CD} = - 237.4$ |
| | $\delta_E = + 15.7$ | $J_{DE} = - 219.6$ |
| | $J_{AC} = + 5.5$ | $J_{AD} = + 12.8$ |
| | | $J_{BD} = + 25.9$ |
| | | $J_{BE} = + 80.0$ |
| | | $J_{CE} = + 3.9$ |

Oberhalb von -30°C disproportioniert **15** unter Bildung von **14**, was auf die besondere Stabilität des tricyclischen P_7 -Gerüsts zurückzuführen ist.



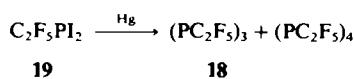
Bei weiterer Zugabe von Metallierungsagens sind im Reaktionssystem auch kleine Anteile von Lithium-trihydrogendiphosphid **11** ($\delta_A = - 167.0$, $\delta_B = - 271.7$, $J_{AB} = - 205.3$ Hz) und Lithium-tetrahydrogentriphosphid **12** ($\delta_A = - 123.0$, $\delta_B = - 251.7$, $J_{AB} = - 266.8$ Hz; jeweils 203 K) ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar^[52].



4. Homocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen

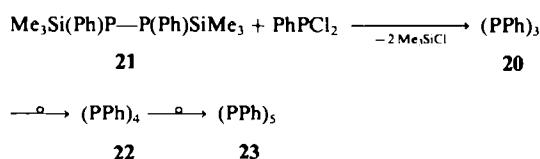
Seit dem massenspektrometrischen Nachweis von Triphosphan(3)^[3a] als erstem Glied der monocyclischen Phosphanreihe P_nH_n war die Synthese isolierbarer Verbindungen mit Phosphor-Dreiringgerüst eine Herausforderung der präparativen Nichtmetallchemie. Obwohl P_3H_3 in geringen Mengen aus Phosphangemischen gaschromatographisch abgetrennt werden konnte^[53], steht der Herstellung in präparativem Maßstab die extrem rasche Umlagerung zur Fünfringverbindung **5** entgegen. Da die Reaktivität von Phosphorhydriden jedoch allgemein durch Substitution der Wasserstoffatome eingeschränkt werden kann, erschien die Möglichkeit der Synthese von relativ beständigen Triorgano-cyclotriphosphananen $(PR)_3$ nicht ausgeschlossen.

Das erste Derivat von P_3H_3 , die Pentafluorethylverbindung **18**, beschrieben Cowley et al.^[54a] im Jahre 1970. Bei der Umsetzung des Diiodophosphans **19** mit Quecksilber erhielten sie ein Gemisch aus dem entsprechenden Cyclotri- und Cyclotetraphosphoran, das durch fraktionierende Kondensation getrennt werden konnte. Die Identifizierung von **18** erfolgte durch Massenspektrometrie und Gasdichte-Molekulargewichtsbestimmung.



Wenig später berichteten jedoch West et al.^[54b], daß bei dieser Reaktion anstelle von **18** die Fünfringverbindung $(PC_2F_5)_5$ entstünde. Die Kontroverse blieb ein halbes Jahrzehnt ungeklärt, bis Mills et al.^[54c] 1976 die Identität von **18** ^{31}P -NMR-spektroskopisch sicherstellen konnten.

Gleichzeitig und unabhängig gelang es unserer Kölner Arbeitsgruppe nach längeren Bemühungen um die Synthese der Phenylverbindung **20**^[55], deren Bildung bei der Cyclokondensation des Diphosphans **21**^[56] mit Phenyl dichlorphosphoran ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachzuweisen^[57]. **20** ist jedoch nicht rein isolierbar, da es sich bereits in Lösung unterhalb Raumtemperatur verhältnismäßig rasch über das Cyclotetraphosphoran **22**



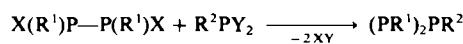
in die thermodynamisch stabilere Fünfringverbindung **23** umwandelt.

4.1. Synthesen

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß Triorgano-cyclotriphosphane – in Abhängigkeit vom Substituenten R am Dreiring – eine beträchtliche kinetische Stabilität haben können, so daß sie bei unterschiedlichen Reaktionen gebildet werden und nicht selten auch rein isolierbar sind^[3c].

Ein allgemeiner Weg zur Erzeugung eines Phosphor-Dreiringgerüstes ist die [2+1]-Cyclokondensation eines di-

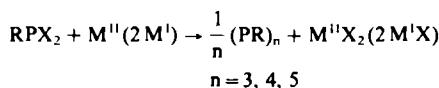
funktionellen 1,2-Diorgano-diphosphans mit einem Organo-dihalogenphosphoran. Dieser Syntheseweg führt zu einheitlich- oder gemischt-substituierten Cyclotriphosphananen.



Bisher wurden folgende Möglichkeiten realisiert: a) für X = SiMe₃, Y = Cl: R¹ = R² = Ph^[57]; R¹ = Ph, R² = Et^[57b]; R¹ = Ph, R² = Me^[57b]; R¹ = Ph, R² = iPr^[58]; R¹ = Ph, R² = iBu^[58]; b) für X = K, Y = Cl: R¹ = R² = iBu^[59]; R¹ = Ph, R² = iPr^[58]; R¹ = iBu, R² = iPr^[60].

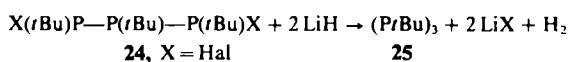
Ein Vergleich der Abgangsgruppen X am Diphosphan zeigt, daß die Bildung von Kaliumchlorid im allgemeinen schon bei wesentlich tieferer Temperatur als die Abspaltung von Chlor(trimethyl)silan erfolgt. Letztere ist vor allem bei voluminösen Substituenten R¹ sterisch behindert und daher erst oberhalb 0°C oder Raumtemperatur realisierbar, was für die Erzeugung thermisch labiler Cyclotriphosphane von Nachteil ist. Andererseits greift das basische Phosphid die schon gebildete Dreiringverbindung an und begünstigt eine Umlagerung in die vergleichsweise beständigeren Cyclotetra- und -pentaphosphane. Die Cyclokondensation der Salze verläuft daher nur dann präparativ erfolgreich, wenn durch eine heterogene Reaktion in einem unpolaren Solvens die Einwirkung des Eduktes auf das Produkt verhindert wird.

Ein bezüglich der Ringgröße unspezifischer Syntheseweg zu Cyclotriphosphananen ist die Enthalogenierung eines Organo-dihalogenphosphans durch ein Metall.



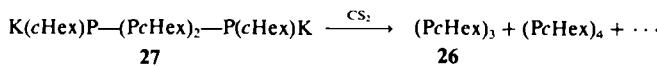
Die gleiche Reaktion wird seit längerem zur Herstellung von Organo-cyclophosphananen mit n > 3 genutzt^[1]. Sie ist für Cyclotriphosphane nur dann präparativ ergiebig, wenn diese eine erhebliche Stabilität und Bildungstendenz aufweisen. Dies ist der Fall für R = C₂F₅^[54a], iBu^[59, 61], sBu^[62], iPr^[62], cHex^[63] und i-C₃F₇^[64]. Trotzdem entsteht stets ein Gemisch aus Oligomeren unterschiedlicher Ringgröße, das durch fraktionierende Destillation oder Kristallisation getrennt werden muß^[61–64]. Zur Herstellung kinetisch stabiler Cyclotriphosphane in präparativem Maßstab ist dieses Verfahren jedoch besonders geeignet.

Aus präparativer Sicht ohne Bedeutung, aber aus systematischen Gründen interessant ist die Cyclisierung der seit kurzem zugänglichen 1,3-Dihalogen-1,2,3-tri-tert-butyltriphosphane **24**^[65] zu der tert-Butylverbindung **25**^[66]. Diese Reaktion entspricht völlig der klassischen Synthese von Cyclopropanen durch Enthalogenierung von 1,3-Dihalogenpropanen; die Verwendung von Lithiumhydrid anstelle eines Metalls ist nur aufgrund der Temperaturempfindlichkeit von **24** vorteilhaft.

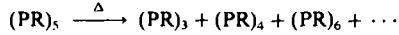


Die Cyclohexylverbindung **26** wird überraschenderweise in guter Ausbeute durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende Tetraphosphid **27** er-

halten. Der erste Schritt hierbei ist sehr wahrscheinlich eine CS_2 -Insertion in die Metall-Phosphor-Bindung.

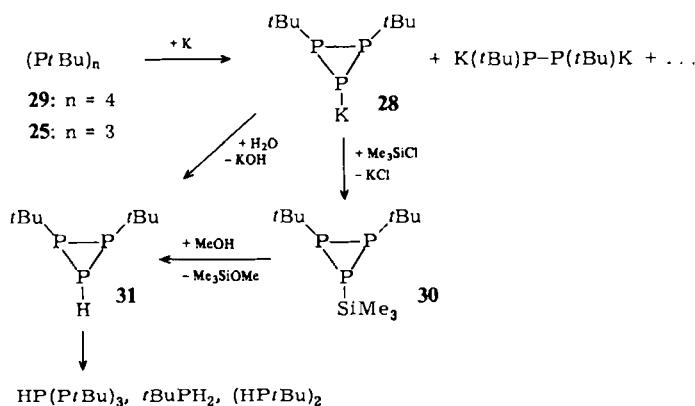


Schließlich werden Triorganocyclotriphosphane auch bei der Thermolyse von Cyclophosphanen mit $n > 3$ gebildet, wie für $R = \text{Et}^{[57a, 67]}$ und $\text{Me}^{[20a, 68]}$ nachgewiesen werden konnte.



In Übereinstimmung mit der bekannten Stabilitätsverhältnisse kleiner Ringsysteme durch sperrige Substituenten konnten bisher die einheitlich- und gemischt-substituierten Cyclotriphosphane $(\text{PtBu})_3^{[59, 61]}$, $(\text{PsBu})_3^{[62]}$, $(\text{PiPr})_3^{[62]}$, $(\text{PcHex})_3^{[63]}$, $(\text{PiC}_3\text{F}_7)_3^{[64]}$ und $(\text{PtBu})_2(\text{PiPr})_1^{[60]}$ als bei Raumtemperatur beständige Verbindungen rein isoliert werden.

Besonderes Interesse als Synthon gilt dem monometallierten Cyclotriphosphoran **28**. Es bildet sich – gemeinsam mit anderen kettenförmigen und cyclischen *tert*-Butylphosphiden – bei der Ringspaltung der Cyclophosphanen **29**^[69] oder **25**^[70] mit Kalium. Durch direkte Protolyse oder – präparativ günstiger – über das schon von Fritz et al.^[71]



auf anderem Wege erhaltene Silylderivat **30** kann es in das partiell unsubstituierte Cyclotriphosphoran **31** umgewandelt werden^[70]. **31** ist gegenüber **25** kinetisch destabilisiert, so daß bereits unterhalb Raumtemperatur eine Umlagerung in die Vierringverbindung **32** unter gleichzeitiger partieller Zersetzung stattfindet.

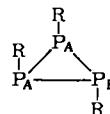
4.2. Eigenschaften und Struktcharakteristika von Triorganocyclotriphosphanen

Die bisher im präparativen Maßstab hergestellten Triorganocyclotriphosphane sind farblose, etwas viskose Flüssigkeiten oder kristalline Feststoffe, die durch Luftsauerstoff leicht oxidiert werden. Sie zeigen gute bis sehr gute Löslichkeit in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei polare Lösungsmittel die Umlagerung in Cyclophosphanen mit $n > 3$ begünstigen. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen findet Zersetzung statt.

Alle Cyclotriphosphane sind im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch chemische Verschiebungen bei hohem Feld im Vergleich zu offenkettigen Triphosphanen oder Cyclophosphanen anderer Ringgröße charakterisiert^[72]. Die $\delta({}^{31}\text{P})$ -Werte werden also durch die Dreiringstruktur in gleichem Sinne beeinflußt wie die $\delta({}^{13}\text{C})$ -Werte von Cyclopropanen^[73]. Der bei den Phosphorverbindungen noch wesentlich stärker ausgeprägte „Effekt des kleinen Rings“ ist auf den überwiegenden s-Charakter und die dadurch erhöhte abschirmende Wirkung des freien Elektronenpaars an den P-Atomen der Cyclotriphosphane zurückzuführen^[57b].

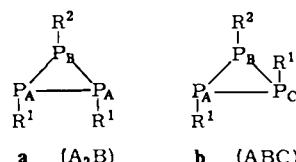
Die einheitlich-substituierten Cyclotriphosphane $(\text{PR})_3$ zeigen jeweils ein A_2B -Spinsystem (Tabelle 8). Daraus ist zu schließen, daß die Substituenten auf beiden Seiten der Ringebene angeordnet sind. Die δ -Werte werden im einzelnen – außer vom Ringinnenswinkel – noch von den exocyclischen Bindungswinkeln, dem Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome und dem β -Effekt bestimmt^[20a].

Tabelle 8. ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Cyclotriphosphane $(\text{PR})_3$; J in Hz.



| R | δ_A | δ_B | J_{AB} | Lit. |
|------|------------|------------|----------|------|
| Me | -171.0 | -157.3 | -170.8 | [68] |
| Et | -157.3 | -145.0 | -178.5 | [67] |
| cHex | -141.7 | -138.9 | -185.0 | [63] |
| iPr | -132.3 | -128.6 | -184.8 | [62] |
| Ph | -131.7 | -147.2 | -186.9 | [57] |
| tBu | -71.9 | -108.1 | -201.1 | [61] |

Tabelle 9. ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Cyclotriphosphane $(\text{PR}')_2\text{PR}^2$; J in Hz.



| R^1 | R^2 | δ_A | δ_B | δ_C | J_{AB} | J_{AC} | J_{BC} | Lit. |
|--------------|--------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|-------|
| $t\text{Bu}$ | $i\text{Pr}$ | -68.5 | -127.8 | | -192.1 | | | [60] |
| | b | -109.0 | -112.5 | -99.5 | -188.7 | -205.1 | -262.2 | |
| Ph | $i\text{Bu}$ | -137.4 | -162.9 | | -185.6 | | | [58] |
| | b | -149.9 | -148.7 | -140.9 | -180.0 | -195.3 | -216.0 | |
| Ph | $i\text{Pr}$ | -140.3 | -134.1 | | -189.9 | | | [58] |
| | b | -152.3 | -123.6 | -136.9 | -185.3 | -184.1 | -226.9 | |
| Ph | Et | -138.7 | -151.8 | | -186.3 | | | [57b] |
| | b | -148.3 | -141.6 | -138.8 | -182.7 | -184.8 | -220.0 | |

Die Konfiguration der Triorganocyclotriphosphane wurde durch eine Kristallstrukturanalyse der *tert*-Butylverbindung **25** bestätigt^[74]; Fig. 5 zeigt die Substituenten-Anordnung der beiden unabhängigen Moleküle im Kristallverband.

Bei den gemischt-substituierten Cyclotriphosphanen $(\text{PR}')_2\text{PR}^2$ treten zwei Diastereomere auf. Das symmetrische Isomer **a** mit identischen Substituenten auf einer Ringseite zeigt im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein A_2B -Sy-

stem, das asymmetrische Isomer **b** ein ABC-System (Tabelle 9). Sind R¹ und R² keine sperrigen Gruppen, so werden beide Isomere im statistischen Verhältnis (**a** : **b** = 1 : 2) gebildet^[3c].

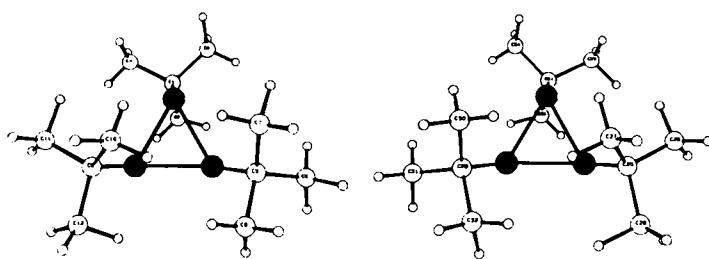


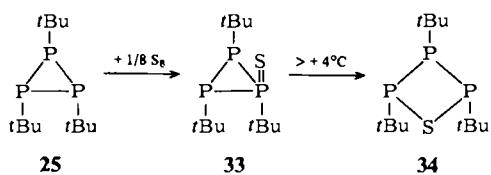
Fig. 5. Struktur der beiden unabhängigen Moleküle von (PrBu)₃ im Kristall [74].

4.3. Reaktionen von Triorgano-cyclotriphosphphanen

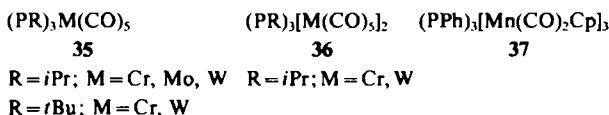
Soweit das Reaktionsverhalten von Triorgano-cyclotriphosphphanen bisher bekannt ist, lassen sich Reaktionen unter Erhaltung und solche unter Veränderung des P₃-Ringgerüstes unterscheiden.

4.3.1. Reaktionen unter Erhaltung des P₃-Ringgerüstes

Additionsreaktionen am λ³-Phosphor der Cyclotriphosphphane verlaufen in der Regel unter Öffnung des Dreirings. Bei Einwirkung von Schwefel auf die *tert*-Butylverbindung **25** konnte jedoch unter milden Bedingungen das Monothio-cyclotriphosphphan **33** erzeugt und bis auf 50 Mol-% im Reaktionsgemisch angereichert werden^[75]. Es ist thermisch instabil und lagert sich bei Raumtemperatur rasch in die heterocyclische Vierringverbindung **34** um^[75].



Verbindungen mit dreibindigen P-Atomen sind allgemein ausgezeichnete Liganden in der Komplexchemie. Cyclotriphosphphane reagieren also erwartungsgemäß mit Metallcarbonylen unter Bildung von ein- und zweikernigen Cyclotriphosphphan-Carbonylmetallkomplexen (**35** bzw. **36**), die thermisch und oxidativ bemerkenswert beständig sind^[76] (Fig. 6^[77]). Der P₃-Ring fungiert dabei – wie im Hexamethyl-tetraphospha-trisila-nortricyclen^[78], jedoch im Unterschied zu dem auf anderem Wege erhaltenen Tripheptylcyclotriphosphphan-Komplex **37**^[79] – als 2- bzw. 4-Elektronendonator^[80].



4.3.2. Reaktionen unter Veränderung des P₃-Ringgerüstes

Triorgano-cyclotriphosphphane sind gegenüber den entsprechenden Cyclophosphphanen mit n > 3 nur metastabil.

Sie lagern sich daher – in Abhängigkeit vom Substituenten R und der Polarität des Solvens – mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die jeweils beständige Vier- oder Fünfringverbindung^[82] um. Die einzelnen Reaktionsschritte verlaufen dabei nicht radikalisch über freie „Phosphinide“ PR, sondern sehr wahrscheinlich nach einem Vierzentrenmechanismus unter Beteiligung von zwei P—P-Gruppen^[57b, 60], wie er auch für die Bildung von gemischt-substituierten Cyclopentaphosphphanen angenommen wurde^[83].

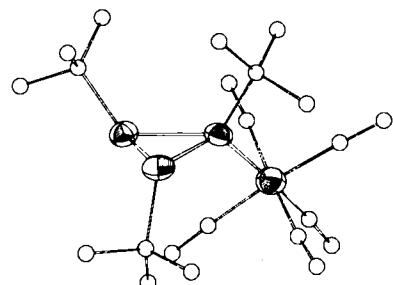
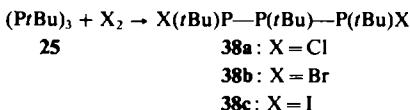


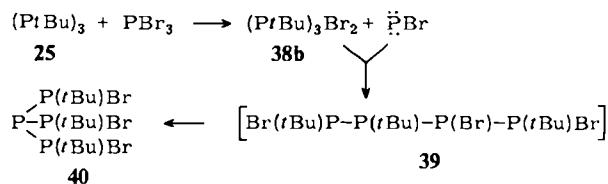
Fig. 6. Struktur von (PrBu)₃Cr(CO)₅ [77].

Der entsprechende Übergangszustand setzt eine *trans*-Anordnung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen der beteiligten P—P-Bindungen voraus. Die primäre Dimerisierung führt zur Sechsringverbindung, die jedoch nicht als Haupt-Umlagerungsprodukt der Cyclotriphosphphane beobachtet wird. Einer Anreicherung dieser Spezies steht deren vergleichsweise große Reaktivität entgegen, die eine Folge der konformativen Beweglichkeit und der daraus resultierenden Befähigung zur *trans*-Anordnung der freien Elektronenpaare an benachbarten P-Atomen ist. Gleches gilt für Cyclophosphane mit n > 6. In Folgereaktionen entstehen daher zunächst noch größere Ringe, wie Cyclonona- und eventuell auch Cyclododecaprophane, die sich dann intramolekular wieder zu kleineren Oligomeren umsetzen. Im Verlaufe dieser Umlagerungen findet eine zunehmende Anreicherung der thermodynamisch favorisierten Vier- oder Fünfringverbindungen^[82] statt.

Die milde Halogenierung der *tert*-Butylverbindung **25** führt zu 1,3-Dihalogen-1,2,3-triorganotriphosphphanen **38**, die als Synthesebausteine für neue ketten- und ringförmige *tert*-Butylphosphphane interessant sind^[65]. **38a** ist ein bemerkenswert beständiges offenkettiges Triphosphphan.



Wird Phosphor(III)-bromid zur halogenierenden Ringöffnung verwendet, so kommt es als Folgereaktion zur In-



sertion des intermediär entstehenden Bromphosphandiyls in **38b** unter Bildung des gemischt-substituierten Tetraphosphans **39**. Letzteres ist erwartungsgemäß instabil und lagert sich in das Konstitutionsisomer **40** um^[84].

Die lichtempfindliche Verbindung **40** ist das erste, bei Raumtemperatur unter Luftausschluß beständige Derivat von Isotetraphosphan(6)^[85] (vgl. Abschnitt 2.2).

5. Heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen vom Typ $(PR^1)_2ER_n^2$ und $(PR)_4E$

Dreiringverbindungen mit nur einem Phosphor-Ringglied sind seit den Arbeiten von Goldwhite et al.^[88] in den sechziger Jahren bekannt und vor kurzem zusammenfassend referiert worden^[89]. Dreigliedrige Phosphor-Heterocyclen mit zwei P-Atomen hingegen wurden wegen der thermischen Instabilität von Heterocyclopropanen mit Elementen der zweiten Achterperiode^[90] allgemein für extrem reaktionsfähig und daher präparativ nicht zugänglich gehalten. In den letzten Jahren konnte jedoch eine breite Palette von Dreiring-Heterocyclophosphanen mit Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Bor, Stickstoff, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen als Heteroatomen erzeugt und größtenteils auch rein isoliert werden^[3c,d,91].

Zur Synthese eines P_2E -Ringgerüsts (E =Heteroatom) eignet sich die [2+1]-Cyclokondensation eines difunktionalen 1,2-Diorgano-diphosphans mit einer geminalen Nichtmetall- oder Metallverbindung. Unter der Voraussetzung, daß die Abgangsgruppen am Phosphor und am Heteroatom jeweils die erforderliche Polarisierung des Restmoleküls bewirken und sich zu einer beständigen Verbindung vereinigen, hat diese Reaktion eine sehr große Anwendungsbreite. Als Synthesebausteine für kinetisch beständige Phosphor-Dreiringheterocyclen haben sich vor allem die *tert*-butylsubstituierten Diphosphane **41**^[69] und **42**^[92] bewährt.



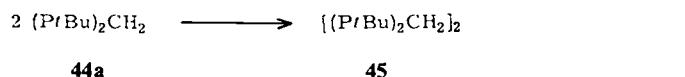
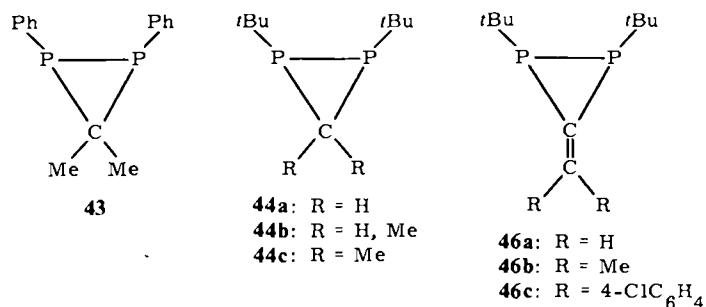
X = K, Y = Cl; E = C, Si, Ge, Sn, B, As, Sb
X = Cl, Y = Me, Sn; E = S, Se, N



5.1. Diphosphiran (Diphosphacyclopropane)

Besonderes Interesse unter den Dreiring-Heterocyclophosphanen gilt den Diphosphiranen. Seit ihrer Synthese ist die Reihe vom Cyclopropan bis zum Cyclotriphosphan vollständig.

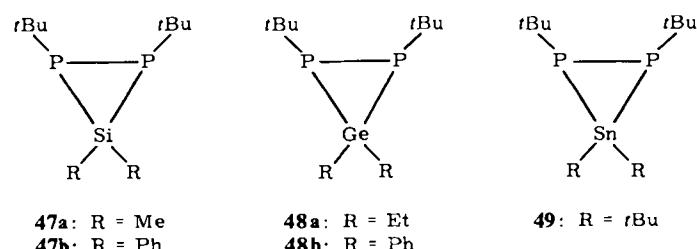
Der erste spektroskopische Nachweis des Diphosphirans **43**^[93] stimulierte die Bemühungen zur Synthese von kinetisch beständigeren Derivaten. Bei der Reaktion von **41** mit Dichlormethan, 1,1-Dichlorethan oder 2,2-Dichlorpropan entstehen die Diphosphirane **44a-c**, die durch Destillation als oxidationsempfindliche Flüssigkeiten isolierbar sind^[94a,b]. Während **44c** unter Luftabschluß überraschend beständig ist und ohne Zersetzung sogar kurzzeitig auf 200°C erhitzt werden kann, dimerisiert **44a** bereits bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Tagen quantitativ zu **45**. Mit 1,1-Dichlorolefinen werden die Methylen-



diphosphirane **46a-c** gebildet, die wegen ihrer erhöhten Reaktivität nur im Falle von **46b** und **46c** rein herstellbar sind^[3c,95]. Die Diphosphiran-Struktur aller Verbindungen ist an der Hochfeldlage ihrer ^{31}P -NMR-Signale zu erkennen, die im Bereich der Signale von Cyclotriphosphanen auftreten (vgl. Tabelle 10).

5.2. Diphosphasilirane, -germirane und -stannirane

Die Reaktion von **41** mit Diorgano-dichlorsilanen, -germanen und -stannanen führt zu den Heterocyclen **47-49**^[3c,d,96,97]. Die Reaktivität der Verbindungen steigt mit zunehmendem Kovalenzradius des Heteroatoms und abnehmender Raumerfüllung seiner Substituenten: So ist das Diphosphasiliran **47a** wesentlich unbeständiger als das Diphosphiran **44c**, und das Diphosphastanniran-Gerüst kann nur durch *tert*-Butylgruppen am Zinn hinreichend stabilisiert werden, während bei kleineren Substituenten sofort Dimerisierung eintritt.



47a: R = Me **48a:** R = Et **49:** R = tBu
47b: R = Ph **48b:** R = Ph

Wie die Kristallstrukturuntersuchung von **47b** ergab^[98], führt der Ersatz eines $>P(tBu)$ -Ringgliedes im Cyclotriphosphan **25** durch eine $>SiPh_2$ -Gruppe zu keiner merklichen Verzerrung des Ringgerütes, so daß die endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor und Silicium 60° betragen (Fig. 7). Dies ist insofern überraschend, als das Sili-

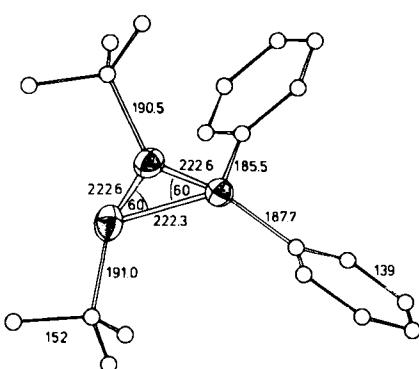


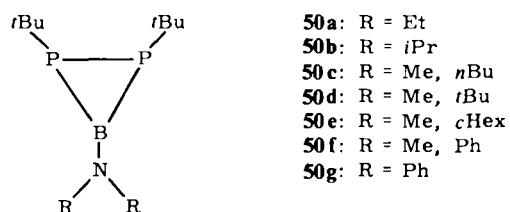
Fig. 7. Struktur von $(PrBu)_2SiPh_2$ [98].

cium im allgemeinen eine wesentlich größere Tendenz zur Erhaltung der Tetraederwinkel zeigt als der Phosphor.

Im Diphosphagermiran **48a** verursacht der größere Kovalenzradius des Germaniums im Vergleich zum Phosphor eine Verkleinerung des Ringinnenwinkels am Heteroatom auf 58° , doch sind die Abweichungen gegenüber einem gleichseitigen Dreieck auch hier nicht groß^[3c, 99].

5.3. Diphosphaborirane

Mit Diorganoamino-dichlorboranen reagiert **41** zu den Diphosphaboriranen **50**, während mit Organo-dihalogenboranen nur größere Phosphor-Bor-Ringe entstehen^[100].



Die P₂B-Heterocyclen sind bei Raumtemperatur beständig, wenn der Substituent am Bor in α -Stellung zum Stickstoff zwei sekundäre C-Atome oder ein primäres und ein tertiäres C-Atom enthält (**50b** bzw. **50d**). Sind beide Alkylreste unverzweigt (**50a** und **50c**), oder wird die Elektronendichte am Stickstoff durch Phenylsubstitution erniedrigt (**50f** und **50g**), so findet relativ rasche Dimerisierung statt. Das Auftreten eines AB-Spinsystems in den ³¹P-NMR-Spektren von **50c**–**50f** spricht für eine partielle Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff; im Ring sollte es dagegen nach der Hochfeldlage der Signale keine merkliche Phosphor-Bor- π -Wechselwirkung geben (vgl. Tabelle 10). Nach dem Befund der Röntgen-Strukturanalyse von **50a** betragen die endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor 54°, am sp²-hybridisierten Bor 72° (Fig. 8)^[10].

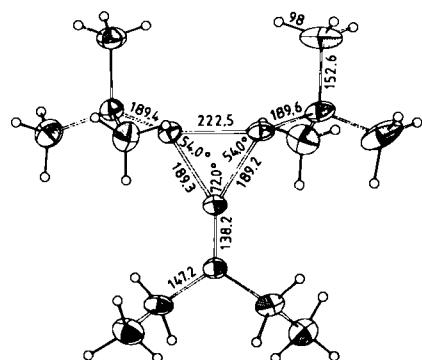


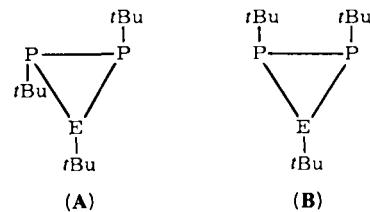
Fig. 8. Struktur von $(\text{P}t\text{Bu})_2\text{BNEt}_2$ [101].

Die Diphosphaborirane sind zugleich die ersten monocyclischen Dreiringverbindungen des Bors, da ein Boracyclopropan bisher unbekannt ist.

5.4. Diphosphphaarsirane und -stibirane

Die aus **41** mit *tert*-Butylchlorarsan oder -stibian erhältlichen Heterocyclen **51**^[102] und **52**^[3d, 103] entstehen jeweils als Gemisch der Diastereomere **A** und **B**, von denen das Isomer **A** mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen an

den Phosphoratomen stabiler ist. Während **51** als farblose, lichtempfindliche Kristalle isoliert werden kann, lagert sich **52** schon bei -78°C in größere Phosphor-Antimon-Ringe um.

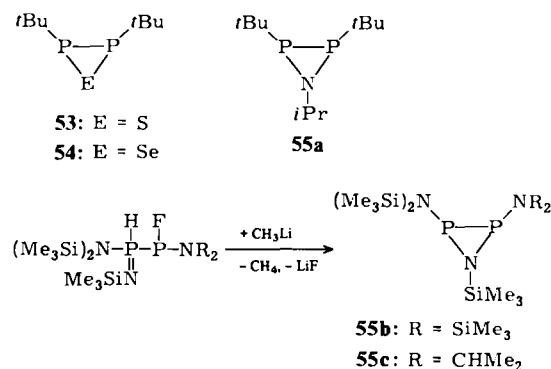


51: E = As
52: E = Sb

Die bemerkenswerte Beständigkeit von **51** stimulierte auch die Synthese von Phosphadiarsiranen^[104] und von Tri-*tert*-butyl-cyclotriarsan^[105], so daß damit in der Reihe vom Cyclotriphosphan bis zum Cyclotriarsan sämtliche Dreiringverbindungen bekannt sind.

5.5. Thia-, Selena- und Azadiphosphirane

Heterocyclische Phosphordreiringe mit den elektronegativen Ringgliedern Schwefel, Selen und Stickstoff werden durch Kondensation des Diphosphans **42** mit den Stannylderivaten dieser Elemente erhalten^[106, 107]. Das Thiadiphosphiran **53** entsteht außerdem bei der thermolytischen Ringkontraktion von höhergliedrigen Phosphor-Schwefel-Heterocyclen sowie bei der Reaktion von Schwefeldichlorid mit 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan oder dem Diphosphasiliran **47b**^[106]. Azadiphosphirane mit spezifischen Aminogruppen am Phosphor konnten Niecke et al.^[108] durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus einem Phosphoran mit P—P-Bindung herstellen.

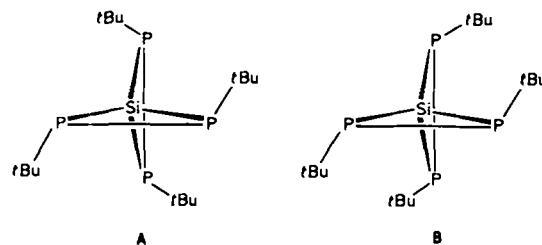
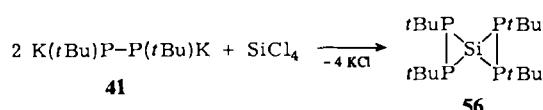


Sämtliche Heterocyclen sind durch Destillation isolierbar und weisen eine hohe kinetische Stabilität auf. Im Unterschied zu Aziridinen ist der Habitus ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bis -140°C nicht temperaturabhängig, so daß der Stickstoff - sehr wahrscheinlich infolge dativer π -Bindungen zum Phosphor - eine planare Umgebung besitzen muß.

5.6 Eine spirocyclische Phosphor-Dreiringverbindung

Schon 1896 gelang die Verknüpfung zweier Cyclopropanringe über ein gemeinsames Kohlenstoffatom zum Spiro[2.2]pentan^[109]. Es erschien daher als präparative Herausforderung, zwei P₂E-Ringe über ein gemeinsames Heteroatom E zu einem Spirocyclus zu verbinden.

Die Synthese des Tetraphosphasilaspiro[2.2]pentans **56** gelang uns kürzlich durch Cyclo kondensation von Siliciumtetrachlorid mit dem Diphosphid **41**^[110]. **56** ist zugleich die erste spirocyclische Verbindung aus zwei Dreiringen mit Silicium als Zentralatom.



Verbindung 56 entsteht als Gemisch der Isomere A und B, die getrennt isolierbar sind und sich in der Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen beider Dreiringe zueinander unterscheiden. Das sterisch ungünstigere Isomer B lagert sich bei Raumtemperatur langsam in das stabilere Isomer A um. Nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[11] haben die zueinander senkrechten P₂Si-Ringe endocyclische Bindungswinkel am Phosphor und am Silicium von ca. 60°.

5.7. ^{31}P -NMR-Parameter der Phosphor-Dreiringheterocyclen $(\text{PR}^1)_2\text{ER}_n^2$ und $(\text{PR})_4\text{E}$

Wie bei den homocyclischen Phosphor-Dreiringverbindungen werden auch bei den heterocyclischen die Signallagen im ^{31}P -NMR-Spektrum vor allem durch die Ringgröße bestimmt.

Tabelle 10, geordnet nach Substanzklassen, zeigt die Abhängigkeit der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von den einzelnen Heteroatomen. Der dominierende Einfluß geht dabei vom Kovalenzradius aus, während die Elektronegativität nur von untergeordneter Bedeutung ist: Eine Vergrößerung der P—E-Bindungslänge führt zur Aufweitung der Ringinnenwinkel am Phosphor und somit zu einer Tieffeldverschiebung; zugleich nimmt der Betrag der negativen $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zu. Darüber hinaus werden die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Dreiring-Heterocyclen von den gleichen Parametern wie die der Homocyclen beeinflußt.

6. Polycyclische Organophosphane

Phosphorverbindungen der Zusammensetzung P_7R_3 , P_8R_6 sowie P_9R_3 , in denen die Wasserstoffatome polycyclischer Hydride durch Alkyl- oder Phenylgruppen substituiert sind, wurden bei der Thermolyse von kettenförmigen oder cyclischen Phosphanderivaten bereits mehrfach beobachtet und massenspektrometrisch identifiziert^[40, 60, 112]. Ihre Isolierung und strukturelle Charakterisierung stieß jedoch auf erhebliche präparative Schwierigkeiten. Da von der näheren Kenntnis dieser Verbindungen der Schlüssel zum Verständnis der komplizierten Strukturen polycycli-

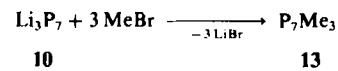
Tabelle 10. ^{31}P -NMR-Parameter der Phosphor-Dreiringheterocyclen (PR_1^1), ER_2^2 und $(\text{PR})_3\text{E}$; J in Hz.

| Verbindung | δ_A | δ_B | J_{AB} | Lit. | |
|---|------------|------------|----------|--------|--------|
| (PPh ₃) ₂ CMe ₂ | 43 | -122 | | [93] | |
| (PrBu) ₂ CR ₂ | | | | | |
| R = H | 44a | -168.8 | | [94a] | |
| R = H, Me | 44b | -129.4 | -138.5 | -162.4 | [94b] |
| R = Me | 44c | -91.7 | | [94a] | |
| (PrBu) ₂ C—CR ₂ | | | | | |
| R = H | 46a | -143.2 | | [3c] | |
| R = Me | 46b | -139.1 | | [3c] | |
| R = 4-ClC ₆ H ₄ | 46c | -149.7 | | [3c] | |
| (PrBu) ₂ SiR ₂ | | | | | |
| R = Me | 47a | -132.7 | | [96] | |
| R = Ph | 47b | -122.4 | | [96] | |
| (PrBu) ₂ GeR ₂ | | | | | |
| R = Et | 48a | -126.8 | | [3c] | |
| R = Ph | 48b | -113.3 | | [3c] | |
| (PrBu) ₂ Sn/Bu ₂ | 49 | -73.3 | | [3d] | |
| (PrBu) ₂ BNR ₂ | | | | | |
| R = Et | 50a | -152.5 | | [100b] | |
| R = iPr | 50b | -159.2 | | [100a] | |
| R = Me, nBu | 50c | -145.7 | -150.3 | -75.9 | [100b] |
| R = Me, tBu | 50d | -139.8 | -168.8 | -77.2 | [100b] |
| R = Me, cHex | 50e | -147.3 | -157.0 | -75.8 | [100b] |
| R = Me, Ph | 50f | -141.8 | -155.4 | -79.4 | [100b] |
| R = Ph | 50g | -151.4 | | [100b] | |
| (PrBu) ₂ As/Bu | 51 | | | [102] | |
| Isomer A | | -45.1 | -86.0 | -230.5 | |
| Isomer B | | -51.5 | | | |
| (PrBu) ₂ Sb/Bu | 52 | | | [103] | |
| Isomer A | | -40.0 | -69.3 | -245.9 | |
| Isomer B | | -42.5 | | | |
| (PrBu) ₂ S | 53 | -91.5 | | [106] | |
| (PrBu) ₂ Se | 54 | -76.9 | | [106] | |
| (PrBu) ₂ NiPr | 55a | -67.0 | | [107] | |
| (PrBu) ₄ Si | 56 | | | [111] | |
| Isomer A | | -152.3 | | | |
| Isomer B | | -145.1 | | | |

scher Phosphorhydride P_nH_{n-2m} ($n \geq 4$, $m = 1-7$) zu erwarten war, beschäftigt sich die Kölner Arbeitsgruppe intensiv mit dieser Substanzklasse.

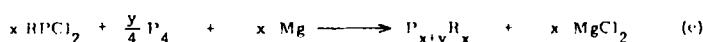
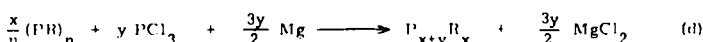
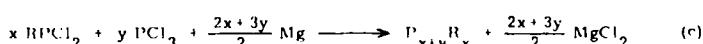
6.1. Synthesen

Als erstes polycyclisches Organophosphoran konnte Trimethyl-heptaphosphoran(3) **13** durch Reaktion von Trolithium-heptaphosphid **10** mit Methylbromid hergestellt werden^[6, 40]. Die Bildung des P_n-Gerüstes von **10** erfolgt ebenso wie bei den polycyclischen Phosphorhydriden der Tabelle 1 - durch unkontrollierte Disproportionierung (siehe Abschnitt 3.1).



Den Durchbruch bei der präparativen Erschließung der polycyclischen Organophosphane brachte die Entwicklung gezielter, allgemein anwendbarer Syntheseverfahren. Da Organodichlorphosphane bei der Enthalogenierung monocyclische Phosphorverbindungen ergeben^[1], müssen zur Erzeugung polycyclischer Organophosphane zusätzliche, nicht durch Organogruppen substituierte P-Atome in die Reaktion einbezogen werden. Entsprechend diesem Syn-

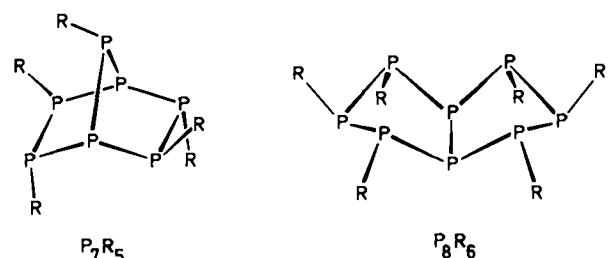
thesekonzept lassen sich zur Gewinnung von Substanzen der allgemeinen Zusammensetzung $P_{x+y}R_x$ die Reaktionswege (c) bis (e) einschlagen.



Anstelle von Magnesium sind auch andere Enthalogenierungsmittel, wie Lithiumhydrid, verwendbar^[113]. In jedem Fall kann die Bruttozusammensetzung des Reaktionsproduktes, d. h. die Zahl der organo-substituierten und die Zahl der nur mit Phosphor verknüpften P-Atome, durch das Molverhältnis der beiden phosphorhaltigen Ausgangsverbindungen festgelegt werden. Ob der vorgegebenen Stöchiometrie allerdings ein definiertes Organophosphan oder nur ein Substanzgemisch der gleichen Bruttozusammensetzung entspricht, hängt von der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der jeweiligen Verbindungen ab. Da die stöchiometrische Zusammensetzung verschiedener polycyclischer Organophosphane zudem recht ähnlich sein kann, entsteht stets ein Produktgemisch aus mehreren Verbindungen, das chromatographisch getrennt werden muß.

6.2. Bicyclophosphane: P_7R_5 , P_8R_6 , P_6R_4

Die Enthalogenierung nach Gl. (c) oder (d) führt bei mäßiger Reaktionstemperatur zu Heptaphosphanen(5)^[114] oder Octaphosphanen(6)^[115], von denen **57a**, **57b**, **58b** und **58c** als ölige Flüssigkeiten isoliert wurden.



57a: $R = \text{Me}$ **58a:** $R = \text{Me}$

57b: $R = \text{Et}$ **58b:** $R = \text{Et}$

57c: $R = i\text{Pr}$ **58c:** $R = i\text{Pr}$

Die Strukturen konnten kernresonanzspektroskopisch ermittelt und durch eine vollständige Analyse der ^{31}P - ^1H -NMR-Spektren von **57a**, **57b** und **58b** bestätigt werden^[116]. Demnach handelt es sich bei den Verbindungen **57** um 2,3,5,6,7-Pentaorgano-bicyclo[2.2.1]heptaphosphane mit Norbornan-analogem Gerüst, bei **58** um 2,3,4,6,7,8-Hexaorgano-bicyclo[3.3.0]octaphosphane mit Pentalan-analogem Gerüst. Bei **57a-c** treten neben dem dominierenden Konfigurationsisomer mit maximaler *trans*-Anordnung der Substituenten noch weitere Isomere geringerer relativer Häufigkeit auf.

58a-c entstehen – trotz Einhaltung der erforderlichen Stöchiometrie – stets zusammen mit den entsprechenden Verbindungen **57**. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sowohl die Octaphosphane(6) als auch die

Heptaphosphane(5) ein bicyclisches Molekülgerüst aus zwei Phosphor-Fünfringen enthalten. Aus der jeweiligen Produktverteilung geht hervor, daß bei kleinen Substituenten (Me, H) das P_7 -Gerüst mit Einerbrücke eine wesentlich größere Bildungstendenz als das P_8 -Gerüst mit Nullbrücke hat. Bei steigendem Raumbedarf der Substituenten (Et, *i*Pr) ändert sich jedoch die Stabilitätsdifferenz der beiden Bicyclopophangerüste, da die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten an P^6 und P^7 in **57** beträchtlich größer als die der *cis*-ständigen Substituenten in **58** sind, so daß das Verhältnis **58** : **57** zunimmt.

Beim Übergang zu $R = t\text{Bu}$ werden sowohl das Norbornan- als auch das Pentalan-Gerüst destabilisiert: Während ein entsprechendes Heptaphosphan(5) bisher nicht erhalten werden konnte^[117], weist das relativ beständige Octaphosphan(6) die ungewöhnliche Struktur eines 2,2',3,3',4,4'-Hexa-*tert*-butyl-1,1'-bicyclotetraphosphans **59** auf^[118] (Fig. 9). Alle P—P-Abstände innerhalb der nichtplanaren Vierringe und in der Brücke sind nahezu gleich. Die Rotation um die exocyclische P—P-Bindung ist bereits bei Raumtemperatur eingefroren^[119]. Der mit Arsentrichlorid anstelle von Phosphortrichlorid nach Gl. (c) zugängliche Heterobicyclus $P_6\text{As}_2t\text{Bu}_6$ **60** besitzt die gleiche Struktur mit Arsenatomen in der Brückenkopf-Position^[120].

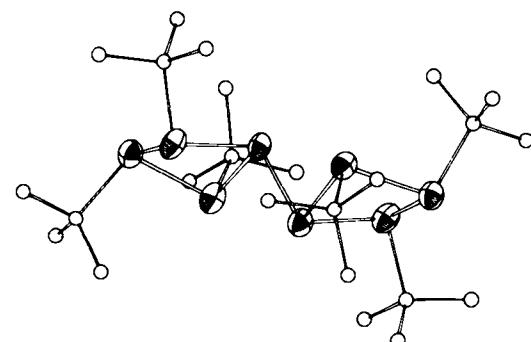


Fig. 9. Struktur von $P_6\text{As}_2t\text{Bu}_6$.

Zusammen mit **59** entsteht nach Gl. (c) bei weitgehend variablem Mischungsverhältnis von *tert*-Butyldichlorphosphan und PCl_3 als weiterer Bicyclus ein Hexaphosphan(4), das überraschenderweise ein Phosphorgerüst aus einem Drei- und einem Fünfring enthält und somit ein 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[3.1.0]hexaphosphan **61** ist^[121] (Fig. 10). Der leicht verzerrte Dreiring ist nahezu senkrecht zum relativ flachen Fünfring angeordnet. Trotz dieser ungewöhnlichen Struktur ist **61** thermisch und gegen Luftsauerstoff bemerkenswert beständig.

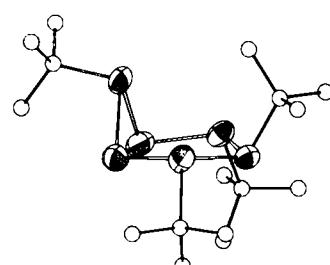
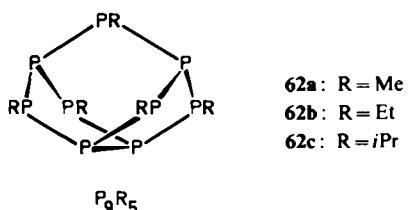


Fig. 10. Struktur von $P_6\text{As}_2t\text{Bu}_6$.

6.3. Tricyclophosphane: P_7R_3 , P_9R_5

Wird die Enthalogenierung nach Gl. (d) bei erhöhter Reaktionstemperatur durchgeführt (siedendes Tetrahydrofuran), so entstehen bevorzugt die Heptaphosphane(3) mit $R = \text{Me}$, Et , $i\text{Pr}$ neben phosphorreichen Polycyclen^[122]. Die Methylverbindung 13 ist in allen Eigenschaften, auch der Isomerenzuteilung, identisch mit dem Reaktionsprodukt aus 10 und Methylbromid^[6,40]. Die Struktur als 3,5,7-Triorgano-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaphosphane mit Nortricyclen-analogem Gerüst (siehe Abschnitt 3.1) konnte durch eine vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der beiden Konfigurationsisomere von 13 gesichert werden^[123].

Bei richtiger Wahl von Stöchiometrie, Reaktionstemperatur und -zeit werden nach Gl. (c) oder (d) hauptsächlich Nonaphosphane(5) gebildet, von denen die Verbindungen **62a** und **62b** als hochviskose Öle analysenrein isoliert wurden^[114, 124].



Ihre Struktur als 2,4,6,8,9-Pentaorgano-tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonaphosphane mit Noradamantan-analogem P_9 -Gerüst ergibt sich eindeutig aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Da die $>\text{PR}$ -Ringglieder in diesen Molekülen jeweils durch unsubstituierte P-Atome voneinander getrennt sind, führt eine Abweichung von der all-trans-Anordnung der Substituenten zu keiner drastischen Destabilisierung. Infolgedessen entstehen in allen Fällen Gemische aus Konfigurationsisomeren vergleichbarer Häufigkeit (z. B. **62a**: drei Isomere im Verhältnis 40 : 40 : 20), was die mangelnde Kristallisationstendenz der Verbindungen verursacht.

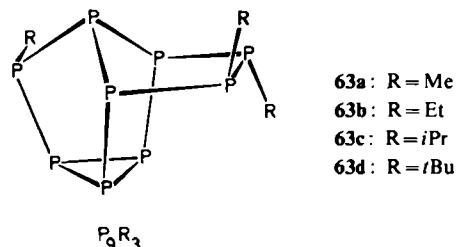
Nach Reaktion (e) wird außerdem ein Konstitutionsisomer von **62b** gebildet, das in reiner Form abgetrennt werden konnte^[125]. Da das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signalgruppen im Drei- oder Vierringbereich zeigt, sollte das P_9 -Gerüst eine den Kohlenwasserstoffen Brendan oder Brexan analoge Struktur aufweisen. Die definitive Klärung bereitet Schwierigkeiten, da das Spektrum infolge Auftretens von Konfigurationsisomeren außerordentlich komplex ist.

6.4. Tetracyclophosphane: P_9R_3 , $P_{11}R_5$

Unter den Phosphorhydriden mit neun P-Atomen zeichnet sich das Nonaphosphan(3) durch herausragende Stabilität und Bildungstendenz aus^[3b]. In Einklang damit werden organo-substituierte Nonaphosphane(3) allgemein bei der Thermolyse von ketten- oder ringförmigen Phosphan-derivaten gebildet^[40, 60, 112, 121a].

Nach Gl. (c) erhält man unter geeigneten Bedingungen (PCl_3 , Überschuß, längere Umsetzungsdauer bei erhöhter Temperatur) beträchtliche Anteile an Nonaphosphanen(3),

häufig zusammen mit den entsprechenden Heptaphosphanen(3)^[126]. Die Trennung der Produktgemische ist wegen der geringen Löslichkeiten schwierig; sie gelang jedoch kürzlich im Fall der tert-Butylverbindung **63d**.



Nach Aussage der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **63b** und **63d** handelt es sich um 5,8,9-Triorgano-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphane mit einem dem Kohlenwasserstoff Deltacyclan analogen P_9 -Gerüst. Entsprechend der beobachteten Nichtäquivalenz aller neun P-Atome liegt C_1 -Symmetrie vor, während die von anderen Autoren^[38, 112] angenommene symmetrische Triasteran-Struktur nicht mit den spektroskopischen Befunden vereinbar ist. Erwartungsgemäß treten zwei Konfigurationsisomere unterschiedlicher Häufigkeit auf, die sich in der räumlichen Anordnung des Substituenten an P^5 unterscheiden. Das Deltacyclan-Gerüst kommt auch als Strukturelement im P_{16}^{2-} -Ion vor (siehe Abschnitt 3.2).

Zusammen mit den tricyclischen Nonaphosphanen(5) werden meistens wechselnde Mengen der entsprechenden Undecaphosphane(5) gebildet^[114, 125]. Dies ist ein Indiz für eine ähnliche Stabilität und enge strukturelle Verwandtschaft beider Verbindungsklassen. In Einklang damit lassen die bisher vorliegenden Befunde an angereichertem P_{11}Et_5 ^[125] annehmen, daß die Struktur mit dem Noradamantan- (oder Brendan- oder Brexan-)analogen $P_9(5)$ -Gerüst in ähnlicher Weise zusammenhängt wie das $P_9(3)$ - mit dem $P_7(3)$ -Gerüst, nämlich durch eine zusätzliche Zweierbrücke unter Bildung eines Fünfringes.

6.5. Allgemeine Eigenschaften polycyclischer Organophosphane

Die bisher im präparativen Maßstab hergestellten polycyclischen Organophosphane sind farblose bis gelbe, ölige Flüssigkeiten oder Feststoffe, die nur dann kristallisieren, wenn sie keine Diastereomerengemische sind. Ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien wird mit zunehmender Zahl der Phosphoratome und abnehmender Zahl der Organogruppen geringer; innerhalb einer Verbindungsklasse steigt sie mit wachsender Zahl der C-Atome im Substituenten an. Bei den Ethyl- und vor allem bei den Methylverbindungen tritt oftmals eine deutliche Löslichkeitsabnahme beim Stehen der Lösungen oder nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels ein. Dieser, auf kleine Substituenten beschränkte und im einzelnen noch ungeklärte physikalische Aggregationsvorgang ist auch Ursache für die extreme Schwerlöslichkeit der zugrundeliegenden polycyclischen Phosphorhydride. Die Beständigkeit der Organophosphane gegenüber Luftsauerstoff nimmt mit steigendem Phosphorgehalt und wachsender Raumerfüllung der Substituenten zu.

7. Generelle Strukturprinzipien für polycyclische Phosphane und deren Derivate

Die bei den Organophosphoranen mit anellierten Ringsystemen aufgefundenen Strukturen sind ein Schlüssel zum Verständnis des Aufbaus der polycyclischen Phosphorhydride, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit und geringen Kristallisationsneigung noch nicht kernresonanzspektroskopisch oder röntgenographisch untersucht werden konnten. Wie aus der Übersicht in Fig. 11 ersichtlich, bewirkt eine Variation der Substituenten im Bereich relativ kleiner Alkylgruppen keine Veränderung des Phosphorgerüstes, so daß auch bei Ersatz der Organogruppen durch Wasserstoffatome ein Strukturwechsel ausgeschlossen werden kann. Daraus ergeben sich Aussagen für eine Reihe von Phosphorhydriden:

P_7H_5 ist ein Bicyclo[2.2.1]heptaphosphan;
 P_7H_3 ist ein Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaphosphan;
 P_8H_6 ist ein Bicyclo[3.3.0]octaphosphan;
 P_9H_5 ist ein Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonaphosphan;
 P_9H_3 ist ein Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphan.

Kleine Unterschiede zwischen den wasserstoff- und methylsubstituierten Phosphanen sind lediglich in der Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Konfigurationsisomere zu erwarten, da beim Trimethylheptaphosphan(3) 13 bereits eine sterisch bedingte Abweichung von der statistischen Verteilung auftritt (siehe Abschnitt 3.1).

| P_nR_m | P_6R_4 | P_7R_5 | P_7R_3 | P_8R_6 | P_9R_5 | P_9R_3 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R | | | | | | |
| Me | | | | | | |
| Et | | | | | | |
| iPr | | | | | | |
| tBu | | | | | | |

Fig. 11. Phosphorgerüste in polycyclischen Organophosphanen.

Signifikante Veränderungen der für die einzelnen Verbindungsklassen charakteristischen Gerüststrukturen können – wie im Fall von P_8tBu_6 59 – durch spezielle sterische Verhältnisse erzwungen werden; daß dabei von der Natur jedoch nur eine Notlösung realisiert wird, zeigt die Tatsache, daß die elementhomologe Verbindung As_8tBu_6 die gleiche Struktur wie sterisch ungestörte Octaphosphane(6) besitzt^[118a, 127]. Ob das ungewöhnliche Gerüst im P_6tBu_4 nur auf sperrige Substituenten beschränkt ist, müssen weitere Untersuchungen an den bereits massenspektrometrisch identifizierten Verbindungen P_6R_4 ($R = Et^{[124]}$, $Me^{[117]}$, $H^{[3b]}$) ergeben. Allgemein ist mit der Bildung unterschiedlicher Gerüststrukturen innerhalb einer Verbindungsklasse vor allem bei den Bicyclophosphanen zu rechnen, bei denen sterische Wechselwirkungen der Substitu-

enten eine weitaus größere Rolle als bei den tri-, tetra- oder pentacyclischen Verbindungen spielen.

Die P_n -Gerüste der verschiedenen Verbindungsklassen weisen enge verwandtschaftliche Beziehungen auf. So geht der Bicyclus in P_6tBu_4 formal aus dem tricyclischen $P_7(3)$ -Käfig hervor, wenn eine der drei einatomigen Brücken entfernt wird. Das Norbornan-analoge $P_7(5)$ - und das Noradamantan-analoge $P_9(5)$ -Gerüst unterscheiden sich vom $P_7(3)$ -Käfig nur durch Öffnung einer Bindung des Dreiringes oder Austausch des Dreiringes durch einen Fünfring. Und das tetracyclische $P_9(3)$ -Gerüst läßt sich aus der $P_7(3)$ -Struktur durch Verknüpfung von zwei mittleren P-Atomen durch eine Zweierbrücke erzeugen. Zudem sind die $P_7(5)$ -, $P_8(6)$ - und $P_9(5)$ -Gerüste wesentliche Baugruppen des Hittorfischen Phosphors^[128]. Diese strukturellen Zusammenhänge bewirken die leichte gegenseitige Umwandlung und die gemeinsame Genese der unterschiedlichen Spezies.

Bezieht man in den Kreis der strukturell gesicherten, molekularen polycyclischen Phosphanderivate auch noch das „anorganisch“-substituierte $P_{11}(SiMe_3)_3$ mit ein, das nach von Schnering et al. ein symmetrisches Gerüst aus sechs kondensierten Fünfringen enthält^[129], so wird die herausragende Bedeutung der Bildung von Fünfring-Strukturelementen beim Aufbau der polycyclischen Phosphangerüste deutlich. Dies ist ein wichtiger Unterschied zur Kohlenstoffchemie und erklärt unter anderem, weshalb ein molekulares Decaphospha-Adamantan noch nicht hergestellt werden konnte^[38, 130]; die massenspektrometrisch identifizierten Verbindungen $P_{10}R_6$ ($R = iPr^{[115]}$, $H^{[3d]}$) dürften eine andere Struktur besitzen. Im Unterschied zu einzelnen Drei- und Sechsring-Teilgerüsten sind Strukturelemente aus Vierringen oder Ringen mit mehr als sechs P-Atomen bisher bei sterisch ungestörten polycyclischen Phosphanen nicht aufgetreten.

Zusammenfassend werden die Strukturen von polycyclischen Phosphanen und ihren sterisch ungestörten Derivaten nach den gegenwärtigen Kenntnissen durch folgende Kriterien bestimmt:

1. Gemäß der Summenformel sind grundsätzlich die gleichen, formal ableitbaren polycyclischen Strukturen wie bei den Kohlenwasserstoffen analoger Zusammensetzung möglich, wobei jedem durch einen monofunktionellen Rest substituierten P-Atom eine CH_2 -Gruppe, jedem nur an Phosphor gebundenen P-Atom eine CH-Gruppe entspricht.

2. Von den nach 1. möglichen Konstitutionsisomeren werden diejenigen mit maximaler Zahl von Fünfring-Elementen gebildet.

3. Erfordert die stöchiometrische Zusammensetzung neben Fünfringen noch andere Strukturelemente, so werden zusätzlich Drei- und Sechsringe, nicht jedoch Vier- oder Siebenringe in die Phosphanstrukturen einbezogen.

4. Phosphangerüste mit Dreiringen sind allgemein thermisch beständiger als solche mit Sechsringen.

5. Die Strukturen höher-kondensierter Phosphane leiten sich von denen niedriger-kondensierter und um zwei P-Atome ärmerer Phosphane häufig durch Ankondensieren eines neuen Fünfringes über eine Zweierbrücke mit *trans*-ständigen Substituenten ab.

6. Der Aufbau besonders phosphorreicher Strukturen erfolgt durch Verknüpfung größerer Teilgerüste (P_7 , P_8 , P_9 , P_{11}), entweder über eine exocyclische P—P-Bindung oder

über die Nullbrücke einer gemeinsamen Bicyclo[3.3.0]octaphosphan-Teilstruktur.

7. Sind für eine Summenformel mehrere Gerüste ähnlicher Struktur und daher vergleichbarer Stabilität möglich, so können Konstitutionsisomere auftreten.

8. Von den möglichen Konfigurationsisomeren entsteht jeweils dasjenige mit maximaler *trans*-Anordnung der Substituenten; die Bildung weiterer Isomerer wird durch die sterischen Wechselwirkungen bei Abweichung von der *all-trans*-Anordnung bestimmt.

Bei Anwendung dieser Strukturprinzipien werden die zunächst unverständlichen Formeln der polycyclischen Phosphorhydride in Tabelle 1 weitgehend „durchsichtig“.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Untersuchungen der letzten 15 Jahre haben gezeigt, daß Verbindungen mit einem Gerüst aus Phosphor-Ketten und -Ringen keine „Exoten“ auf dem Gebiet der Nichtmetallchemie sind. Sie lassen sich mit modernen präparativen Techniken problemlos bearbeiten und weisen in ihrem strukturellen Aufbau vielfache Bezüge zu entsprechenden Kohlenwasserstoffen auf. Dies ist auf die gleiche Valenzelektronenzahl der Gruppen $-\text{CH}_2-$ und $-\ddot{\text{P}}\text{H}-$ sowie $\geqslant \text{CH}$ und $\geqslant \text{P}$: zurückzuführen, die daher zum Aufbau analoger Gerüststrukturen befähigt sind. Gewisse Unterschiede ergeben sich vor allem aus folgenden Besonderheiten des Phosphors:

1. Die $\ddot{\text{P}}-\ddot{\text{P}}$ -Bindungen können sich über ihre freien Elektronenpaare leicht an Vierzentrenreaktionen beteiligen; daher laufen Disproportionierungs- und Ringumlagerungsreaktionen schon unter wesentlich mildereren Bedingungen als bei den Kohlen- oder Siliciumwasserstoffen ab.

2. Der Phosphor neigt zur Bildung kleinerer Bindungswinkel als der Kohlenstoff; dies kann zu einer unterschiedlichen Stabilitätsreihenfolge bei den cyclischen Verbindungen beider Elemente führen.

3. Als Folge der Dreibindigkeit des Phosphors treten Chiralitätszentren in ketten- und ringförmigen Phosphorverbindungen wesentlich häufiger als in entsprechenden Kohlenstoffverbindungen auf.

Diese Übersicht macht deutlich, daß wir auf dem Gebiet der ketten- und ringförmigen Phosphorverbindungen erst am Anfang einer neuen, vielversprechenden Entwicklung stehen. Denkt man an die Zahl der bereits massenspektrometrisch identifizierten, aber noch nicht in präparativem Maßstab hergestellten Phosphorhydride und Organophosphane, deren Strukturen noch experimentell zu verifizieren sind, so werden Umfang und Vielseitigkeit der in nächster Zukunft zu lösenden Aufgaben erkennbar. Weitere reizvolle Untersuchungen stimuliert die Frage: Sind gezielte Isomerisierungsreaktionen möglich, aus denen Informationen über die relative Stabilität von einzelnen Konstitutionsisomeren gewonnen werden können, und wie ist gegebenenfalls ihr mechanistischer Ablauf? Eine besonders faszinierende Thematik ist ferner die Valenztautomerie bei Phosphorverbindungen. Auch die Reaktivität der Phosphor-Dreiringverbindungen sollte in verschiedener Hinsicht präparativ genutzt werden können. Untersuchungen zu den angegebenen Themenkreisen werden zur Zeit in unserem Laboratorium durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt den in den eigenen Beiträgen zitierten Mitarbeitern für die engagierte und immer erfreuliche Zusammenarbeit sowie Frau Dr. M. Fehér und Herrn Dr. K. Glinka für vielseitige technische Hilfe. Die Arbeiten unserer Forschungsgruppe wurden in dankenswerter Weise gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, den Fonds der Chemischen Industrie sowie die Hoechst AG, Frankfurt am Main.

Eingegangen am 8. April 1982 [A 418]

- [1] Übersicht: L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. I, Wiley-Interscience, London 1972, S. 289.
- [2] Siehe z. B. F. Fehér, G. Kuhlörsch, H. Luhleisch, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 466; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 303 (1960) 294.
- [3] a) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, *Naturwissenschaften* 52 (1965) 345; b) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *ibid.* 53 (1966) 106; c) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; d) M. Baudler, Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem., Durham 1981; *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 261.
- [4] M. Baudler, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] M. Baudler, U. M. Krause, W. Kronenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1690.
- [7] M. Baudler, U. M. Krause, unveröffentlicht.
- [8] M. Baudler, W. Kronenberg, unveröffentlicht.
- [9] Aussagekräftige Festkörper- ^{31}P -NMR-Spektren von höheren Phosphanen konnten wegen der komplizierten Kopplungsverhältnisse bisher noch nicht erhalten werden.
- [10] M. Baudler, L. Schmidt, *Naturwissenschaften* 44 (1957) 488; 46 (1959) 577.
- [11] P. Royen, C. Rockäschel, W. Mosch, *Angew. Chem.* 76 (1964) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 703.
- [12] Fa. Riedel-de Haën.
- [13] T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1819, 2613.
- [14] T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6062.
- [15] Wesentliche Angaben über Herstellungsbedingungen, Zusammensetzung und Eigenschaften der Substanzen sind nicht in Einklang mit unseren Erfahrungen und Befunden, die sich nicht nur auf Massenspektrometrie, sondern auch auf ^{31}P -NMR- und Raman-Spektroskopie stützen. Die Diskrepanzen dürften unter anderem darauf zurückzuführen sein, daß die Phosphane von Fehlner nur durch Massenspektren bei 70 eV charakterisiert wurden.
- [16] P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers, D. Rackwitz, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 1451.
- [17] Zur Dosierung der luft- und temperaturempfindlichen Phosphane ist einer Wägung die Volumenmessung vorzuziehen.
- [18] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, A. Schultes, D. Rackwitz in G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1, Enke-Verlag, Stuttgart 1975, S. 514.
- [19] R. M. Lynden-Bell, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 888; *Mol. Phys.* 6 (1963) 601.
- [20] a) J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; b) S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker, M. Fild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2144; c) H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 582.
- [21] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [22] G. de Alti, G. Costa, V. Galasso, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 965.
- [23] B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.* 11 (1972) 371.
- [24] M. Baudler, B. Kloth, U. M. Krause, J. Hahn, H.-D. Skrodzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [25] M. Baudler, B. Kloth, unveröffentlicht.
- [26] Zur Zuordnung der AA'BB'-Systeme zu den einzelnen Diastereomeren siehe [24].
- [27] M. Baudler, U. M. Krause, J. Hahn, R. Riekehof-Böhmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [28] Zur Zuordnung der beobachtbaren Spinsysteme zu den einzelnen Isomeren siehe [27].
- [29] J. Hahn, M. Baudler, U. M. Krause, G. Reuschenbach, *Int. Conf. Phosphorus Chem.*, Durham 1981.
- [30] E. G. Paul, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1701; D. M. Grant, E. G. Paul, *ibid.* 86 (1964) 2984.
- [31] M. Baudler, G. Hofmann, M. Hallab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 466 (1980) 71.
- [32] M. Baudler, G. Hofmann, unveröffentlicht.

- [33] C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 250; C. J. Spencer, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *ibid.* 15 (1962) 509.
- [34] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1964, 6147.
- [35] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold: *Homeatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317.
- [36] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
- [37] M. Baudler, H. Ständeke, J. Dobbers, M. Borgardt, H. Strabel, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 251.
- [38] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [39] M. Baudler, W. Faber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3394.
- [40] M. Baudler, W. Faber, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 469 (1980) 15.
- [41] W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* 59 (1972) 420.
- [42] W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* 60 (1973) 429.
- [43] W. Höngle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.
- [44] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 517.
- [45] W. J. le Noble: *Highlights of Organic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1974.
- [46] G. Schröder, *Angew. Chem.* 75 (1963) 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 481; G. Schröder, J. F. M. Oth, R. Merényi, *ibid.* 77 (1965) 774 bzw. 4 (1965) 752; W. von E. Doering, W. R. Roth, *ibid.* 75 (1963) 27 bzw. 2 (1963) 115.
- [47] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 498.
- [48] A. Allerhand, H. S. Gutkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4092.
- [49] M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [50] M. Baudler, K. Langerbeins, R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [51] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Höngle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 594.
- [52] M. Baudler, W. Faber, R. Heumüller, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [53] M. Baudler, H. Ständeke, M. Kemper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 388 (1972) 125.
- [54] a) A. H. Cowley, T. A. Furtsch, D. S. Dierdorf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 523; b) P. S. Elmes, M. E. Redwood, B. O. West, *ibid.* 1970, 1120; c) L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3852.
- [55] M. Baudler, M. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395 (1973) 37; die Ergebnisse wurden noch ohne ^{31}P -NMR-Kontrolle der präparativen Arbeiten erhalten und können deshalb nach neueren Erfahrungen (siehe [57b]) nicht als gesichert betrachtet werden.
- [56] M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, *Chem. Ber.* 106 (1973) 3962.
- [57] a) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 558; b) M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloß, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432 (1977) 67; c) M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich, B. Kloß, *ibid.* 420 (1976) 146.
- [58] M. Baudler, W. Driehsen, unveröffentlicht.
- [59] M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1311.
- [60] M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 459 (1979) 48.
- [61] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1305.
- [62] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [63] M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn, B. Kloß, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1244.
- [64] R. A. Wolcott, J. L. Mills, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) L 331.
- [65] M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1981) 129.
- [66] M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 266.
- [67] M. Baudler, E. Clef, unveröffentlicht.
- [68] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [69] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloß, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446 (1978) 169.
- [70] M. Baudler, B. Makowka, K. Langerbeins, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [71] W. Hölderich, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 127.
- [72] Vgl. z. B. [57a].
- [73] J. J. Burke, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1870; J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- [74] C. Krüger (1977); siehe [20a].
- [75] M. Baudler, E. Därr, unveröffentlicht.
- [76] M. Baudler, F. Salzer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [77] K.-F. Tebbe, M. Feher, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [78] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465 (1980) 59; W. Höngle, H. G. von Schnering, *ibid.* 465 (1980) 72.
- [79] G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 572.
- [80] Eine frühere Mitteilung [81] über Triphenylcyclotriphosphan-Komplexe von Eisen und Nickel bedarf wegen der nicht gesicherten Identität des Eduktes (siehe [55]) der Überprüfung.
- [81] M. Baudler, M. Bock, *Angew. Chem.* 86 (1974) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 147.
- [82] Über die von den einzelnen Substituenten R bevorzugte Ringgröße siehe [1].
- [83] M. Baudler, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2404.
- [84] M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [85] Die bereits beschriebenen Verbindungen $\text{P}(\text{PF}_3)_3$, [86] und $\text{P}(\text{PPH}_2)_3$, [84, 87] sind bei Raumtemperatur instabil.
- [86] D. Solan, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1540.
- [87] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, *Angew. Chem.* 80 (1968) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 218; H. Schumann, *ibid.* 81 (1969) 970 bzw. 8 (1969) 937; H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 183.
- [88] R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1102; S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* 25 (1969) 1097.
- [89] H. Quast, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 120; *Heterocycles* 14 (1980) 1677.
- [90] Vgl. z. B. D. Seyerth, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 237.
- [91] M. Baudler, Vortrag, 3rd Int. Symp. Inorg. Ring Syst., Graz 1981.
- [92] M. Baudler, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [93] M. Baudler, B. Carlsohn, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1490.
- [94] a) M. Baudler, F. Saykowski, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1208; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [95] M. Baudler, F. Saykowski, unveröffentlicht.
- [96] M. Baudler, H. Jongbloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9.
- [97] M. Baudler, H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [98] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 202.
- [99] B. Freckmann, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [100] a) M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 355; b) M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 18.
- [101] M. Feher, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 31.
- [102] M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 527.
- [103] M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [104] M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 877.
- [105] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 123.
- [106] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1044.
- [107] M. Baudler, G. Kupprat, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 527.
- [108] E. Niecke, A. Nicklowit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 385.
- [109] G. Gustavson, *J. Prakt. Chem. [2]* 54 (1896) 97; 56 (1897) 93.
- [110] M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [111] K.-F. Tebbe, T. Heinlein, unveröffentlicht.
- [112] W. Hölderich, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 127.
- [113] M. Baudler, B. Koll, K. Kazmierczak, unveröffentlicht.
- [114] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
- [115] M. Baudler, Y. Aktalay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [116] M. Baudler, E. Därr, unveröffentlicht; siehe auch [114, 115].
- [117] M. Baudler, Y. Aktalay, unveröffentlicht.
- [118] a) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406; b) M. Feher, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [119] Die Linienverbreiterung im ^1H - ^{31}P -NMR-Spektrum unterhalb -10°C ist – entgegen unserer früheren Interpretation [118a] – auf Einfrieren der Rotation der *tert*-Butylgruppen zurückzuführen.
- [120] M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 299.
- [121] a) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; b) K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [122] M. Baudler, Y. Aktalay, B. Koll, unveröffentlicht.
- [123] M. Baudler, T. Pontzen, unveröffentlicht.
- [124] M. Baudler, B. Koll, Y. Aktalay, unveröffentlicht.
- [125] M. Baudler, V. Arndt, unveröffentlicht.
- [126] M. Baudler, K. Kazmierczak, B. Koll, Y. Aktalay, unveröffentlicht.
- [127] R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [128] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047.
- [129] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höngle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679.
- [130] Die früher von E. Wiberg et al. [131] beschriebene Verbindung P_{10}Ph_6 konnte von uns nicht bestätigt werden.
- [131] E. Wiberg, M. van Ghemen, G. Müller-Schiedmayer, *Angew. Chem.* 75 (1963) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 646.