

3: IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 1984, 2040 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.76$ (s, 4H), 4.27 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 38.76, 80.31, 103.47, 211.03$; MS: m/z 384 (30%, M^+), 356 (7), 328 (40), 300 (16), 272 (40), 244 (100), 216 (80), 160 (37), 112 (21), 104 (18), 56 (13) [5]. - 4: IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 1980, 2038 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.75$ (s, 6H), 1.79 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 2.16 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 3.74 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.44, 37.43, 78.39, 102.88, 102.94, 211.34$; MS: m/z 412 (32%, M^+), 384 (8), 356 (37), 328 (16), 300 (37), 272 (100), 244 (73), 216 (3), 188 (72), 160 (20), 132 (54), 112 (24), 56 (35) [5].

[5] Einzelheiten zur massenspektrometrischen Fragmentierung von 3 und 4:

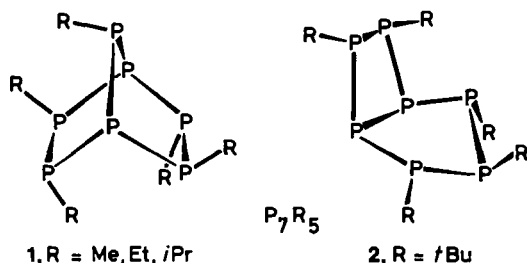
M. Rentzea, A. R. Koray, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[6] H. Vogler, unpublizierte Ergebnisse.

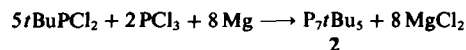
P_7tBu_5 – das erste Bicyclo[3.2.0]heptaphosphan**

Von Marianne Baudler*, Michael Michels, Josef Hahn und Manfred Pieroth

Dichlor(organo)phosphane reagieren mit Metallen in Gegenwart von Phosphor(III)-chlorid zu polycyclischen Organophosphanen P_nR_m ($m < n$)^[1]. Im Molverhältnis $\text{RPCl}_2:\text{PCl}_3 = 5:2$ entstehen bei kleinen Alkylgruppen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) die 2,3,5,6,7-Pentaorgano-bicyclo-[2.2.1]heptaphosphane **1**^[1,2]. Wir haben jetzt im Penta-*tert*-butylheptaphosphan **2** einen neuen P_7R_5 -Strukturtyp und zugleich das erste polycyclische Phosphangerüst mit anelliertem Vierring^[1a] gefunden.



2 bildet sich bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphan und PCl_3 mit Magnesium in Anteilen von ca. 20%.



Daneben entstehen vor allem $(\text{PrBu})_4$ ^[3a], $(\text{PrBu})_3$ ^[3b], P_6tBu_4 ^[4], P_6tBu_6 ^[5], $\text{P}_4t\text{Bu}_3\text{H}$ ^[6a] und $\text{P}_5t\text{Bu}_4\text{H}$ ^[6b]. Die beste Primärausbeute an **2** (ca. 25%) wird bei einem Molverhältnis $t\text{BuPCl}_2:\text{PCl}_3 = 2:1$ (nicht 2.5:1!) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Durch chromatographische Trennung des Produktgemisches kann **2** analysenrein isoliert werden.

Das Heptaphosphan **2** ist ein blaßgelber, bei Raumtemperatur beständiger, licht- und oxidationsempfindlicher Feststoff ($\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$, Zers., geschlossenes Rohr), der sich gut in Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig in Methanol löst. Im Massenspektrum (10 eV, 70°C) tritt neben dem M^+ -Ion (m/z 502; 100%) nur $(M - \text{C}_4\text{H}_9)^+$ auf. Das IR-

Spektrum^[7] zeigt im Bereich der P–P-Valenz- und Deformationsschwingungen deutliche Unterschiede zu dem von **1** ($\text{R} = \text{Me}$)^[2].

Konstitution und räumliche Struktur von **2** ergeben sich aus detaillierten NMR-Studien. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum^[8] beweist die Nichtäquivalenz der fünf *tert*-Butylgruppen. Die zu einer $>\text{PrBu}$ -Gruppe gehörigen ^{31}P - und ^1H -Signale^[8] wurden durch ein „Reverse- ^{31}P - ^1H -Shift-Correlated“-2D-NMR-Spektrum zugeordnet^[9], das indirekt auch die ^{31}P -Signale der Brückenkopf-atome kennzeichnet. Die vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abb. 1) basiert außerdem auf einem COSY 45-Experiment^[10], mit dem die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ermittelt wurden (RMS-Wert der Spektrenberechnung: 0.3; sämtliche Übergänge zugeordnet).

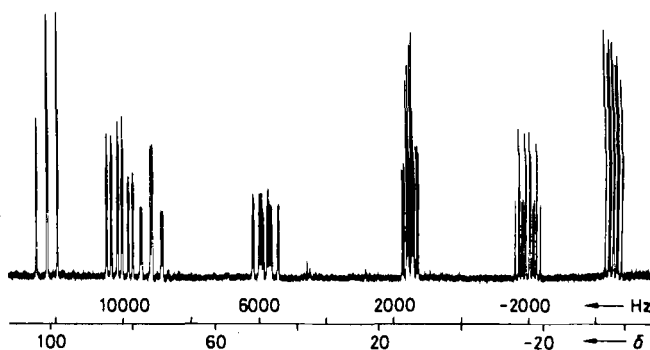


Abb. 1. Beobachtetes 121.497 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 27°C .

Die Signallagen und vor allem die $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1) weisen **2** als einen Bicyclus aus Fünfring und anelliertem Vierring aus. Die große positive $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ -Kopplung ist ein Indiz, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen einander zugewandt sind^[4,11]. Demnach ist der Vierring zum Fünfring

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Parameter [a] von **2** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (15proz.) bei 27°C .

δ	$^1J(\text{PP})$	$^2J(\text{PP})$	$^3J(\text{PP})$
+ 51.3 (P^1)	– 305.9 (P^1P^2)	+ 16.5 (P^1P^3)	+ 47.3 (P^2P^6)
+ 79.0 (P^2)	– 303.5 (P^2P^3)	+ 23.1 (P^1P^4)	– 0.9 (P^3P^6)
+ 104.2 (P^3)	– 320.7 (P^3P^4)	+ 17.6 (P^1P^6)	0.0 (P^3P^7)
+ 86.7 (P^4)	– 328.5 (P^4P^5)	+ 22.0 (P^2P^4)	+ 0.1 (P^4P^7)
– 12.7 (P^5)	– 123.0 (P^5P^6)	+ 3.9 (P^2P^5)	
+ 16.0 (P^6)	– 156.6 (P^6P^7)	+ 9.9 (P^2P^7)	
– 33.9 (P^7)	– 244.5 (P^1P^7)	+ 11.5 (P^3P^5)	
	– 192.3 (P^1P^5)	+ 139.4 (P^4P^6)	
		+ 110.0 (P^5P^7)	

[a] J [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen.

hin stark aufgerichtet und die *t*Bu-Gruppe an P^6 *exo*-ständig angeordnet. Aus den Beziehungen $^2J(\text{P}^5\text{P}^7) \gg ^2J(\text{P}^1\text{P}^6)$ und $^3J(\text{P}^2\text{P}^6) \gg ^3J(\text{P}^4\text{P}^7) \approx ^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$ folgt die *endo*-Stellung der *t*Bu-Gruppe an P^7 sowie die Anordnung der Substituenten im Fünfring. Sterische Wechselwirkungen der *t*Bu-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, M. Michels, Dr. J. Hahn, M. Pieroth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 155. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 154. Mitteilung: M. Baudler, J. Germeshausen, *Chem. Ber.*, im Druck.

Gruppen in 3,7-Position haben zur Folge, daß Vierring und Fünfring an der Nullbrücke P¹–P⁵ gegeneinander verdreht sind. Dies zeigt sich in den unterschiedlichen Werten von ²J(P¹P³) und ²J(P³P⁵) sowie vor allem in den großen Kopplungskonstanten ²J(P⁵P⁷) und ³J(P²P⁶), die durch die resultierende Faltung des Vierrings verursacht werden; der Fünfring sollte verdrehte „envelope“-Konformation haben. **2** liegt aufgrund der Asymmetrie des Moleküls als Enantiomerengemisch vor. Umwandlungen zwischen (+)- und (–)-Form durch gleichzeitige Inversion an P⁶ und P⁷ finden bei Raumtemperatur nicht statt.

Die Struktur von **2** als 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butylbicyclo-[3.2.0]heptaphosphan^[12] ist auf eine Destabilisierung des Strukturtyps **1** als Folge zunehmender sterischer Wechselwirkungen mit wachsender Raumerfüllung der Substituenten an P⁶ und P⁷ zurückzuführen. Unterschiedliche Gerüststrukturen für R = Me, Et, *i*Pr und R = *t*Bu wurden bereits in der Verbindungsklasse P₈R₆ gefunden^[1a]. Bei **2** wird erstmals in einem molekularen polycyclischen Phosphan ein anellierter Vierring als Strukturelement durch sterische Verhältnisse erzwungen^[1a]. Ein Gerüst aus zwei anellierten P₄-Ringen ist hingegen energetisch so ungünstig, daß die mit **2** verwandte Verbindung P₈*t*Bu₄ kein Bicyclo[2.2.0]-, sondern ein Bicyclo[3.1.0]hexaphosphan ist^[4].

Arbeitsvorschrift

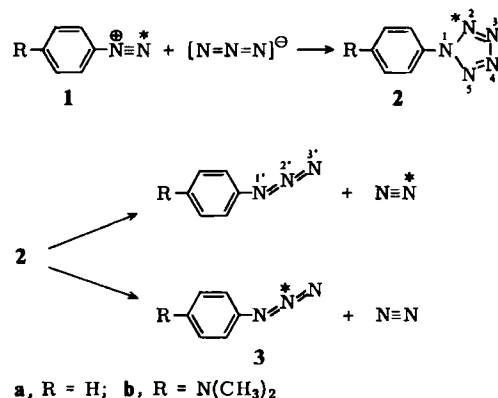
Zu 14.0 g (0.58 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, in 500 mL siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung von 50.9 g (0.32 mol) *t*BuPCl₂ und 22.0 g (0.16 mol) PCl₃ in 200 mL THF getropft. Das gelbe Gemisch wird noch 1 h in der Siedehitze gerührt und dann das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man nimmt den Rückstand in 800 mL *n*-Pentan auf, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht dreimal mit je 400 mL Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der gelbe, viskose Rückstand wird in 100 mL Pentan gelöst und P₈*t*Bu₆ durch Kristallisation bei Raumtemperatur (1 d) abgetrennt. Nach Einengen des Filtrats auf 40 mL wird zweimal an Al₂O₃ mit Pentan unter ³¹P-NMR-spektroskopischer Kontrolle chromatographiert. Die Endreinigung erfolgt durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, Auffangkolben: –78°C). Rasches Abdampfen des Lösungsmittels (Bad: –30°C, Kühlfalle: –196°C, Druck: 0.3 Torr) ergibt 0.59 g reines **2** (2%, bezogen auf *t*BuPCl₂; nicht optimiert).

Eingegangen am 26. Februar 1985 [Z 1193]

Direkter Strukturbeweis für das Pentazol-Ringsystem in Lösung durch ¹⁵N-NMR-Spektroskopie**

Von Raffaello Müller, John D. Wallis und Wolfgang von Philipsborn*

Benzoldiazoniumchlorid **1a** reagiert mit Lithiumazid in Methanol unter Bildung von Phenylazid **3a** und molekularem Stickstoff. Huisgen und Ug^[2] beobachteten, daß diese Reaktion über zwei Mechanismen abläuft. Für den einen wurde Phenylpentazol **2a** als Zwischenprodukt vorgeschlagen^[3]. Dessen Symmetrie erklärt die Gleichverteilung einer ¹⁵N-Markierung aus dem terminalen N-Atom des Diazoniumsalzes **1a** auf die Zersetzungsprodukte Phenylazid **3a** und Stickstoff (Schema 1). In der Folge wurde eine Serie von kristallinen *p*-substituierten Phenylpentazolen bei tiefer Temperatur (–30°C) isoliert^[4], und kürzlich konnte die Struktur des stabilsten Vertreters, *p*-Dimethylaminophenylpentazol **2b**, durch Röntgendiffraktion bei 128 K bestimmt werden^[5]. Wir haben nun die ¹⁵N-NMR-Spektroskopie herangezogen, um diese instabile Verbindung in Lösung bei 238 K zu beobachten und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur zu verfolgen.



Schema 1.

Das ¹⁵N-NMR-Spektrum einer Lösung von kristallinem **2b** mit natürlicher Isotopenverteilung in CDCl₃, gemessen bei 40.56 MHz (9.4 T) und 238 K, ist in Abbildung 1a wiedergegeben. Sogar bei dieser tiefen Temperatur hat sich das Pentazolderivat während der langen Meßzeit (40 h) teilweise unter Bildung von Stickstoff und *p*-Dimethylaminophenylazid **3b** zersetzt; Stickstoff liefert ein breites Signal bei δ = –73^[6,7]; die Anwesenheit von **3b** ist durch einen Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe (Abb. 1b) gesichert. Die Zuordnung der vier ¹⁵N-Resonanzen von **3b** beruht auf Literaturdaten über Phenylazide^[8]. Nur diese Resonanzlinien wurden beobachtet, als das Spektrum der Pentazol-Lösung nach 24 h bei Raumtemperatur erneut gemessen wurde. Die übrigen vier Si-

- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
- [3] a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320; b) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1305.
- [4] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.
- [5] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
- [6] a) M. Baudler, B. Makowka, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; b) M. Baudler, H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 511 (1984) 77.
- [7] IR (<600 cm^{–1}, KI-Preßling): 585 (w), 524 (vw), 509 (vw), 490 (vw), 398 (w, sh), 391 (m), 371 (w, sh), 367 (w), 350 (vw), 337 (vw) cm^{–1}.
- [8] ¹³C{¹H,³¹P}-NMR ([D₆]Benzol, 27°C, 75.47 MHz): 33.9, 33.7, 33.6, 33.2, 32.5 (PC), 32.7, 32.0, 31.4, 30.1, 29.0 (PCC). – ¹H{³¹P}-NMR ([D₆]Benzol, 24°C, 300.13 MHz): 1.45 (P²*t*Bu), 1.56 (P³*t*Bu), 1.39 (P⁴*t*Bu), 1.25 (P⁵*t*Bu), 1.37 (P⁷*t*Bu).
- [9] a) A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* 22 (1976) 345; b) W. E. Hull, persönliche Mitteilung.
- [10] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
- [11] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* B38 (1983) 537.
- [12] Zunächst wurde für die nur massenspektrometrisch identifizierte Verbindung ein Bicyclo[2.2.1]heptaphosphan-Gerüst angenommen [1c].

[*] Prof. Dr. W. von Philipsborn, Dipl.-Chem. R. Müller
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

Dr. J. D. Wallis
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Royal Society of London (J. D. W.) und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Prof. J. D. Dunitz für sein Interesse an dieser Arbeit. – 13. Mitteilung: [1].