

- [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_{3g} (= HOMO - 1).
- [13] H. C. Longuet-Higgins, R. G. Sowden, *J. Chem. Soc.* 1952, 1404.
- [14] T. Nakajima, A. Toyota, S. Fuji, *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^{2,4}]octaphosphoran**

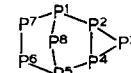
Von Marianne Baudler*, Bernhard Koll,
Christoph Adamek und Rolf Gleiter*

Im Unterschied zu den Cycloalkanen sind Cyclophosphane durch die herausragende Bildungstendenz von Fünfring-Strukturelementen geprägt^[1]. So ist die $P_8(4)$ -Einheit 1 eine wesentliche Baugruppe des Hittorfischen Phosphors^[2] und das zentrale Teilgerüst der Organophosphane $P_{10}iPr_4$ 2^[3] und $P_{12}iPr_4$ 3^[4]. Überraschenderweise konnte das Phosphorhydrid P_8H_4 in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid aber nur in relativ kleinen Mengen massenspektrometrisch nachgewiesen werden^[5]. Ebenso zeigten Versuche zur Synthese entsprechender Organoderivate^[3,6], 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[3.3.0.0^{3,7}]octaphosphoran mit Bisnoradamantan-analoger Struktur konnte daher zunächst nur auf 15 Mol-%^[3], kürzlich dann auf 27%^[6] 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^[4], 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 Homonorbornen-analoger Konstitution gefunden.

4 wird bei der Thermolyse des Produktgemisches 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^[7], nach massenspektrometrischen Untersuchungen zu etwa 3 Mol-% gebildet; daneben liegen P_9iPr_3 , P_7iPr_3 , $(P_7iPr)_4$, P_7iPr_5 , P_6iPr_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^[8]. Die Zusammensetzung ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum, dessen charakteristische Linie vom Fragment $[M - C_3H_2]^+$ herrührt.

Daß 4 nicht das Gerüst 1 enthält, zeigt sich am Auftreten von ^{31}P -NMR-Signalen in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen typischen Hochfeldbereich^[11]. 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^[9] ermittelt. Wie die chemischen Verschiebungen und die

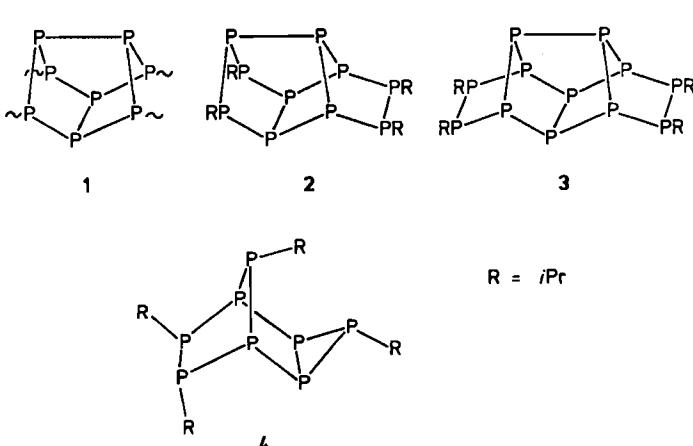
Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Parameter [a] von 4 in $[D_6]Benzol$ bei 25°C [b].



δ	$^1J(PP)$	$^2J(PP)$	$^3J(PP)$
+ 84.2 (P^1)	- 301.3 (P^1P^2)	- 11.5 (P^1P^3)	- 6.9 (P^1P^6)
- 187.0 (P^2)	- 233.9 (P^2P^3)	+ 8.1 (P^1P^4)	+ 6.5 (P^1P^6)
- 103.8 (P^3)	- 236.5 (P^3P^4)	+ 59.0 (P^1P^5)	- 21.1 (P^1P^7)
- 189.1 (P^4)	- 327.3 (P^4P^5)	- 7.6 (P^1P^6)	- 15.2 (P^1P^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^1P^7)	+ 27.3 (P^2P^8)	
+ 15.8 (P^8)	- 276.1 (P^1P^8)	- 10.9 (P^1P^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^[10] aus der Beziehung $\delta(P^6) > \delta(P^7)$ 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^[10,11]. 4 ist demnach ein 3-*anti*-6-*endo*-7-*exo*-8-*syn*-Tetraisopropyl-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octaphosphoran (-octaphosphoranoxy-homonorbornen), das aufgrund der Asymmetrie des Moleküls als Enantiomerenpaar vorliegt. Nach MNDO-Rechnungen^[12] für P_8Me_4 ist das *exo*-Homonorbornen-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^[13].



[*] 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.



Das $P_8(4)$ -Gerüst I leitet sich von dem $P_7(5)$ - und $P_6(4)$ -Gerüst II^[14] bzw. III^[15] durch Ankondensieren einer Einer- bzw. Zweierbrücke und von dem $P_9(3)$ -Gerüst IV^[7] durch Entfernen einer Einerbrücke ab. Diese engen strukturellen Beziehungen^[1,3] sind wahrscheinlich auch für die thermolytische Genese von 4 entscheidend.

Eingegangen am 22. Dezember 1986 [Z 2025]

- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047; *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 125.
- [3] M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 275.
- [4] M. Baudler, Y. Aktalay, V. Arndt, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1002.
- [5] M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 106.
- [6] M. Baudler, V. Arndt, B. Koll, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 428.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** Unter Inertgas werden 51.6 g eines Isopropylphosphan-Gemisches (erhalten durch zweimalige Umsetzung von je 123.2 g (0.85 mol) $iPrPCl_2$, 233.5 g (1.70 mol) PCl_3 und 82.6 g (3.40 mol) Magnesium in 1200 mL wasserfreiem, siedendem Tetrahydrofuran, 4 h) 7 h bei 230°C unter Röhren thermolysiert. Aus dem hellroten, bei Raumtemperatur hochviskosen Öl wird der gebildete weiße Phosphor über ein Kniestück bei 10^{-2} Torr abkondensiert (Bad: 50°C, Vorlagekolben: -196°C). Der Rückstand wird in möglichst wenig *n*-Hexan gelöst und portionsweise dreimal an Al_2O_3 mit Hexan (^{31}P -NMR- und massenspektroskopische Kontrolle) chromatographiert. Nach Vereinigen der Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an 4 und Abziehen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum fraktionierend sublimiert (Hg-Diffusionspumpe, Kühlfinger: -196°C); bei einer Badtemperatur von 55-60°C und einer Sublimationsgeschwindigkeit von ca. 13 mg/h werden 0.22 g 4 (Reinheit >95%, ^{31}P -NMR) erhalten.
- [9] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1038.
- [10] Siehe beispielsweise: M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 7; M. Baudler, E. Därr, G. Binsch, D. S. Stephenson, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1671.
- [11] J. Hahn in J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986, S. 331.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
- [13] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4256; H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, *ibid.* 86 (1964) 1347.
- [14] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
- [15] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heintlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.

$P_8tBu_6O_6$ – ein hochoxidiertes Cyclophosphoran mit intaktem P-Gerüst**

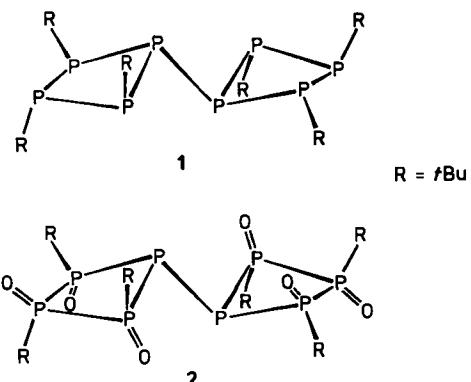
Von Marianne Baudler* und Joachim Germeshausen

Verbindungen mit einem Gerüst aus dreibindigen P-Atomen sind im allgemeinen leicht oxidierbar und daher häufig auch selbstentzündlich^[1]. Im Gegensatz dazu ist Hexa-*tert*-butyloctaphosphoran 1 an Luft über Wochen bestän-

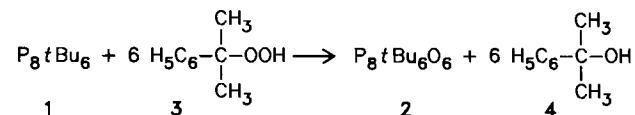
[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. J. Germeshausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 177. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 176. Mitteilung: M. Baudler, B. Koll, C. Adamek, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 4.

dig^[2]. Nachdem wir vor kurzem durch Oxidation von P_6tBu_4 und P_7tBu_5 mit Luftsauerstoff die Monoxide P_6tBu_4O bzw. P_7tBu_5O mit exocyclic gebundenem Sauerstoff darstellen konnten^[3], ist uns jetzt mit anderen Oxidationsmitteln die Überführung von 1 in das Hexoxid 2 gelungen.



1 reagiert selbst mit reinem Sauerstoff in Lösung erst bei erhöhter Temperatur; dabei entsteht unter P-P-Bindungsspaltung hauptsächlich 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphandioxid als Gemisch der beiden Diastereomere^[4]. Mit Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und Cumolhydroperoxid bildet sich dagegen schon bei Raumtemperatur unter Erhalt des P_8 -Gerüstes das Hexoxid 2, während oberhalb von 30°C gleichfalls Zerfall in P_2 -Einheiten eintritt. Besonders selektiv verläuft die Oxidation von 1 zu 2 mit Cumolhydroperoxid 3.



Verbindung 2 zeigt eine herausragende Bildungstendenz und ist schon beim Reaktantenverhältnis 1:1 neben sauerstoffärmeren Oxiden ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar; bei Umsetzung im Molverhältnis 1:4 bis 1:90 entsteht sie als Hauptprodukt. Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) kann das Beiprodukt 4 abgetrennt und 2 analysenrein isoliert werden^[5]. Das Hexoxid 2 ist ein farbloser, feinkristalliner Feststoff (F_p =252–253°C, Zers., geschlossenes Rohr), der gegenüber Luftsauerstoff beständig ist. Er löst sich in organischen Solventen bei Raumtemperatur kaum, ab ca. 50°C nur unter Zersetzung. Im Massenspektrum (15 eV, 150°C) tritt als Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen (m/z 629, 100%) das Fragment-Ion $[M-tBu]^+$ auf. Das IR-Spektrum zeigt eine mittelstarke Bande bei 1260 cm^{-1} im Bereich der P=O-Valenzschwingungen.

Konstitutionsbeweisend für 2 ist das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, das wegen der Schwerlöslichkeit der Reinsubstanz am Rohprodukt (80 P-% 2, gelöst in Toluol) gemessen wurde (121.5 MHz). Es zeigt drei Multipletts eines $AA'B_2B_2CC'$ -Spinsystems bei δ =+117, +82 und -57 (Intensitätsverhältnis 1:2:1). Aus dem 1H -gekoppelten Spektrum ist ersichtlich, daß die beiden Tieffeldgruppen den sechs *tert*-butylsubstituierten P-Atomen entsprechen. Die Aufspaltungsmuster der Multipletts sind ein Indiz, daß Sauerstoff ausschließlich exocyclic an 1 gebunden ist. Welche der P-Atome als λ^5 -Phosphor vorliegen, geht aus der unterschiedlichen Tieffeldverschiebung der Signale für die einzelnen P-Kerne gegenüber der Ausgangs-