

0.05 mol **2a** mit der äquivalenten Menge Natriumazid in 150 mL DMF bei Raumtemperatur führt in 30 min zum Chlortetrazol **7**,  $F_p = 172^\circ\text{C}$ , Ausbeute 60%. Die entsprechende Dibutylaminoverbindung **8** kann aus **2a** über **5** analog durch 1 h Reaktion mit Natriumazid hergestellt werden. Sie schmilzt bei  $87^\circ\text{C}$  und läßt sich in 40% Ausbeute, bezogen auf **5**, isolieren.

Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegt<sup>[8]</sup>. Die Beispiele zeigen, daß Glycosyl-isocyanidchloride leicht zugängliche, wertvolle Zwischenprodukte für Synthesen in der Kohlenhydratreihe sind.

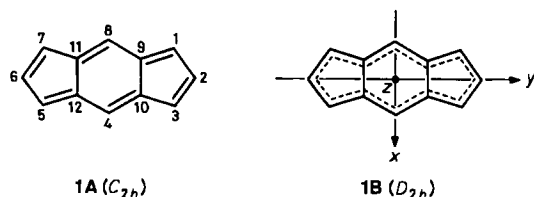
Eingegangen am 17. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 26. Januar 1987 [Z 2015]

- [1] E. Kühle, B. Anders, G. Zumach, *Angew. Chem.* 79 (1967) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 649; E. Kühle, *ibid.* 81 (1969) 18 bzw. 8 (1969) 20.  
[2] T. Hassel, H. P. Müller, DOS 3341018 (1985), Bayer AG; vgl. *Chem. Abstr.* 104 (1986) 51081a.  
[3] M. J. Camarasa, P. Fernández-Resa, M. T. Garcia-Lopez, F. G. de las Heras, P. P. Mendez-Castrillón, A. San Felix, *Synthesis* 1984, 509.  
[4] Man legt das Isothiocyanat **1** bei  $0^\circ\text{C}$  in alkoholfreiem Chloroform vor, chloriert bis zum Verschwinden der IR-Bande der Isothiocyanatgruppe, leitet noch einmal so lange Chlor ein, erwärmt auf Raumtemperatur und zieht Lösemittel, überschüssiges Chlor und Dichlorsulfan über eine Kühlfalle ab. Der Rückstand besteht aus dem Produkt **2**, welches nach üblichen Methoden gereinigt werden kann.  
[5] D. Arlt, DOS 1643975 (1967), Bayer AG; vgl. *Chem. Abstr.* 74 (1971) 87593.  
[6] A. Piskala, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 2060.  
[7] J. C. Jochims, *Angew. Chem.* 77 (1965) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 435.  
[8] Die Isocyanidchloride **2a–c** zeigen eine charakteristische IR-Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ ; in den in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint das Kohlenstoffsignal der funktionellen Gruppe zwischen  $\delta = 131.4$  (**2b**) und  $132.8$  (**2a**).

## Der Einfluß von Substituenten auf die Doppelbindungslokalisierung am Beispiel des *s*-Indacens\*\*

Von Edgar Heilbronner\* und Zhong-zhi Yang  
Für Gerhard Quinkert, zum Sechzigsten

Über die Theorie der Doppelbindungslokalisierung in  $\pi$ -Systemen und der damit oft verbundenen Symmetriereduktion existiert eine umfangreiche Literatur, beginnend mit den Arbeiten von H. C. Longuet-Higgins und L. Salem<sup>[1]</sup> bis zu den Untersuchungen von T. Nakajima et al.<sup>[2,3]</sup>. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über *s*-Indacen **1**<sup>[4]</sup> haben sich Hafner et al.<sup>[5]</sup> mit der Frage befaßt, wie und in welchem Ausmaß Substituenten die Tendenz zur Lokalisierung der Doppelbindungen, d.h. die Differenz



[\*] Prof. Dr. E. Heilbronner  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. Z.-Z. Yang  
Institute for Theoretical Chemistry, Jilin University  
Changchun, Volksrepublik China

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz gefördert.

$\Delta_{\text{loc}}^{\text{deloc}} H_m^0 = \Delta_f H_m^0(\mathbf{1B}) - \Delta_f H_m^0(\mathbf{1A})$  der molaren Standardbildungsenthalpien, beeinflussen. Sie erhielten mit dem MINDO/3-Verfahren die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Eine einigermaßen zuverlässige, quantitative Berechnung von  $\Delta_{\text{loc}}^{\text{deloc}} H_m^0$  ist nur mit Mehrelektronenmodellen möglich, jedoch erweisen sich solche Modelle als wenig ergiebig für die Herleitung heuristischer Regeln, die man qualitativ zur Planung und Deutung von Experimenten verwenden kann. Am Beispiel von *s*-Indacen soll gezeigt werden, wie man zu solchen Regeln gelangen kann.

Vor längerer Zeit wurde ein Algorithmus abgeleitet<sup>[6]</sup>, mit dem die Frage beantwortet werden kann, ob ein  $\pi$ -System, das sich über alle Kohlenstoffatome eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs  $C_nH_m$  (z. B.  $C_{12}H_8 = s$ -Indacen **1**) erstreckt, bevorzugt mit lokalisierten Doppelbindungen (z. B. **1A**) vorliegen wird, oder nicht (z. B. **1B**). Man berechnet zunächst im Rahmen des Standard-HMO-Modells (alle  $\beta_{\mu\nu} = \beta$ , alle  $\alpha_\mu = \alpha$ ; höchstmögliche Symmetrie) die Matrix  $\pi = (\pi_{\mu\nu, \rho\sigma})$  der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten, die für den hier interessierenden Sonderfall der Grundkonfiguration eines neutralen  $\pi$ -Systems mit gerader Zentrenzahl  $n$  und abgeschlossener Elektronenschale durch Gleichung (a) definiert sind<sup>[7]</sup> ( $c_{\mu j}$  ist der Koeffizient des  $p$ -Orbitals am Zentrum  $\mu$  im MO  $\psi_j$ ;  $x_j$  ist der  $j$ -te Ei-

$$\pi_{\mu\nu, \rho\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{k=\frac{n}{2}+1}^n \frac{(c_{\mu j} c_{\nu k} + c_{\mu k} c_{\nu j})(c_{\rho j} c_{\sigma k} + c_{\rho k} c_{\sigma j})}{x_j - x_k} \quad (\text{a})$$

genwert der Hückel-Matrix). In einem zweiten Schritt berechnet man die Eigenwerte  $\lambda_r$  und die dazu gehörigen Eigenvektoren  $u_r = (u_{\mu\nu, r})$  der Matrix  $\pi$ . Ist der größte Eigenwert  $\lambda_{\text{max}}$  größer als ein kritischer Wert  $\lambda_{\text{crit}}$ , wird das  $\pi$ -System lokalisierte Bindungen bevorzugen, so wie sie durch den  $\lambda_{\text{max}}$  entsprechenden Eigenvektor  $u_{\text{max}} = (u_{\mu\nu, \text{max}})$  beschrieben werden.  $\lambda_{\text{crit}}$  ist eine Funktion der  $\sigma$ -Kraftkonstante der CC-Bindungen, des Werts  $\beta_0$  des Resonanzintegrals und der Ableitung  $\beta'_0 = (d\beta/dR)_0$  beim Abstand  $R_0$  zwischen gebundenen Zentren. Eine erste grobe Abschätzung liefert  $\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$ <sup>[6]</sup>. Bei nicht-alternierenden  $\pi$ -Systemen ergab sich unter anderem<sup>[8]</sup>: Azulen:  $\lambda_{\text{max}} = 1.3$ ; Pentalen:  $\lambda_{\text{max}} = 2.4$ ; *s*-Indacen:  $\lambda_{\text{max}} = 1.6$ . Wie bekannt, zeigt Azulen keine, Pentalen<sup>[9]</sup> hingegen eine ausgeprägte Bindungsalternanz.

Beschränken wir uns zunächst auf rein induktive Störungen, d.h. ein Substituent X in Stellung  $\zeta$  des  $\pi$ -Systems stört den lokalen  $\alpha$ -Wert um  $\delta\alpha_\zeta = \delta h_\zeta \beta$ , so wird der Einfluß von X auf die Lokalisierungstendenz durch das Vorzeichen und den Betrag von  $\delta\lambda_{\text{max}}$  [Gl. (b)] bestimmt. Substituiert man *s*-Indacen in den symmetrieäquivalenten Positionen  $\zeta = 1, 3, 5, 7$  oder  $\zeta = 2, 6$  oder  $\zeta = 4, 8$  so, daß die  $D_{2h}$ -Symmetrie von **1B** erhalten bleibt, findet man Substituenteneinflüsse gemäß (c).

$$\delta\lambda_{\text{max}} = \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial\alpha_\zeta} \right) \delta\alpha_\zeta = \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial h_\zeta} \right) \delta h_\zeta \quad (\text{b})$$

$$\begin{aligned} \zeta = 1, 3, 5, 7 \quad \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial h_\zeta} \right) &= 0.95 \\ \zeta = 2, 6 &= -0.50 \\ \zeta = 4, 8 &= 0.63 \end{aligned} \quad (\text{c})$$

Für X = Alkyl beträgt  $\delta\alpha_\zeta \approx 1\text{ eV}^{[10]}$ , d.h.  $\delta h_\zeta \approx -0.3$ , wenn man für  $\beta \approx -3\text{ eV}$  annimmt. Einsetzen der Werte von (c) in (b) liefert für 1,3,5,7-Tetraalkyl-*s*-indacen **2**  $\delta\lambda_{\text{max}} = -0.28$  und für 2,4,6,8-Tetraalkyl-*s*-indacen **3**  $\delta\lambda_{\text{max}} = -0.04$ . Die resultierenden  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind in Ta-

belle 1 angegeben. Aus ihnen folgt als Voraussage für **2** eine Verringerung der Lokalisierungstendenz, während für **3** keine signifikante Änderung verglichen mit **1** zu erwarten ist. Dies stimmt mit den MINDO/3-Resultaten<sup>[5]</sup> überein.

Tabelle 1. Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungslokalisierung in *s*-Indacen und *s*-Indacen-Derivaten.

Substituenten	$\Delta_{\text{loc}}^{\text{deloc}} H_m^{\text{D}}$ [a] [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda'_{\text{max}}$ [b]
<b>1</b> (unsubstituiert)	40	1.57	(1.57)
<b>2</b> (1,3,5,7-Tetraalkyl)	8	1.38 [c]	1.35
<b>3</b> (2,4,6,8-Tetraalkyl)	40	1.53 [c]	1.57
<b>4</b> (4,8-Diamino)	<0	1.03 [d]	
<b>5</b> (2,6-Dicyan)	25	1.44 [e]	

[a] Berechnet nach dem MINDO/3-Verfahren [5]. Man beachte, daß wegen der im MINDO/3-Verfahren verwendeten Näherungen die absoluten Werte mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein können; vgl. D. F. V. Lewis, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1111. [b] Berechnet nach Gleichung (f) unter Berücksichtigung der Mehrfachsubstitution mit  $\delta h_{\zeta} = -0.3$ . [c] Für die induktive Störung durch eine Alkylgruppe wurde  $\delta h_{\zeta} = -0.3$  verwendet. [d] Für die Aminogruppe:  $\alpha_N = \alpha + \beta$ ;  $\beta_{C-N} = \beta$ . [e] Für die Nitrilgruppe:  $\alpha_N = \alpha + \beta$ ;  $\beta_{C-N} = 1.2\beta$ ;  $\beta_{C-CN} = \beta/\sqrt{2}$ .

Um das Ergebnis zu analysieren, ist es von Vorteil,  $\lambda_{\text{max}}$  zuerst in der Form von Gleichung (d) zu schreiben. Daraus erhält man durch eine Störungsrechnung erster Ordnung Gleichung (e). Entwickelt man die rechte Seite von Gleichung (e), ergibt sich, daß nur jene Terme wesentlich zu  $\delta\lambda_{\text{max}}$  beitragen, die sich [vgl. Gl. (a)] auf die MOs  $j = n/2 = \text{HOMO}$  und  $k = 1 + n/2 = \text{LUMO}$  beziehen. Diese Terme werden in erster Ordnung größer (kleiner), wenn durch die substituentenbedingte Störung die Differenz  $x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}$  kleiner (größer) wird, da sich in dieser Näherung die  $c_{\mu j}$  nicht ändern. Ist der Einfluß eines Substituenten *X* an Position  $\zeta$  rein induktiv, gilt  $x'_j = x_j + c_{\zeta j}^2 \delta h_{\zeta}$ , und man erhält als grobe Schätzung für den Wert  $\lambda'_{\text{max}}$  des in Position  $\zeta$  gestörten Systems (vgl. Tabelle 1) Ausdruck (f). Obschon diese Beziehung nur bedingt als Diskussions-

$$\lambda_{\text{max}} = \mathbf{u}_{\text{max}}^T \boldsymbol{\pi} \mathbf{u}_{\text{max}} \quad (\text{d})$$

$$\delta\lambda_{\text{max}} = \mathbf{u}_{\text{max}}^T \left( \frac{\partial \pi_{\mu\nu, \rho\sigma}}{\partial h_{\zeta}} \right) \mathbf{u}_{\text{max}} \quad (\text{e})$$

grundlage verwendet werden darf<sup>[11]</sup>, liefert sie einige qualitativ nützliche Regeln:

$$\lambda'_{\text{max}} \approx \lambda_{\text{max}} \left( 1 + \frac{(c_{\zeta, \text{HOMO}}^2 - c_{\zeta, \text{LUMO}}^2) \delta h_{\zeta}}{x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}} \right)^{-1} \quad (\text{f})$$

grundlage verwendet werden darf<sup>[11]</sup>, liefert sie einige qualitativ nützliche Regeln:

1) Große, substituentenbedingte Änderungen der Lokalisierungstendenz sind nur für Systeme mit *kleinem* Abstand  $x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}$  zu erwarten.

2) Wird durch einen Substituenten der Abstand  $x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}$  verkleinert (vergrößert), so wird die Lokalisierungstendenz verstärkt (verringert).

Dazu ist folgendes anzumerken:

1) Da ein kleiner Abstand  $x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}$  a priori zu einem großen  $\lambda_{\text{max}}$  des ungestörten Systems führt, wird man große Änderungen der Lokalisierungstendenz durch induktiv wirksame Substituenten nur bei diesen Systemen erwarten. Von Interesse sind natürlich vor allem Systeme mit  $\lambda_{\text{max}} \approx \lambda_{\text{crit}}$  (z. B. *s*-Indacen), bei denen in Abhängigkeit von den Substituenten der Grundzustand lokalisierte oder delokalisierte  $\pi$ -Bindungen aufweisen sollte. Die kritische Größe ist  $c_{\zeta, \text{HOMO}}^2 - c_{\zeta, \text{LUMO}}^2$ ; ihr Vorzeichen bestimmt die Richtung und ihr Betrag das Ausmaß der Änderung. Da in

alternierenden Systemen immer  $c_{\zeta, \text{HOMO}}^2 = c_{\zeta, \text{LUMO}}^2$  gilt, folgt aus (f), daß für alternierende Moleküle mit abgeschlossenen Schalen keine (oder nur kleine) substituentenabhängige Änderungen der Lokalisierungstendenz zu erwarten sind.

2) Vorzeichen und Betrag der Änderung  $\delta(x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}})$  können bei bekannter Störung  $\delta h_{\zeta}$  direkt aus Orbitaldiagrammen abgelesen werden. Als Beispiel diene *s*-Indacen (Abb. 1), das allerdings ein Sonderfall ist, da es im HMO-Modell zwei zufällig entartete HOMOs aufweist<sup>[12]</sup>.

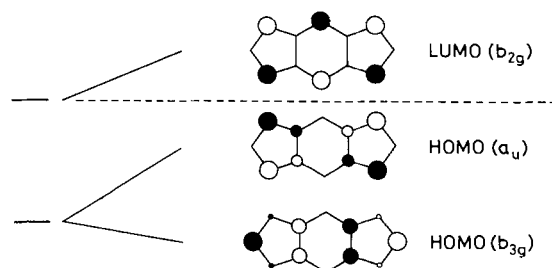


Abb. 1. HMO-Orbitaldiagramm der Grenzorbitale von **1**.

Ersetzt man beispielsweise an den Zentren 4 und 8 die Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ( $\delta h_{\zeta} < 0$ ), bleiben die Energien der HOMOs unverändert, während das LUMO angehoben wird; der Abstand  $x_{\text{HOMO}} - x_{\text{LUMO}}$  wird größer, und  $\lambda_{\text{max}}$  wird kleiner. Die Delokalisierungstendenz wird also verstärkt. Aus dieser Betrachtungsweise ergibt sich eine zunächst attraktiv scheinende Regel: Induktiv wirksame Substituenten, die eine bathochrome (hypsochrome) Verschiebung der LUMO  $\leftarrow$  HOMO-Bande im UV/VIS-Spektrum bewirken<sup>[13]</sup>, verstärken (schwächen) die Tendenz zur Doppelbindungslokalisierung. In diesem Zusammenhang sei auf die elegante Behandlung der Doppelbindungslokalisierung durch Nakajima et al.<sup>[14]</sup> als Pseudo-Jahn-Teller-Effekt hingewiesen. Der Anwendung dieser an sich eleganten Regel sind leider Grenzen gesetzt<sup>[11]</sup>.

3) Die genannten Regeln lassen sich auch auf konjugative Störungen ausdehnen. So findet man beispielsweise, daß zwei Aminogruppen in den Positionen 4 und 8 ein völlig delokalisiertes Molekül erwarten lassen (**4** in Tabelle 1). Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der MINDO/3-Rechnung<sup>[5]</sup> und den experimentellen Befunden<sup>[15]</sup>. Dagegen wird bei zwei Nitrilgruppen in den Positionen 2 und 6 (**5**) eine Reduktion der Lokalisierungstendenz vorausgesagt, die allerdings geringer sein sollte als in **2**. Auch dies stimmt mit den MINDO/3-Ergebnissen<sup>[5]</sup> überein.

Eingegangen am 22. Dezember 1986 [Z 2022]

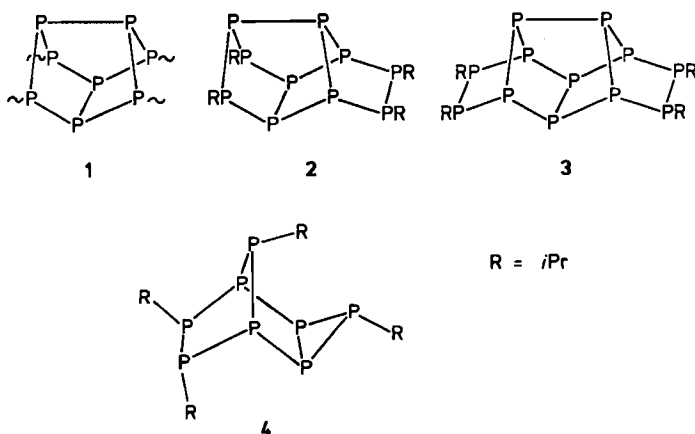
- [1] H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 251 (1959) 172; *ibid.* 257 (1960) 445.
- [2] T. Nakajima, S. Katagiri, *Mol. Phys.* 7 (1964) 149.
- [3] A. Toyota, T. Nakajima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1731, zit. Lit.
- [4] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2 (1971) 1.
- [5] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630.
- [6] G. Binsch, E. Heilbronner, J. N. Murrell, *Mol. Phys.* 11 (1966) 305; G. Binsch, E. Heilbronner in A. Rich, N. Davidson (Hrsg.): *Structural Chemistry and Molecular Biology*, W. H. Freeman and Co., San Francisco 1968, S. 815.
- [7] C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 191 (1947) 39; *ibid.* 193 (1948) 447; für eine allgemeinere Definition von  $\pi_{\mu\nu, \rho\sigma}$  siehe E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Band 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [8] G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* 24 (1968) 1215.

- [9] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575; B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511.
- [10] E. Heilbronner, J. P. Maier (*Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy*) in C. R. Brundle, A. D. Baker (Hrsg.): *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1, Academic Press, London 1977.
- [11] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, unveröffentlicht.
- [12] Einer Rechnung mit effektiver Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung (PPP) entnimmt man, daß das Orbital  $a_u$  (= HOMO) energetisch höher liegt als das Orbital  $b_g$  (= HOMO-1).
- [13] H. C. Longuet-Higgins, R. G. Sowden, *J. Chem. Soc.* 1952, 1404.
- [14] T. Nakajima, A. Toyota, S. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1022.
- [15] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.

## **$P_8iPr_4$ – das erste Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octaphosphan\*\***

Von Marianne Baudler\*, Bernhard Koll,  
Christoph Adamek und Rolf Gleiter\*

Im Unterschied zu den Cycloalkanen sind Cyclophosphane durch die herausragende Bildungstendenz von Fünfring-Strukturelementen geprägt<sup>[1]</sup>. So ist die  $P_5(4)$ -Einheit 1 eine wesentliche Baugruppe des Hittorfschen Phosphors<sup>[2]</sup> und das zentrale Teilgerüst der Organophosphane  $P_{10}iPr_4$  2<sup>[3]</sup> und  $P_{12}iPr_4$  3<sup>[4]</sup>. Überraschenderweise konnte das Phosphorhydrid  $P_8H_4$  in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid aber nur in relativ kleinen Mengen massenspektrometrisch nachgewiesen werden<sup>[5]</sup>. Ebenso zeigten Versuche zur Synthese entsprechender Organoderivate<sup>[3,6]</sup>, daß die isolierte Baugruppe 1 keine bevorzugte Bildungstendenz aufweist und gegenüber Disproportionierungsreaktionen nur mäßig beständig ist. Das am besten zugängliche 2,4,6,8-Tetraisopropyl-tricyclo[3.3.0.3<sup>7</sup>]octaphosphan mit Bisnoradamantan-analoger Struktur konnte daher zunächst nur auf 15 Mol-%<sup>[3]</sup>, kürzlich dann auf 27%<sup>[6]</sup> im Gemisch mit anderen Isopropylcyclophosphanen angereichert werden. Aufgrund der Spannung von 1, die sich z. B. bei 3 in einer deutlichen Aufweitung der Bindungslängen der beiden Nullbrücken äußert<sup>[4]</sup>, ist eine Stabilisierung offensichtlich nur durch Einbau in größere  $P_n$ -Gerüste möglich. Wir haben jetzt mit dem thermisch sehr beständigen  $P_8iPr_4$ -Isomer 4 einen neuen  $P_8R_4$ -Strukturtyp mit Homonorboren-analoger Konstitution gefunden.



[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. B. Koll, Dr. C. Adamek  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

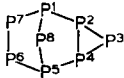
Prof. Dr. R. Gleiter  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 176. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 175. Mitteilung: M. Baudler, D. Düster, Z. Naturforsch. B. im Druck.

4 wird bei der Thermolyse des Produktgemischs der Reaktion von  $iPrPCl_2$  und  $PCl_3$  mit Magnesium, das vor allem aus  $P_7iPr_5$ ,  $P_9iPr_5$ ,  $P_7iPr_3$  und  $P_9iPr_3$  besteht<sup>[7]</sup>, nach massenspektrometrischen Untersuchungen zu etwa 3 Mol-% gebildet; daneben liegen  $P_9iPr_3$ ,  $P_7iPr_3$ ,  $(PiPr)_4$ ,  $P_7iPr_5$ ,  $P_9iPr_4$  und kleine Anteile weiterer Isopropylcyclophosphane vor. Durch schrittweise Trennung des Thermolysats (Säulenchromatographie, fraktionierende Sublimation) konnte 4 als sehr schwach gelbe, ölige, oxidationsempfindliche Flüssigkeit in ca. 95proz. Reinheit isoliert werden<sup>[8]</sup>. Die Zusammensetzung ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum, dessen charakteristische Linie vom Fragment  $[M - C_3H_7]^+$ <sup>[9]</sup> herrührt.

Daß 4 nicht das Gerüst 1 enthält, zeigt sich am Auftreten von  $^{31}P$ -NMR-Signalen in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen typischen Hochfeldbereich<sup>[11]</sup>. Konstitution und Struktur ergeben sich aus einer vollständigen Analyse des  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums; Größenordnung und relative Vorzeichen der P,P-Kopplungskonstanten wurden durch „Selective-Population-Transfer“ (SPT)-Experimente<sup>[9]</sup> ermittelt. Wie die chemischen Verschiebungen und die

Tabelle 1.  $^{31}P$ -NMR-Parameter [a] von 4 in  $[D_6]Benzol$  bei 25°C [b].



$\delta$	$^1J(PP)$	$^2J(PP)$	$^3J(PP)$
+ 84.2 ( $P^1$ )	–301.3 ( $P^1P^2$ )	–11.5 ( $P^1P^3$ )	– 6.9 ( $P^2P^6$ )
–187.0 ( $P^2$ )	–233.9 ( $P^2P^3$ )	+ 8.1 ( $P^1P^6$ )	+ 6.5 ( $P^3P^6$ )
–103.8 ( $P^3$ )	–236.5 ( $P^3P^4$ )	+59.0 ( $P^1P^5$ )	–21.1 ( $P^3P^7$ )
–189.1 ( $P^4$ )	–327.3 ( $P^4P^5$ )	– 7.6 ( $P^1P^6$ )	–15.2 ( $P^3P^8$ )
+ 78.1 ( $P^5$ )	–330.6 ( $P^5P^6$ )	+14.5 ( $P^2P^5$ )	– 9.5 ( $P^4P^7$ )
+ 52.1 ( $P^6$ )	–269.7 ( $P^6P^7$ )	+62.1 ( $P^2P^7$ )	
+ 1.6 ( $P^7$ )	–333.3 ( $P^7P^8$ )	+27.3 ( $P^2P^8$ )	
+ 15.8 ( $P^8$ )	–276.1 ( $P^7P^8$ )	–10.9 ( $P^3P^5$ )	
	–200.4 ( $P^2P^4$ )	+15.3 ( $P^4P^6$ )	
	–264.6 ( $P^5P^8$ )	+38.0 ( $P^4P^8$ )	
		– 2.0 ( $P^5P^7$ )	
		+29.3 ( $P^6P^8$ )	
		– 6.0 ( $P^7P^8$ )	

[a]  $J$  [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1J(PP)$ -Kopplungen. [b] „Root mean square“ (RMS)-Wert der Spektrenberechnung: 0.5; von 1196 Übergängen 216 aus SPT-Experimenten ermittelte zugeordnet.

$^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1) sowie das Aufspaltungsmuster der einzelnen Signalgruppen zeigen, weist 4 ein Gerüst aus einer Norbornan-analogen  $P_7$ -Gruppe mit anelliertem Dreiring auf. Entsprechend der Nichtäquivalenz aller acht P-Atome sind die Substituenten an der Zweierbrücke *trans*-ständig. Die *exo*-Stellung der *iPr*-Gruppe an  $P^7$  und des Dreirings folgt nach vorliegenden Erfahrungen<sup>[10]</sup> aus der Beziehung  $\delta(P^6) \gg \delta(P^7)$  und aus der großen positiven  $^2J_{P^2P^7}$ -Kopplung. Die Anordnung der übrigen Substituenten geht aus den  $^2J_{PP}$ -Fernkopplungen hervor, die je nach Orientierung der freien Elektronenpaare zueinander charakteristische Werte aufweisen<sup>[10,11]</sup>. 4 ist demnach ein 3-*anti*-6-*endo*-7-*exo*-8-*syn*-Tetraisopropyl-*exo*-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octaphosphan (-octaphospha-*exo*-homonorboren), das aufgrund der Asymmetrie des Moleküls als Enantiomerenpaar vorliegt. Nach MNDO-Rechnungen<sup>[12]</sup> für  $P_8Me_4$  ist das *exo*-Homonorboren-Isomer ( $\Delta H_f^\circ = -120.1$  kcal/mol) stabiler als das Bisnoradamantan-Isomer ( $\Delta H_f^\circ = -115.8$  kcal/mol). Das 4 entsprechende Polycycloalkan  $C_8H_{12}$  ist bereits seit einiger Zeit bekannt<sup>[13]</sup>.