

Polyphosphorverbindungen – neue Ergebnisse und Perspektiven**

Von Marianne Baudler*

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyphosphorverbindungen haben – im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten und auch technisch wichtigen Mono- und Diphosphorverbindungen der maximalen Oxidationsstufe dieses Elementes – bis vor zwei Jahrzehnten ein Schattendasein geführt. Ein Grund dafür waren die Eigenschaften dieser Verbindungen, die ihre Handhabung und strukturelle Charakterisierung erschwerten. Durch die Entwicklung moderner präparativer Arbeitstechniken und vor allem durch die methodische Weiterentwicklung der Kernresonanzspektroskopie ließen sich diese Probleme lösen, so daß in letzter Zeit ein faszinierendes neues Teilgebiet der Phosphorchemie erschlossen werden konnte, über das erstmals vor fünf Jahren zusammenfassend berichtet worden ist. Seitdem hat der Ausbau dieser „Element-nahen“ Chemie des Phosphors weiterhin beeindruckende Fortschritte gemacht; heute ist eine erstaunliche Vielfalt von Verbindungen mit einem Gerüst aus Phosphorketten oder -ringen bekannt. Daß dieses Gebiet aber noch immer gut für Überraschungen ist, zeigt die jüngst beim Aufbau von P-reicheren aus P-ärmeren Polyphosphiden in Lösung beobachtete spontane Bildung des „aromatischen“ Pentaphosphacyclopentadienid-Ions, P_5^- , ebenso wie die Entdeckung der Inversion des Phosphors bei tetra- und pentacyclischen Organophosphanen.

1. Einleitung

Das Gebiet der Polyphosphorverbindungen hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten eindrucksvoll entwickelt. Während Verbindungen mit einem Gerüst aus direkt miteinander verknüpften Phosphoratomen bis in die siebziger Jahre hinein noch als Laboratoriumsraritäten betrachtet wurden, ist inzwischen erkennbar, daß Phosphor nach Kohlenstoff das Element mit der am stärksten ausgeprägten Fähigkeit zur Bildung von homonuclearen Element-Element-Bindungen ist. Daß diese „Kohlenstoff-analoge Seite“ der Phosphorchemie lange übersehen worden ist, hängt sicherlich auch mit der herausragenden technischen Bedeutung vieler „klassischer“ Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 zusammen, die das Interesse vorrangig auf diese Substanzklassen konzentrierte. In letzter Zeit ist jedoch mit der Auffindung einer überraschenden Vielfalt von „niedervalenten“ Phosphorverbindungen unterschiedlicher Strukturtypen ein neues Kapitel in der Chemie dieses Elementes aufgeschlagen worden, dessen Umfang und Bedeutung noch kaum überschaubar ist. Diese „Element-nahe“ Chemie umspannt den weiten Bereich von kleinen Molekülen über mittelgroße Atomensembles bis zu hochmolekularen Feststoffen und ist damit ein wichtiges Bindeglied zwischen anorganischer Molekülchemie und Festkörperchemie.

Über die Entwicklung auf dem Gebiet der Polyphosphorverbindungen bis 1982 ist bereits zusammenfassend berichtet worden^[1]. Der vorliegende Fortschrittsbericht beschränkt sich daher auf die in jüngster Zeit erzielten Er-

gebnisse. Die Bemühungen der letzten Jahre dienten vornehmlich der Erweiterung der phänomenologischen Basis mit dem Ziel,

- a) ein umfassendes Strukturkonzept zu gewinnen und
- b) das Reaktionsverhalten von ketten- und ringförmigen Polyphosphorverbindungen zu sondieren.

2. Phosphorhydride und partiell organosubstituierte Phosphane

Verbindungen mit Gerüsten aus dreibindigen Phosphoratomen können kettenförmige oder cyclische Struktur haben. Die Stammverbindungen sind die jeweiligen Phosphorhydride oder Phosphane.

2.1. Existenz, Eigenschaften und Strukturbestimmung

Die Vielzahl der beim Phosphor bekannten Hydride wird nur noch von denen des Kohlenstoffs übertroffen. Der gegenwärtige Kenntnisstand geht aus Tabelle 1 hervor. In den letzten Jahren konnten bei der Thermolyse von Diphosphan und anderen phosphorärmeren Hydriden allein 31 neue Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen mit bis zu 22 P-Atomen im Molekül massenspektroskopisch identifiziert werden. Damit wurden frühere Lücken in der Systematik^[1] weitgehend geschlossen und Glieder zweier weiterer Phosphanreihen der Zusammensetzung P_nH_{n-16} und P_nH_{n-18} aufgefunden.

Zweifelloos ist aber die Gesamtzahl der möglichen Verbindungstypen noch immer nicht experimentell verifiziert. So hat sich das Hydrid $P_{18}H_2$ bisher der Beobachtung entzogen, ebenso das „Triphosphiren“ P_3H , und auch die maximale Größe der Phosphorgerüste scheint noch keineswegs erreicht zu sein. Insgesamt hat sich jedoch die „Landschaft“ seit den früheren Übersichten^[2] nicht grundsätzlich

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

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 178. Mitteilung. – 177. Mitteilung: [106].

Tabelle 1. Phosphorhydride (Phosphane).

Phosphanreihe	Bekannte Verbindungen
P_nH_{n+2}	$PH_3, P_2H_4, P_3H_5, P_4H_6, P_5H_7, P_6H_8, P_7H_9, P_8H_{10}, P_9H_{11}$
P_nH_n	$P_3H_3, P_4H_4, P_5H_5, P_6H_6, P_7H_7, P_8H_8, P_9H_9, P_{10}H_{10}$
P_nH_{n-2}	$P_4H_2, P_5H_3, P_6H_4, P_7H_5, P_8H_6, P_9H_7, P_{10}H_8, P_{11}H_9, P_{12}H_{10}$
P_nH_{n-4}	$P_5H, P_6H_2, P_7H_3, P_8H_4, P_9H_5, P_{10}H_6, P_{11}H_7, P_{12}H_8, P_{13}H_9$
P_nH_{n-6}	$P_7H, P_8H_2, P_9H_3, P_{10}H_4, P_{11}H_5, P_{12}H_6, P_{13}H_7, P_{14}H_8, P_{15}H_9$
P_nH_{n-8}	$P_{10}H_2, P_{11}H_3, P_{12}H_4, P_{13}H_5, P_{14}H_6, P_{15}H_7, P_{16}H_8, P_{17}H_9$
P_nH_{n-10}	$P_{12}H_2, P_{13}H_3, P_{14}H_4, P_{15}H_5, P_{16}H_6, P_{17}H_7, P_{18}H_8, P_{19}H_9, P_{20}H_{10}$
P_nH_{n-12}	$P_{13}H, P_{14}H_2, P_{15}H_3, P_{16}H_4, P_{17}H_5, P_{18}H_6, P_{19}H_7, P_{20}H_8$
P_nH_{n-14}	$P_{15}H, P_{16}H_2, P_{17}H_3, P_{18}H_4, P_{19}H_5, P_{20}H_6, P_{21}H_7$
P_nH_{n-16}	$P_{17}H, P_{19}H_3, P_{20}H_4, P_{21}H_5, P_{22}H_6$
P_nH_{n-18}	$P_{19}H, P_{20}H_2, P_{21}H_3, P_{22}H_4$

verändert: Mit steigender Zahl der Phosphoratome nimmt die Beständigkeit der kettenförmigen Phosphane P_nH_{n+2} zugunsten der monocyclischen und polycyclischen Phosphorhydride P_nH_n bzw. P_nH_{n-2m} ($m=1-9$) signifikant ab.

Neben der Charakterisierung der einzelnen Phosphane durch ihre Massenspektren^[1] sind bei einer Reihe von Verbindungen detaillierte Strukturinformationen aus den Phosphor-Kernresonanzspektren zugänglich geworden (siehe Abschnitte 2.2 bis 2.5). Dabei werden Konstitution, Konfiguration und Konformation aus den Spinsystemen und den ^{31}P -NMR-Parametern, vor allem den Kopplungskonstanten, ermittelt. Die Anwendbarkeit dieser Strukturbestimmungsmethode ist jedoch aus technischen Gründen noch immer auf flüssige oder gelöste feste Phosphane beschränkt. Da die Verbindungen mit hohem Phosphor- und niedrigem Wasserstoffgehalt im allgemeinen nur sehr schwer löslich und darüber hinaus noch röntgenamorph sind, ist die Mehrzahl der polycyclischen Phosphorhydride bislang keinen direkten kernresonanzspektroskopischen oder röntgenographischen Strukturuntersuchungen zugänglich gewesen.

1 P_7H_9 (Me₃Si)₃P₇ 2

Eine Ausnahme bildet lediglich das Heptaphosphan(3) **1**, das durch schonende Methanolyse der Silylverbindung **2**^[3,4] rein erhältlich ist^[4]. Die röntgenamorphe Substanz **1** ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Acetonitril, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäure-triamid, Diphosphan, 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan und in geschmolzenem weißem Phosphor. Eine für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen ausreichende Löslichkeit läßt sich aber dadurch erreichen, daß **1** unmittelbar in den für höhere Phosphane der Reihen P_nH_{n+2} und P_nH_n besonders geeigneten Solventien Benzol, 1-Methylnaphthalin oder 1-Methylnaphthalin/Phenanthren hergestellt und kurz danach kernresonanzspektro-

skopisch vermessen wird^[5]. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 1) weist neun komplexe Signalgruppen auf, die aufgrund ihrer Intensitätsverhältnisse und Aufspaltungsmuster den beiden Diastereomeren **1a** und **1b** mit symmetrisch bzw. asymmetrisch angeordneten Wasserstoffatomen zuzuordnen sind. Alle Befunde, vor allem das Ergebnis der vollständigen Spektrenanalyse für das Isomer **1a**, bestätigen, daß **1** das gleiche Nortricyclen-analoge P_7 -Gerüst wie das Edukt **2** enthält, bei welchem röntgenographisch aber nur das symmetrische Isomer nachgewiesen worden ist^[6].

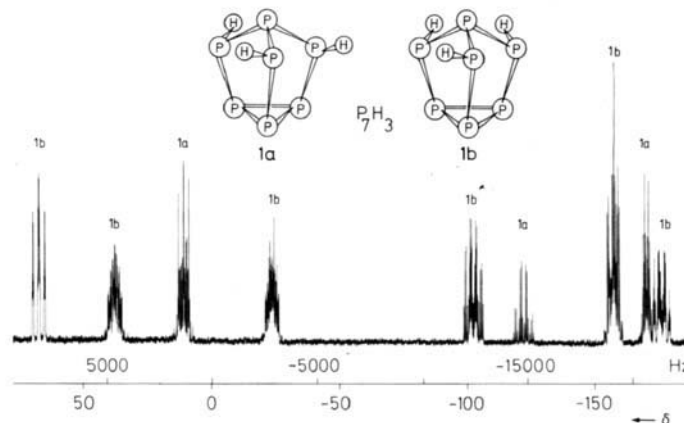
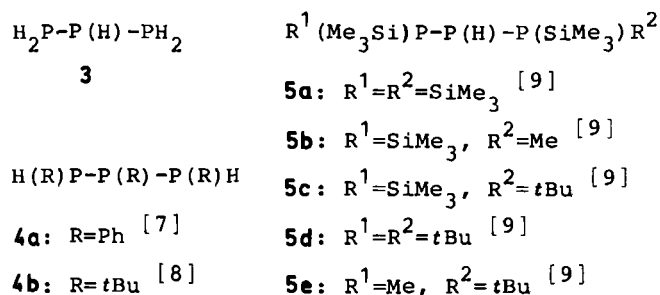


Abb. 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von P_7H_9 **1** (Isomerengemisch) in 1-Methylnaphthalin bei 27°C (121.497 MHz).

2.2. Kettenförmige Triphosphane

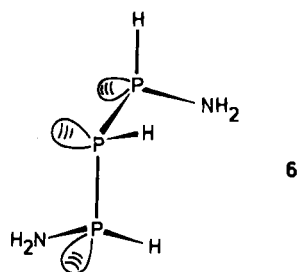
Kettenförmige Phosphorhydride zeigen allgemein eine ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung, so daß nur die ersten Glieder der homologen Reihe P_nH_{n+2} bis $n=3$ rein isoliert werden konnten. Triphosphan(5) **3** zersetzt sich schon bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht rasch unter Gelbfärbung^[1]. Beständiger sind dagegen par-

tiell organosubstituierte Triphosphane des Typs 4 und 5, vor allem wenn die Phosphorkette durch großvolumige



Substituenten gegenüber intermolekularen Disproportionsreaktionen geschützt ist. Im Unterschied zu 3 enthalten diese Triphosphanderivate – bis auf 5a – jeweils P-Atome als Chiralitätszentren, so daß Diastereomere auftreten^[7-9]. Ihre Population hängt von den jeweiligen Molekülkonformationen ab, die durch die Tendenz zur *gauche*-Stellung benachbarter freier Elektronenpaare^[10] und durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten bestimmt werden.

Um ein „anorganisches“ Derivat von 3 handelt es sich bei 1,3-Diaminotriphosphan(5) 6^[11], das ein „gemischtes“ Nichtmetallhydrid ist. Es entsteht bei der Reaktion von

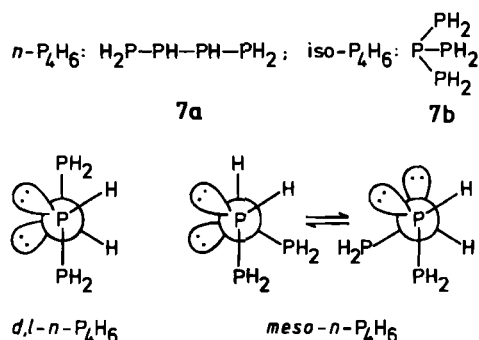


weißem Phosphor mit Natrium in flüssigem Ammoniak (P:Na = 2:1 oder 1.5:1) neben NaPH₂, Na₂HP, und phosphorreicher Phosphiden. Zusammensetzung und Struktur von 6, das nur in flüssigem Ammoniak beständig ist, ergeben sich aus dem Phosphor-Kernresonanzspektrum. Von den drei möglichen Diastereomeren liegt nur das *erythro,erythro*-Isomer vor, das wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem zentralen P-Atom und den transoiden NH₂-Gruppen energetisch besonders stabilisiert wird.

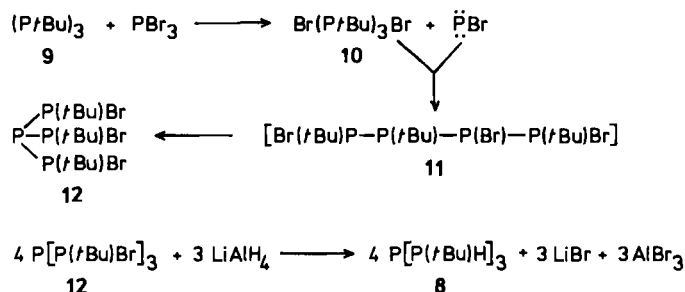
2.3. Kettenförmige Tetraphosphane

Tetraphosphan(6) entsteht stets als Gemisch der Konstitutionsisomere *n*-P₄H₆ (*d,l*- und *meso*-Form) 7a und iso-P₄H₆ 7b^[11]. Bei den *n*-P₄H₆-Diastereomeren entspricht nach jüngsten ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunden^[12] das hochfeldverschobene AA'BB'-Spinsystem dem „gewinkelten“ *meso*-Isomer und das bei tieferem Feld liegende AA'BB'-System dem „gestreckten“ *d,l*-Isomer.

Eine Trennung von *n*-P₄H₆ und iso-P₄H₆ ist wegen der Hyperreaktivität beider Verbindungen bisher nicht möglich gewesen, doch konnte Tris(*tert*-butylphosphino)phosphan 8 als erstes teilsubstituiertes Derivat von iso-P₄H₆ gewonnen werden^[13].

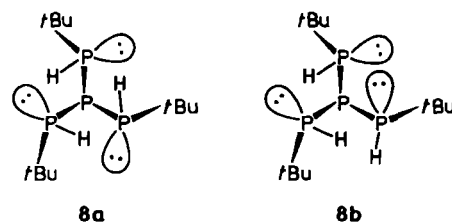


Ausgangsverbindung für die Synthese ist die Dreiringverbindung 9, die bei der halogenierenden Ringöffnung mit Phosphor(III)-bromid zunächst das kettenförmige Triphosphan 10 ergibt. In einer Folgereaktion findet dann eine Insertion des intermediär entstehenden Bromphosphandiyls (-phosphinidens) in die Phosphorkette unter Bildung des gemischt-substituierten Tetraphosphans 11 statt. Diese Verbindung ist erwartungsgemäß instabil und lagert sich spontan in das Konstitutionsisomer 12 um.



Die bei Raumtemperatur beständige Verbindung 12 kann zwei Diastereomere bilden, von denen ³¹P-NMR-spektroskopisch jedoch nur das symmetrische Isomer mit (*R,R,R*)- und (*S,S,S*)-Konfiguration nachweisbar ist. Mit Lithiumaluminiumhydrid werden die Bromatome glatt durch Wasserstoff unter Bildung von 8 ersetzt.

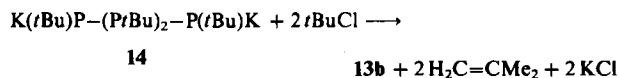
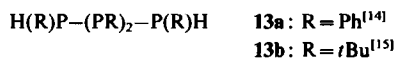
Verbindung 8 ist bei Raumtemperatur nicht beständig, läßt sich aber unterhalb von –30°C in Form farbloser Kristalle isolieren. Unmittelbar nach der Darstellung ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur das symmetrische Isomer 8a



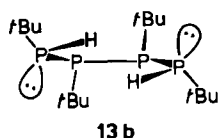
(A₃X-Spinsystem) beobachtbar, ein Indiz, daß die Hydrierungsreaktion von 12 stereoselektiv verläuft. Anschließend bildet sich jedoch – auch bei –78°C – zunehmend das asymmetrische Isomer 8b (ABCX-System) mit (*R,R,S*)- und (*S,S,R*)-Konfiguration, bis im Gleichgewicht die statistische Häufigkeitsverteilung 8a : 8b = 1 : 3 vorliegt (8a ist als (*R,R,R*)-, 8b als (*R,R,S*)-Enantiomer gezeichnet). Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist stark lösungsmittelab-

hängig; in *n*-Pentan bei -78°C stellt sich das Gleichgewicht in etwa 300 h ein^[13].

Aus der Klasse partiell organosubstituierter *n*-Tetra-phosphane sind bisher nur die Verbindungen **13a** und **13b** bekannt. Sie lassen sich durch schonende Alkoholyse der entsprechenden Silylverbindungen darstellen, die ihrerseits aus α,ω -dimetallierten Organophosphanen mit Chlor(trimethyl)silan erhältlich sind^[14,16]. Ein besonders günstiger Weg zur Gewinnung von **13b** ist die Reaktion des Dikaliumsalzes **14**^[17] mit *tert*-Butylchlorid unter Eliminierung von Isobuten^[15].



Konfiguration und Konformation der existierenden Isomere werden mit wachsender Raumerfüllung des Substituenten R in zunehmendem Maße durch sterische Einflüsse neben der Tendenz zur *gauche*-Stellung benachbarter freier Elektronenpaare bestimmt. Dies zeigt sich deutlich bei **13b**, das in Lösung von den sechs möglichen Konfigurationsisomeren nur die drei Diastereomere *threo*/*d,l*/*threo*, *erythro*/*threo*/*threo* und *erythro*/*d,l*/*erythro* im Verhältnis 10:5:1 bildet, das von der statistischen Häufigkeitsverteilung abweicht^[15]. Es treten demnach nur die bezüglich der zentralen P–P-Bindung *d,l*- bzw. *threo*-konfigurierten Diastereomere auf, in denen sowohl eine *all-trans*-Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten als auch eine *gauche*-Konformation der freien Elektronenpaare an den P-Atomen der mittleren Bindung realisiert wird. Diese Situation führt zu einer spiralförmigen Struktur der P_4 -Kette, wie am Beispiel des dominierenden *threo*/*d,l*/*threo*-Isomers ersichtlich ist. Die Häufigkeitsabstufung der beobachteten Isomere wird durch die Stellung der freien Elektronenpaare an den äußeren P–P-Bindungen (*gauche*, *gauche*, *trans*, *gauche* bzw. *trans*, *trans*) bestimmt^[15].



13b

threo/*d,l*/*threo*-Isomer

Die drei Diastereomere von **13b** stehen bei Raumtemperatur in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander^[15], während das Triphosphan **4b** unter den gleichen Bedingungen konfiguratativ stabil ist^[8]. Mit wachsender Länge der Phosphorkette nimmt demnach die Inversionsbarriere der P-Atome erwartungsgemäß^[18] deutlich ab.

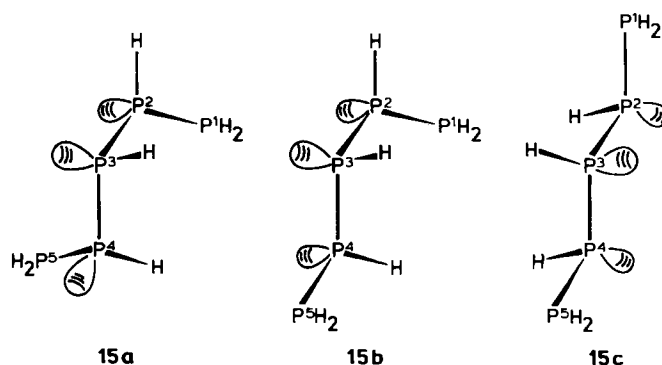
2.4. Phosphorhydride P_nH_{n+2} mit $n > 4$

Für kettenförmige Organophosphane mit mehr als vier Phosphoratomen sind bislang keine Syntheseverfahren bekannt. Zur Gewinnung von Informationen über Verbindungen mit längeren Phosphorketten ist man daher auf die

Phosphorhydrid-Gemische angewiesen, die bei der schonenden Thermolyse von Diphosphan^[1] oder als Destillationsrückstand bei der Reinigung größerer Mengen von Rohdiphosphan^[19] erhalten werden und nach massenspektroskopischen Untersuchungen wechselnde Anteile an höheren Homologen enthalten. Die eindeutige Charakterisierung derartiger Gemische im Hinblick auf die darin vorliegenden Spezies gelingt durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Das Vorgehen sei exemplarisch an den Isomeren von Pentaphosphan(7) **15**^[1,20] erläutert. Die Phosphangemische der angegebenen Provenienz enthalten als Hauptbestandteile die phosphorärmeren Glieder der Phosphanreihe P_nH_{n+2} mit $n = 2-4$ ^[1]. Eine Anreicherung der höheren Homologen mit $n > 4$ bereitet wegen der ausgeprägten Disproportionierungstendenz der längerkettigen Verbindungen prinzipielle Schwierigkeiten. Die Identifizierung der einzelnen Isomere von **15** durch direkte Analyse der zugehörigen ^{31}P -Spinsysteme ist nicht möglich, weil die entsprechenden Teilspektren von den intensiven Signalgruppen der P_4H_6 -Isomere und von P_3H_5 teilweise überlagert werden. Wie aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren derartiger Phosphangemische ersichtlich ist, wird aber mit zunehmender Kettenlänge das Resonanzsignal mindestens eines P-Atoms der Isomere deutlich nach tieferem Feld in einen signalärmeren Bereich des Spektrums verschoben. Dies eröffnet die Möglichkeit zu einer „spektroskopischen Separierung“ der Spinsysteme durch Doppelresonanz-Experimente, speziell homonucleare „ ^{31}P -Selective-Population-Transfer“ (SPT)-Experimente^[21,22].

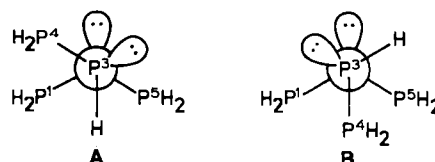
Beim SPT-Experiment kommt es durch Einwirkung eines selektiven Pulses auf eine bestimmte Linie eines Spinsystems zur Änderung des Populationsunterschiedes der entsprechenden Energieniveaus und damit zu einer Intensitätsänderung der mit diesen Niveaus verbundenen Linien. Besonders deutlich wird dies nach Subtraktion des „ungestörten“ Spektrums vom SPT-Spektrum. Im Differenzspektrum treten nur die gestörte Linie und die damit progressiv oder regressiv verbundenen Übergänge, letztere durch positive bzw. negative Linienintensitäten gekennzeichnet, auf. So können verdeckte oder intensitätsschwache Resonanzen eines Spinsystems identifiziert und Zu-



15a

15b

15c



15d

ordnungsfragen im Zusammenhang mit der Spektrenberechnung eindeutig entschieden werden.

Der aus einer Serie von SPT-Experimenten für die Isomere von **15** jeweils erhältliche Ausgangsparametersatz wurde durch systematische Variation der Werte optimiert,

Pentaphosphan(7) liegt demnach als Gemisch aus den drei Diastereomeren von $n\text{-P}_5\text{H}_7$ (**15a**: *erythro,erythro*; **15b**: *erythro,threo*; **15c**: *threo,threo*) und dem konstitutionsisomeren 2-Phosphinotetraphosphan (iso- P_5H_7) **15d** vor. Das verzweigte Isomer weist die größte relative Häu-

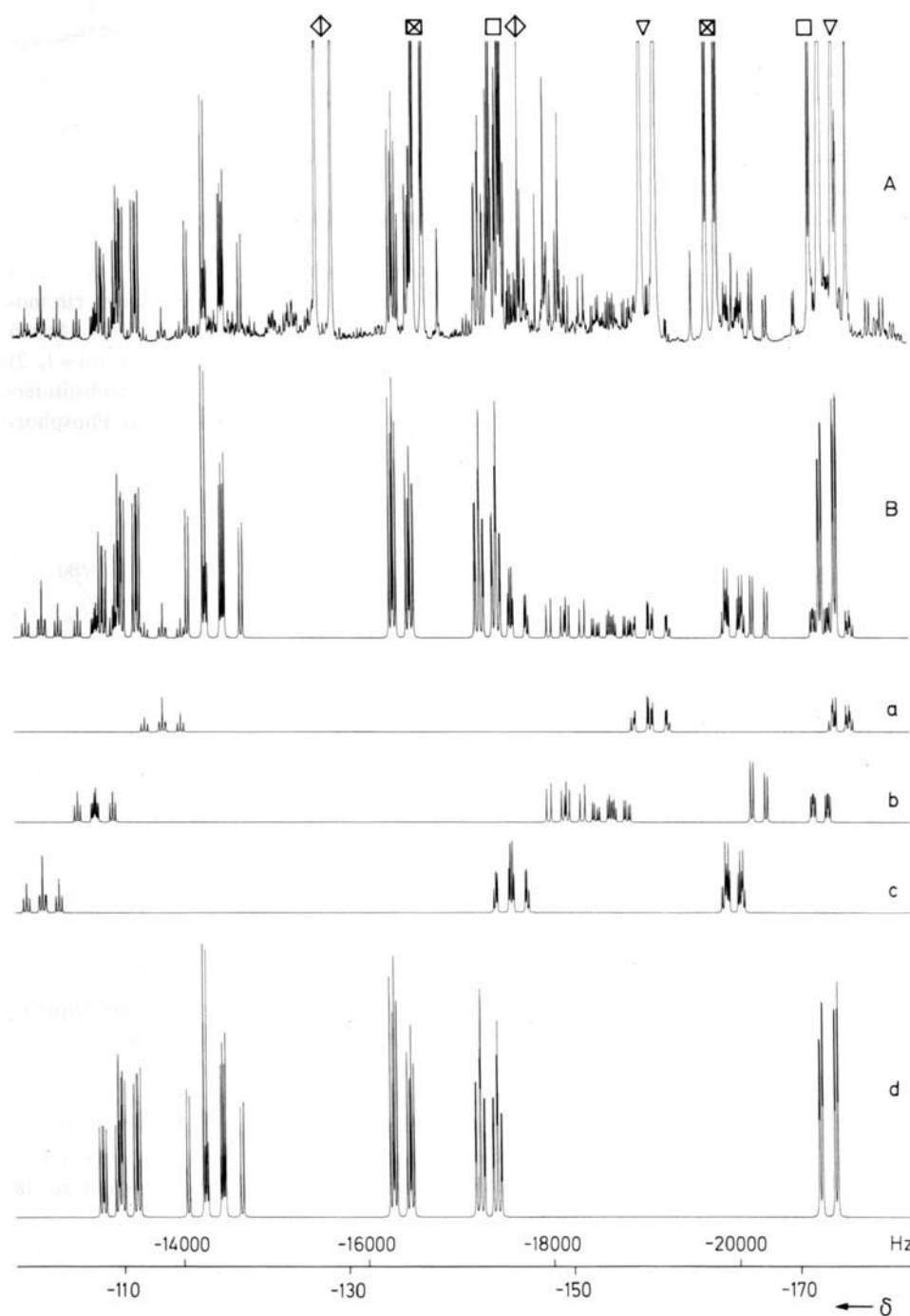


Abb. 2. Beobachtetes (A) und berechnetes (B) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Pentaphosphan(7) in einem Phosphangemisch mit 15 P-% P_5H_7 ($\nabla = \text{P}_3\text{H}_5$, $\square = \text{meso-}n\text{-P}_4\text{H}_6$, $\boxtimes = d,l\text{-}n\text{-P}_4\text{H}_6$, $\diamond = \text{iso-P}_4\text{H}_6$) bei -30°C (121.497 MHz); a, b, c, d: berechnete Spektren der P_5H_7 -Isomere **15a**, **b**, **c**, **d**.

bis eine Zuordnung der berechneten Linien zu den experimentell beobachteten möglich war. Da die NMR-Parameter wegen der großen Linienzahl bei weitem überbestimmt sind, genügt es, nur solche Linien zuzuordnen, die nicht von benachbarten Signalen beeinflusst werden. Durch anschließende Iteration werden die endgültigen Datensätze gewonnen. Die Superposition der berechneten Einzelspektren gibt das experimentelle $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** sehr befriedigend wieder (Abb. 2).

figkeit auf. Aus den ermittelten ^{31}P -NMR-Parametern^[20] ergeben sich unmittelbar die räumlichen Strukturen von **15a–d**. Das Isomer **15d** kann in zwei Konformationen (A, B) auftreten, von denen A aus sterischen Gründen bevorzugt sein dürfte.

Mit den vollständigen ^{31}P -NMR-Parametern von **15a–d**^[20] konnten die früher^[1] auf der Basis noch lückenhafter Daten für **15** abgeleiteten allgemeinen Beziehungen für die chemischen Verschiebungen δ und die Kopplungskonstan-

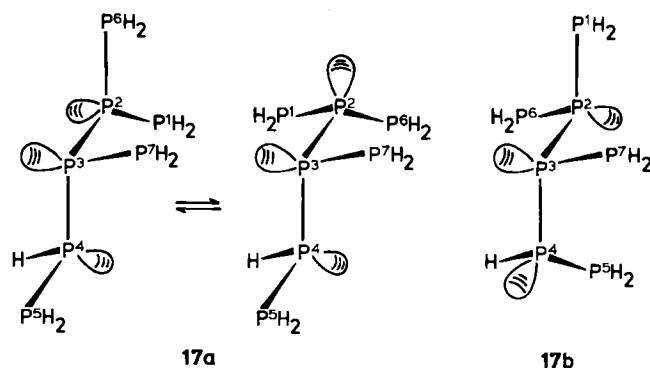
ten $^1J(\text{PP})$ kettenförmiger Phosphane in Abhängigkeit von den Strukturparametern (a, b, c : Anzahl der P-Atome in α -, β -, γ -Stellung) optimiert werden; für $t = -30^\circ\text{C}$ gilt:

$$\delta(^{31}\text{P}) = -214.9 + 21.7a + 31.8b - 7.3c (\pm 4.4)$$

$$^1J(\text{PP}) = -112.5 - 31.7a - 15.3b (\pm 4.7) \text{ Hz}$$

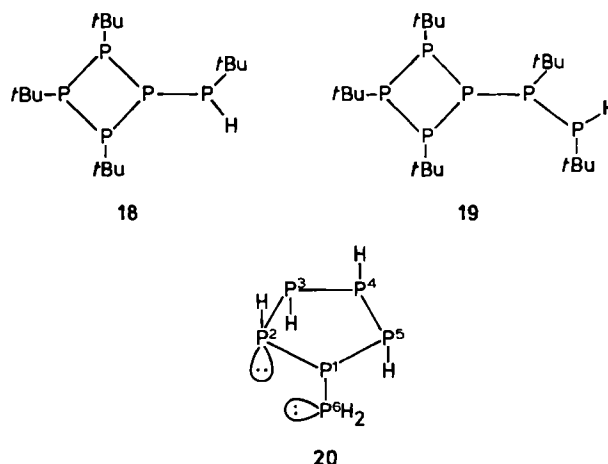
Die zunehmende Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale der höheren Phosphane im Vergleich zum Spektrum von PH_3 (keine Tieffeldverschiebung) ist vorwiegend eine Folge der Bindungswinkelaufweitung bei Ersatz eines H-Atoms durch eine voluminösere PH_2 -, P(H)PH_2 - oder $\text{P(PH}_2)_2$ -Gruppe (Zunahme des p-Anteils im Hybridorbital des freien Elektronenpaares). Beide Beziehungen sind ein wertvoller Prüfstein bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Konstitutionsbestimmung der phosphorreichereren Homologen der Phosphanreihe P_nH_{n+2} mit $n > 5$. Die berechneten $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte entsprechen jedoch nur den gemittelten Resonanzlagen der jeweiligen Diastereomere, da deren chemische Verschiebungen einen „Konformationseffekt“ in dem Sinne zeigen, daß Moleküle mit „gestreckter“ P_n -Kette (wie **15c**) Signale bei tieferem Feld erzeugen als solche mit „gewinkelten“ Strukturelementen (wie **15a** und **15b**; siehe Abb. 2). Eine analoge Konformationsabhängigkeit ist auch bei den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten von Alkanen vorhanden^[23].

Wegen der bevorzugten Bildungstendenz verzweigter Verbindungen konnten für Hexaphosphan(8) **16** bislang nur Isomere mit verzweigter P_6 -Kette, jedoch keine Diastereomere von $n\text{-P}_6\text{H}_8$ (insgesamt sechs) identifiziert und strukturell aufgeklärt werden^[24]. Im einzelnen handelt es sich um die beiden Diastereomere von 2-Phosphinopentaphosphan (**16a**: *erythro*; **16b**: *threo*), zwei der drei Diastereomere von 3-Phosphinopentaphosphan (**16c**: *erythro, erythro*; **16d**: *erythro, threo*) und das hochsymmetrische 2,3-Diphosphinotetraphosphan **16e**.

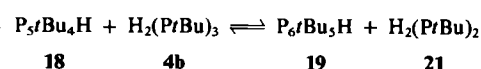
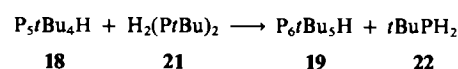
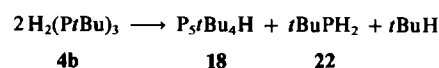
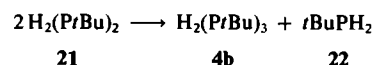


2.5. Monocyclische Phosphane mit Seitenkette

Phosphane der Zusammensetzungen P_nH_n und $\text{P}_n\text{R}_{n-1}\text{H}$ mit $n > 3$ haben nicht notwendigerweise ein monocyclisches Gerüst aus n P-Atomen, sondern können auch kleinere Monocyclen mit P_m -Seitenkette ($m = 1, 2$) sein. Beispiele hierfür sind die partiell organosubstituierten Verbindungen **18**^[26] und **19**^[27] sowie das Phosphorhydrid **20**^[28].



18 und **19** entstehen bei der Thermolyse des Diphosphans **21**^[29] über die Zwischenstufe des Triphosphans **4b**. Bei 170°C erreicht der Anteil an **18** nach etwa 20 h ein Maximum und fällt dann im weiteren Verlauf zugunsten der Bildung von **19** wieder ab. Durch Reaktion von **19** mit **21** wird die P-Seitenkette nicht verlängert; vielmehr tritt bei hoher Konzentration an **21** die Rückreaktion zu **18** und **4b** ein.



Der Trend zur Bildung von Molekülen mit verzweigtem Phosphorgerüst setzt sich auch bei Heptaphosphan(9) **17** fort. Von den sechs möglichen Konstitutionsisomeren wurde erst eines der beiden mit maximaler Kettenverzweigung, nämlich 2,3-Diphosphinopentaphosphan, aufgefunden und strukturell charakterisiert^[25]. Die Diastereomere (**17a**: *erythro*; **17b**: *threo*) liegen in vergleichbaren Anteilen vor, da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Phosphinogruppen in beiden Spezies relativ ähnlich sind.

Die dominierende Bildungstendenz von tertiären P-Atomen beim Aufbau längerketziger Phosphane gibt einen Einblick in die Genese dieser Verbindungen. Offensichtlich verläuft die Disproportionierung der phosphorärmeren Homologen bevorzugt unter intermolekularer PH_3 -Eliminierung aus einer PH-Mittelgruppe und einer PH_2 -Endgruppe, wobei eine Kettenverzweigung resultiert.

Die Vierringstrukturen für **18** und **19** sind ^{31}P -NMR-spektroskopisch gesichert; demnach handelt es sich um 1-(*tert*-Butylphosphino)- bzw. 1-(1,2-Di-*tert*-butyldiphosphino)-2,3,4-tri-*tert*-butylcyclotetraphosphan. **18** ist damit ein Konstitutionsisomer von 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butylcyclopentaphosphan^[30], das bei der Hydrolyse von $\text{K}(\text{tBu})_4\text{P}_5$ entsteht und – wie das Edukt – ein Phosphor-Fünfringgerüst enthält. Da allgemein bei *tert*-butylsubstituierten Cyclophosphanen die Bildung von Vierring-Strukturelementen favorisiert ist^[1], weist **18** von beiden Isomeren erwartungsgemäß die größere thermodynamische Stabilität auf^[30].

Hexaphosphan(6) **20** konnte schon vor zwei Jahrzehnten unter den Thermolyseprodukten höherer kettenförmiger Phosphane massenspektroskopisch nachgewiesen werden^[31]. Bei Temperaturen bis zu $+35^\circ\text{C}$ entsteht vor allem Pentaphosphan(5)^[11]; daneben werden kleine Anteile von **20** (5–10 P-%) und anderen cyclischen Phosphorhydriden gebildet.

Die Strukturbestimmung von **20** gelang erst kürzlich durch vollständige Analyse des entsprechenden ^{31}P -Spin-systems auf der Basis von SPT-Experimenten (siehe Abschnitt 2.4)^[28]. Nach den ermittelten Daten weist **20** die Konstitution eines 1-Phosphino-cyclopentaphosphans in der angegebenen Konfiguration auf. Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang die große, positive Fernkopplung $^2J(\text{P}^2\text{P}^6)$ als Indiz dafür, daß die freien Elektronenpaare der betreffenden P-Atome einander zugewandt sind^[13, 15, 16, 32]. Die *cis*-Anordnung der Substituenten an P^1 und P^5 wird durch die Größe des Betrages der entsprechenden $^1J(\text{PP})$ -Kopplung belegt. Hinweise auf das Konstitutionsisomer mit Phosphor-Sechsring und all-*trans*-Anordnung der Wasserstoffatome bzw. freien Elektronenpaare wurden nicht gefunden.

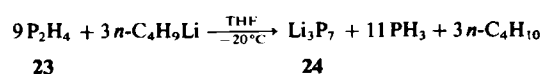
Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen erkennen, daß bei den monocyclischen Phosphanen P_nH_n und $\text{P}_n\text{R}_{n-1}\text{H}$ unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen stets die vom dominierenden Substituenten (H, R) favorisierte Ringgröße (H: $n=5$; *t*Bu: $n=4$) gebildet wird. Daneben können aber bei ausreichender kinetischer Stabilisierung noch Konstitutionsisomere anderer Ringgröße existenzfähig und auf speziellen Synthesewegen präparativ zugänglich sein.

3. Hydrogenpolyphosphide und Polyphosphide mit isolierten Anionen

In diesem Abschnitt sollen ausschließlich aus Lösung erhältliche Polyphosphide und Hydrogenpolyphosphide mit isolierten Anionen P_n^{m-} bzw. $\text{H}_x\text{P}_n^{(m-x)-}$ sowie ihre Reaktionen behandelt werden.

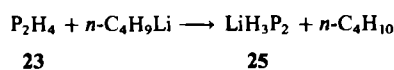
3.1. Neue Hydrogenpolyphosphide durch Metallierung von Diphosphan

Wie schon früher berichtet^[1, 33], reagiert Diphosphan **23** mit *n*-Butyllithium oder Lithium-dihydrogenphosphid in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan unter Disproportionierung zu Trilithium-heptaphosphid **24** und Phosphan.



Als Zwischenstufen dieser Metallierungsreaktion konnte in letzter Zeit eine Reihe neuer Metall-hydrogenpolyphosphide (teilmetallierte höhere Phosphane) aufgefunden und zum Teil bei tiefer Temperatur rein isoliert werden^[34–37]. Aus Entstehung und Abbau der Intermediate ergibt sich für die Reaktion von **23** mit *n*-BuLi im einzelnen folgendes Bild (detailliertes Schema siehe nächste Seite):

Der Primärschritt ist die Bildung von Lithium-trihydrogendiphosphid **25**, das aber in Gegenwart von Diphosphan nicht beständig ist. In einer raschen Folge von Disproportionierungs- und Ummetallierungsreaktionen bilden sich daraus zunächst die hochreaktiven monolithiierten *P*-reichen kettenförmigen Phosphane $\text{LiH}_{n+1}\text{P}_n$ und anschließend cyclische Verbindungen, bis Phosphide entstanden sind, deren Nucleophilie zum Angriff an Diphosphan nicht mehr ausreicht. Da hier die Reaktion zunächst zum Stillstand kommt, sind diese Phosphide die ersten nachweisbaren Reaktionsprodukte.

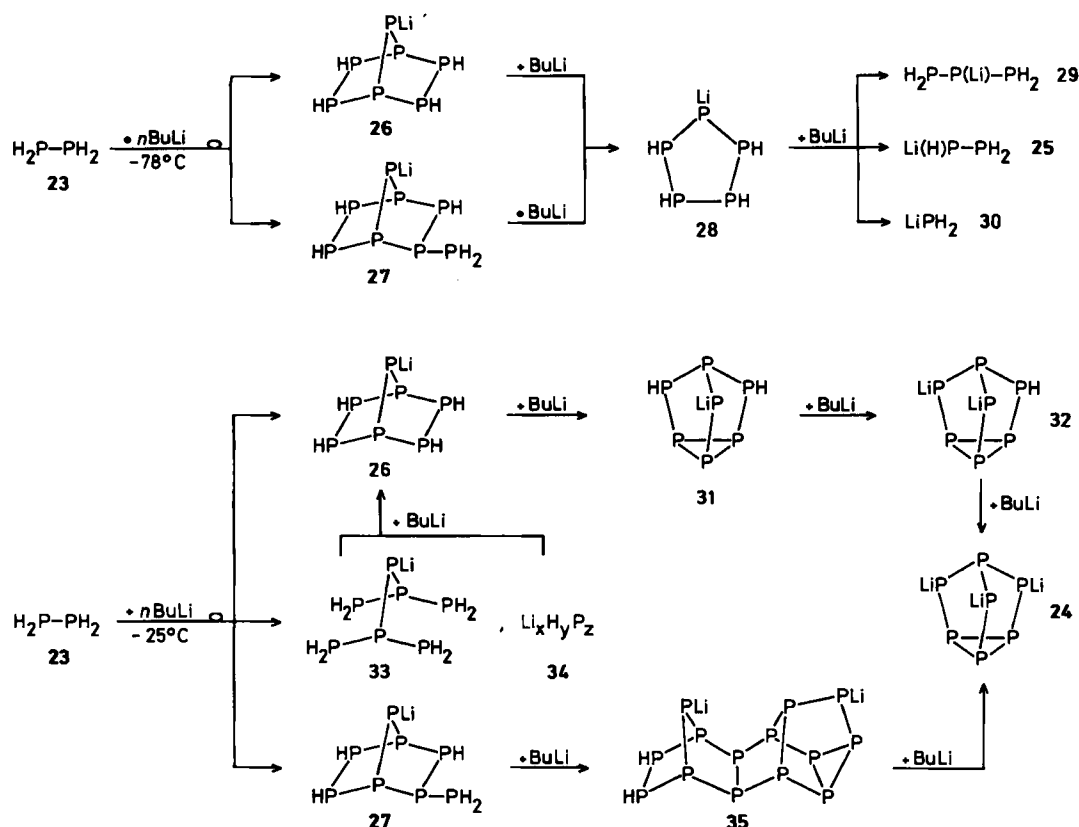


Führt man die Metallierung bei -78°C durch, so sind dies in der Hauptsache Lithium-tetrahydrogenheptaphosphid **26** und Lithium-pentahydrogenoctaphosphid **27**, während bei -25°C zusätzlich noch zwei potentielle Vorstufen von **26** auftreten, Lithium-octahydrogenheptaphosphid **33** und ein noch nicht identifiziertes Phosphid **34**. Insgesamt ist eine deutliche Tendenz zur Bildung eines Norbornan-analogen $\text{P}_7(5)^-$ -Gerüsts zu erkennen, das offensichtlich vergleichsweise schwach nucleophil ist.

Die Reaktion setzt erst wieder mit erneuter Zugabe von Metallierungsmittel ein. Bei -78°C wird zunächst hauptsächlich weiteres **26** gebildet. Dann reagiert dieses – wie auch **27** – zum monocyclischen Lithium-tetrahydrogencyclopentaphosphid **28** weiter, das schließlich zu den Phosphiden **29**, **25** und **30** abgebaut wird. Das tricyclische Heptaphosphid **24** entsteht bei dieser Temperatur nicht, doch disproportioniert **28** oberhalb von -30°C unter Bildung von Dilithium-hydrogenheptaphosphid **32** sowie PH_3 und P_2H_4 , was auf die besondere Stabilität des $\text{P}_7(3)$ -Gerüsts zurückzuführen ist.

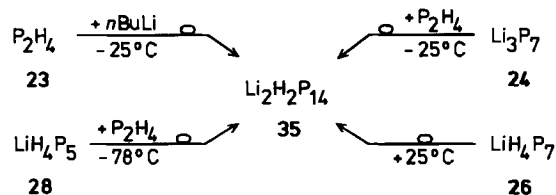
Bei -25°C entsteht aus den Vorstufen **33** und **34** zunächst weiteres **26**. Während dieses bis zum Verhältnis **23** : *n*-BuLi = 8 : 1 unverändert bleibt, reagiert **27** zum Polycyclus **35**, der als orangeroter, in Tetrahydrofuran unlöslicher Feststoff ausfällt. Danach reagiert auch **26** weiter zu Lithium-dihydrogenheptaphosphid **31**, das bereits das tricyclische $\text{P}_7(3)$ -Gerüst aufweist. Weitere Metallierung führt zunächst zu **32** und schließlich zum Endprodukt **24**, das während des letzten Reaktionsschrittes auch durch Abbau von **35** gebildet wird. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei -25 und -78°C ist auf die zunehmende Löslichkeit von PH_3 in Tetrahydrofuran mit abnehmender Temperatur zurückzuführen, so daß bei -78°C auch PH_3 in erhöhtem Maße in die Reaktion mit eingreifen kann.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Hydrogenpolyphosphide sind durch vollständige Analyse ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren oder durch zweidimensionale $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegt. Von besonderem Interesse ist das Dilithium-dihydrogentetradecaphosphid **35**, dessen poly-



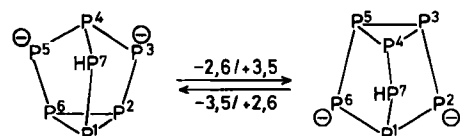
cyclisches Molekülgerüst auf dem Wege der Umwandlung eines bicyclischen P_7 -Gerüsts mit Seitenkette (27) in ein tricyclisches P_7 -Gerüst (24) gebildet wird. Die gleiche Verbindung ist auch in Art einer Rückreaktion aus 24 und Di-

Die strukturelle Besonderheit von 32 liegt – wie bei 24^[1,33] – in seinem fluktuierenden Anion. Aufgrund der Ähnlichkeit mit dem Kohlenwasserstoff Dihydrobullvalen^[38] ist das HP_7^{2-} -Ion zur entarteten Cope-Umlagerung^[39] befähigt und bei Raumtemperatur durch zwei strukturgleiche Valenztautomere zu beschreiben^[35]. Wie ersichtlich, wird bei Öffnung der Bindung zwischen P^2 und P^6 im Dreiring und Knüpfung einer Bindung zwischen den



phosphan 23 zugänglich und wird außerdem bei der Reaktion von 28 mit Diphosphan sowie bei der Disproportionierung von 26 gebildet^[36]. Da in allen Fällen noch schwer abtrennbare Nebenprodukte entstehen, kann $Li_2H_2P_{14} \cdot 6THF$ nur in 80- bis 90proz. Reinheit erhalten werden. Das $H_2P_{14}^{2-}$ -Ion ist ein typisches Konjunkt-Phosphan, das aus einem Norbornan-analogen $P_7(5)$ - und einem Deltacyclan-analogen $P_6(3)$ -Teilgerüst aufgebaut ist, die eine Zweierbrücke gemeinsam haben; dabei bildet sich ein Pentalan-analoges $P_8(6)$ -Teilgerüst.

Dilithium-hydrogenheptaphosphid 32, eine weitere Zwischenstufe, wird auch bei der partiellen Metallierung von P_7H_3 1 mit $LiPH_2$ oder 24 sowie bei der partiellen Protolyse von 24 gebildet. Der beste präparative Zugang ist jedoch die Reaktion von 23 mit 24^[35].



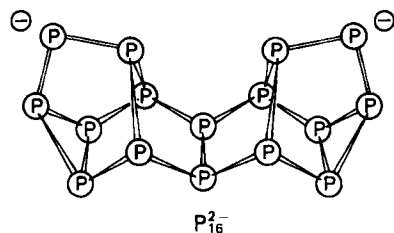
Brückenatomen P^3 und P^5 unter gleichzeitiger Wanderung der negativen Ladungen an die Atome P^2 und P^6 das HP_7^{2-} -Ion unverändert zurückgebildet. Metall/Wasserstoff-Austausch findet dagegen bei 32 weder *intra*- noch *intermolekular* statt.

3.2. Polyphosphide mit Konjunkt-Phosphangerüsten

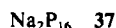
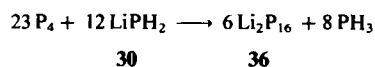
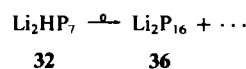
Wasserstoff-freie Polyphosphide mit einer größeren Zahl von P-Atomen haben im allgemeinen Konjunkt-Phosphangerüste, deren Teilstrukturen von phosphorärmeren Phosphiden oder Organophosphanen (siehe Abschnitt 4) bekannt sind.

Das Hydrogenheptaphosphid 32 ist bei Raumtemperatur nicht beständig, sondern zersetzt sich in einer komplexen Disproportionierungsreaktion, bei der unter anderem Dilithium-hexadecaphosphid 36 entsteht^[1,35,40]. Präparativ

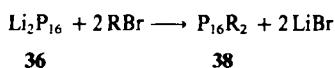
einfacher und ergiebiger kann **36** durch nucleophile Spaltung von weißem Phosphor mit **30** im Molverhältnis 1.92:1 gewonnen werden^[41]. Analog ist mit Natriumpulver in Gegenwart von [18]Krone-6 das Natriumsalz **37** erhältlich^[42]. Die Bildung von **36** wurde von *Fritz et al.*^[43] auch bei der Reaktion von weißem Phosphor mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachtet. In jedem Fall entstehen **36** und **37** als Lösungsmitteladdukte, die beim Trocknen oder Erwärmen einen Teil des gebundenen Solvens unter Farbvertiefung und Löslichkeitsverminderung abgeben. In Lösung liegen nach ^{31}P -NMR-spektroskopischen Befunden jeweils isolierte P_{16}^{2-} -Ionen der gleichen Konstitution vor, wie sie von



Schnering^[44, 45] für festes $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{P}_{16}$ durch Röntgen-Strukturanalyse gefunden hat. Das $\text{P}_{16}(2)$ -Gerüst besteht demnach als Konjunkt-Phosphan aus zwei Deltacyclan-analogen $\text{P}_9(3)$ -Strukturelementen, die eine Zweierbrücke gemeinsam haben.



36 und **37** eignen sich aufgrund ihrer reaktionsfähigen phosphidischen P-Atome zur Gewinnung anderer Verbindungen mit $\text{P}_{16}(2)$ -Gerüst. Bei der Alkylierung gemäß



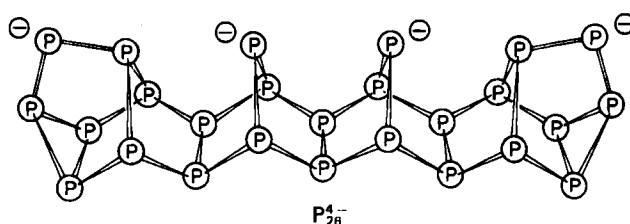
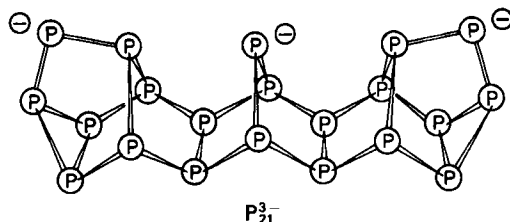
a: $\text{R} = \text{Me}$; b: $\text{R} = \text{Et}$

ist allerdings zu berücksichtigen, daß kovalente höhere Phosphane durch Nucleophile leicht unter Veränderung des Phosphorgerüsts angegriffen werden. Wird durch geeignete Reaktionsführung die Einwirkung des basischen Phosphids auf bereits gebildetes Diorganohexadecaphosphan verhindert, können **38a** und **38b** in hoher Ausbeute rein gewonnen werden^[46]. Ihre Konstitution ist durch die Ähnlichkeit der Molekülschwingungsspektren mit denen von **36** und durch das Fragmentierungsmuster der Massenspektren belegt.



Ebenfalls bei der Raumtemperatur-Zersetzung von **32** sowie bei der Spaltung von weißem Phosphor mit LiPH_2 oder Natrium unter veränderten stöchiometrischen Bedin-

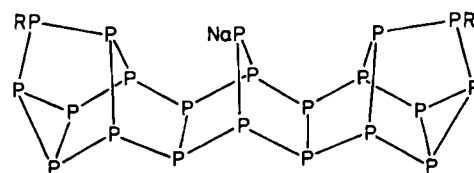
gungen entstehen die Henicosaphosphide M_3P_{21} und die Hexacosaphosphide M_4P_{26} ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$), von denen die Verbindungen **39** und **40** rein isoliert werden konnten^[47, 48]. Sie enthalten nach ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Baugruppen P_{21}^{3-} und P_{26}^{4-} , die aus



zwei Deltacyclan-analogen $\text{P}_9(3)$ -Endgruppen und einer bzw. zwei Norbornan-analogen $\text{P}_7(5)$ -Mittelgruppen aufgebaut sind. In der Verbindung K_4IP_{21} , die von *Schnering et al.*^[49] synthetisierten, sind diese P_{21}^{3-} -Gruppen unter Öffnung ihrer Dreiringe zu einer polymeren $[\text{P}_7]^-$ -Struktur verknüpft.

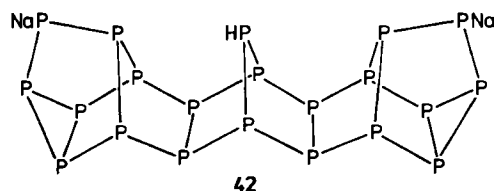
Bemerkenswert bei den P-reichen Phosphiden mit Konjunkt-Phosphangerüsten ist die Bevorzugung von Deltacyclan-analogen $\text{P}_9(3)$ -Endgruppen, während bei kovalenten polycyclischen Organophosphanen P_nR_m ($m < n$) meistens endständige Zweierbrücken mit *trans*-ständigen Substituenten vorliegen (siehe Abschnitt 4). Offensichtlich sind in den Phosphiden Zweierbrücken mit negativen Ladungen an den benachbarten Phosphoratomen (zusätzlich zu den freien Elektronenpaaren) energetisch so ungünstig, daß sich das System spontan durch Bildung einer Nullbrücke zum Dreiring der Deltacyclan-analogen Teilstruktur stabilisiert. Damit wird verständlich, daß nicht für alle kovalenten Phosphane P_nR_m ($\text{R} = \text{H, Alkyl, Aryl}$) entsprechende Polyphosphide mit isolierten P_n^{m-} -Ionen existieren. So gelang es trotz eingehender Bemühungen nicht, Nonaphosphide M_3P_9 mit Deltacyclan-analoger Konstitution zu synthetisieren^[50].

Untersuchungen zum reaktiven Verhalten von **39** haben ergeben^[51], daß mit Alkylhalogeniden oder Chlor(trimethyl)silan glatte Substitution an den phosphidischen P-Atomen der $\text{P}_9(3)$ -Endgruppen, nicht aber am P^- -Atom der $\text{P}_7(5)$ -Mittelgruppe, stattfindet, was auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Man gelangt so zu partiell substituierten Henicosaphosphiden $\text{NaP}_{21}\text{R}_2$ **41a-d**, deren

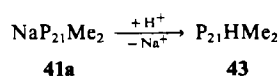


41a: $\text{R} = \text{Me}$; **41b:** $\text{R} = \text{Et}$; **41c:** $\text{R} = i\text{Pr}$; **41d:** $\text{R} = \text{SiMe}_3$

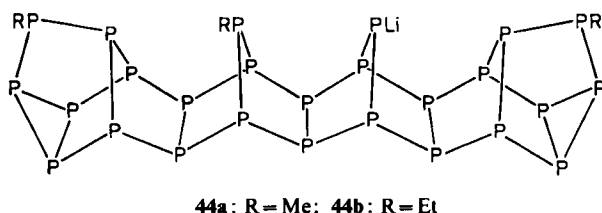
Substituenten R in den Endgruppen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Protonierende Agentien, wie Acetylaceton, greifen dagegen primär das zentrale P⁻-Atom als Stelle größter Nucleophilie an, so daß auf diesem Wege das Hydrogenhenicosaphosphid **42** zugänglich ist^[52].



Zur Bildung von P₂₁H₃ reicht die Basizität des Anions HP₂₁²⁻ gegenüber Acetylaceton oder Eisessig nicht mehr aus, doch kann aus **41a** das partiell organosubstituierte Henicosaphosphan(3) **43** gewonnen werden, das mit Butyllithium quantitativ zu LiP₂₁Me₂ metallierbar ist^[53].



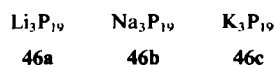
Das Hexacosaphosphid **40** ergibt bei der Alkylierung als Endprodukte die Triorgano-hexacosaphosphide LiP₂₆R₃ **44a, b**^[54]. Primär werden auch hier die phosphidischen P-Atome der P₉(3)-Endgruppen angegriffen, wie die



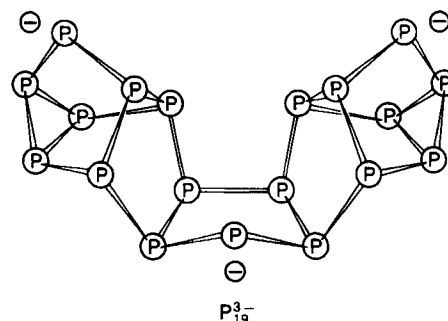
³¹P-NMR-spektroskopische Identifizierung und strukturelle Charakterisierung der Zwischenprodukte **45a, b** belegt. Da **40** gegenüber **39** eine zusätzliche P₇(5)-Mittelgruppe enthält, sind die sterischen Voraussetzungen für eine Alkylierung im Mittelteil des Phosphorgerüsts vergleichsweise günstiger. Mit protonierenden Agentien finden dagegen ausschließlich Umlagerungen des P₂₆(4)-Gerüsts statt^[53].



Bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor mit LiPH₂ oder Alkalimetallen werden neben den bereits erwähnten Verbindungen auch die Nonadecaphosphide **46a-c** gebildet^[55]. Sie sind nicht rein isolierbar, sondern nur im Gleichgewicht mit anderen Polyphosphiden bis maximal 16 P-% im Reaktionsgemisch existenzfähig. **46a** entsteht auch beim Abbau des Hexadecaphosphids **36** mit LiPH₂ sowie bei der Reaktion des Heptaphosphids **24** mit weißem Phosphor oder Iod bzw. 1,2-Dibromethan.



Wie aus dem zweidimensionalen ³¹P-NMR-Spektrum und SPT-Experimenten hervorgeht^[55], liegt im P₁₉³⁻-Ion ein Konjunkt-Phosphangerüst mit einer Fünfring-Mittelgruppe vor. Die daraus resultierende relativ „offene“ Gesamtstruktur bedingt die hohe Reaktivität dieses Polyphosphid-Ions.



Die Nonadecaphosphide **46** sind eine weitere Zwischenstufe bei den komplexen Folgereaktionen der nucleophilen Spaltung des P₄-Moleküls, bei denen P-reichere Teilstrukturen des Hittorfschen Phosphors^[56] aufgebaut werden. **46a-c** entstehen innerhalb eines relativ weiten Reaktantenverhältnisses P₄:M¹PH₂(M¹), das auf der phosphorarmen Seite von der Stöchiometrie für die Bildung von M₃¹P₇^[57] begrenzt ist und auf der phosphorreichen Seite bis über diejenige für die Bildung von M₂¹P₁₆^[41] hinausreicht. Auch aus den anderen Bildungswegen (siehe oben) geht hervor, daß die Nonadecaphosphide eine wesentliche Zwischenstufe bei der Umwandlung der Heptaphosphide M₃¹P₇ in die Hexadecaphosphide M₂¹P₁₆ sind. Wie die Zusammensetzung der bekannten Polyphosphide mit Konjunkt-Phosphangerüsten (Tabelle 2) zeigt, sind die Ver-

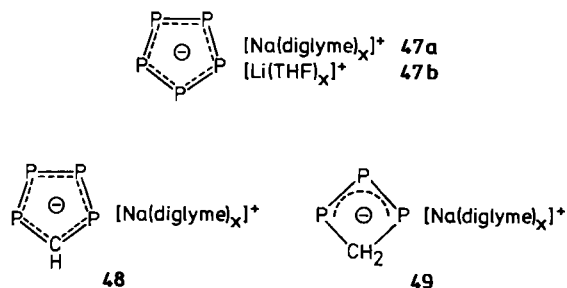
Tabelle 2. Zusammensetzung einiger Polyphosphide M_mP_n mit Konjunkt-Phosphangerüsten.

Verbindungstyp	Beispiel	M ¹ :P-Verhältnis
M ₃ ¹ P ₇	24 Li ₃ P ₇	1 : 2,3
M ₂ ¹ P ₁₉	46a Li ₃ P ₁₉	1 : 6,3
M ₄ ¹ P ₂₆	40 Li ₄ P ₂₆ · 16 THF	1 : 6,5
M ₃ ¹ P ₂₁	39 Na ₃ P ₂₁ · 15 THF	1 : 7,0
M ₂ ¹ P ₁₆	36 Li ₂ P ₁₆	1 : 8,0

bindungen **46** eine unmittelbare „Vorstufe“ der Polyphosphide M₄¹P₂₆ und M₃¹P₂₁, deren Norbornan-analoga P₇(5)-Mittelgruppen offensichtlich aus dem Fünfring-Strukturelement von **46** gebildet werden. Darüber hinaus wird erkennbar, daß der Aufbau P-reicherer Polyphosphide aus P-ärmeren Polyphosphiden erstaunlicherweise nicht über eine stetige Vergrößerung der Phosphorgerüste erfolgt. Aus dem Übergang von M₃¹P₁₉ in M₂¹P₁₆ geht vielmehr hervor, daß bei den Konjunkt-Phosphanen zunächst verhältnismäßig große, „offene“ Gerüststrukturen gebildet werden, aus denen dann durch sukzessive Eliminierung der phosphidischen Mittelgruppen (siehe Abschnitt 3.3) die kleineren, „geschlosseneren“ Phosphorgerüste der P-reicheren Polyphosphide entstehen^[55].

3.3. Polyphosphide mit Phosphor der Koordinationszahl zwei

Bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Natriumpulver ($P:Na = 3:1$) treten in siedendem Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) neben den in Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan gebildeten Polyphosphiden^[55] auch kleine Mengen der Verbindungen **47a**, **48** und **49** auf^[58]. Sie sind durch ^{31}P -NMR-Signale bei tiefem Feld im

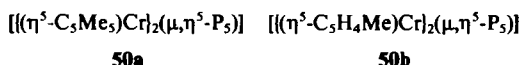


Bereich von Diphosphenen^[59–62] und Phosphaalkenen^[63] charakterisiert. Mit $LiPH_2$ wird in Tetrahydrofuran nur **47b** gebildet, das nach Abtrennung der anderen Polyphosphide als reine THF-Lösung erhältlich ist^[58]. Die Bildung von **48** und **49** bei der Reaktion mit Natrium weist auf eine Beteiligung des Lösungsmittels Diglyme am Reaktionsgeschehen hin. In Lösung sind **47**, **48** und **49** bemerkenswert beständig; weder bei Raumtemperatur noch nach kurzzeitiger thermischer Belastung ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch eine beginnende Zersetzung feststellbar. Bei vollständigem Entfernen des Lösungsmittels findet dagegen eine teilweise Umwandlung in P-reichere Polyphosphide, vor allem M_2P_{16} und M_3P_{21} , statt.

Zusammensetzung und Struktur von **47–49** ergeben sich aus ihren ^{31}P -NMR-Spektren, bei **47a**, **b** auch aus dem ^{23}Na - bzw. 7Li -Spektrum. Die Verbindungen **47** weisen jeweils ein scharfes ^{31}P -Singulett auf (**47a**: $\delta = +470.2$; **47b**: $\delta = +468.2$), das zwischen -60 und $+30^\circ C$ keine Verbreiterung oder Aufspaltung zeigt. Eine Substitution des Phosphors durch Organogruppen scheidet daher mit Sicherheit aus. Daß die Spezies, der das Singulett zuzuordnen ist, als Anion vorliegt, geht aus den Kationen-NMR-Spektren von **47a**, **b** hervor. Vor etwa zwei Jahren haben *von Schnering* et al.^[64,65] in Reaktionslösungen von K_4P_6 und Me_3SnCl in 1,2-Dimethoxyethan unter anderem ein scharfes ^{31}P -NMR-Singulett bei $\delta = +473$ beobachtet und dieses dem valenzfluktuierenden P_6^{4-} -Ion (10π -Elektronensystem) zugeschrieben. Für einen vierfach negativ geladenen P_6 -Cyclus mit nur einer PP-Doppelbindung erscheint jedoch die starke Tieffeldlage schwer verständlich. Nachdem die zugehörige Spezies nun auch bei der Spaltung von weißem Phosphor gebildet wird (siehe oben), ist das Postulat einer P_6 -Ringstruktur nicht mehr zwingend. Mit den NMR-spektroskopischen Daten zwanglos vereinbar ist vielmehr ein dem Cyclopentadienid-Ion analoges mesomeriestabilisiertes P_5^{4-} -Ion (6π -Elektronensystem), in dem die auf fünf P-Atome verteilte negative Ladung den starken Entschirmungseffekt der sp^2 -Hybridisierung etwas vermindert. Daß es sich bei den Verbindungen **47** tatsächlich um Salze mit dem Pentaphosphacyclopentadienid-Ion handelt, ist

durch das für Lösungen von **47a** analytisch bestimmte Na:P-Verhältnis von 1:5 gesichert^[58].

Das Auftreten der P_5^{4-} -Spezies ist bislang nur in einem Negativionen-Massenspektrum von rotem Phosphor bei $325^\circ C$ ^[66] sowie in den von *Scherer* et al.^[67] kürzlich dargestellten Tripeldecker-Komplexen



beobachtet worden. Die Bildung bei den Folgereaktionen der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor unter Bedingungen, bei denen bevorzugt Polyphosphide mit Konjunktio-Phosphangerüsten entstehen, weist auf eine unmittelbare Beteiligung an den komplexen Aufbaureaktionen P-reicherer Polyphosphide aus P-ärmeren Polyphosphiden hin (siehe Abschnitt 3.2). Offensichtlich ist die Genese eng mit dem Übergang von M_3P_{19} in M_2P_{16} unter sukzessiver Eliminierung kleiner phosphidischer Mittelgruppen aus größeren „offenen“ Konjunktio-Phosphangerüsten verknüpft. Die spontane Bildung und thermische Beständigkeit von **47a**, **b** stehen im Einklang mit jüngsten MNDO-Rechnungen^[68], die für das P_5^{4-} -Ion eine signifikante Stabilität voraussagen. Untersuchungen zum reaktiven Verhalten von **47a**, **b** sind zur Zeit unter verschiedenen Aspekten im Gange.

Die Konstitutionszuweisung für **48** und **49** basiert auf der rechnerischen Analyse des im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum auftretenden Tieffeld-AA'BB'- bzw. -AB₂-Spinsystems sowie auf den bei 1H -Kopplung beobachtbaren Aufspaltungen^[58]. **48** ist demnach ein Salz mit dem Tetraphosphacyclopentadienid-Ion, während **49** das Triphosphacyclobutenid-Ion enthält, für das bisher kein Kohlenstoff-Analogon existiert.

Gemeinsames Strukturmerkmal der Ionen P_5^{4-} , P_4CH^{3-} und $P_3CH_2^{3-}$ sind mesomeriestabilisierte Ringe mit unsubstituierten P-Atomen der Koordinationszahl zwei. Die Existenz der „aromatischen“ Anionen P_5^{4-} und P_4CH^{3-} dokumentiert aufs neue die engen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie^[1]. Das massenspektroskopisch schon vor einigen Jahren nachgewiesene Phosphorhydrid $P_5H^{[1]}$ sollte daher eine dem Cyclopentadien analoge Struktur und hohe Acidität aufweisen; letzteres konnte bei orientierenden Untersuchungen bereits bestätigt werden^[69].

4. Organopolycyclophosphane

Ein besonders stark in der Weiterentwicklung befindliches Teilgebiet der Polyphosphorverbindungen ist das der polycyclischen Organophosphane. Seitdem in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid und in den Thermolysaten von Diphosphan eine unerwartete Mannigfaltigkeit von polycyclischen Phosphorhydriden P_mH_m ($m < n$) massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte^[1,2,31] (Tabelle 1), gilt das besondere Interesse der Strukturaufklärung dieser Verbindungen. Wegen ihrer ausgeprägten Tendenz zur Disproportionierung sowie ihrer Unlöslichkeit und mangelnden Kristallisationsneigung entziehen sich die polycyclischen Phosphorwasserstoffe im allgemeinen einer direkten kernresonanzspektroskopischen oder

röntgenographischen Untersuchung. Daher wurde die Strategie verfolgt, durch Synthese und Strukturaufklärung entsprechender *Derivate*, in denen die Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind, zu Strukturaussagen über die Stammverbindungen zu gelangen^[1]. Derartige *Organophosphate* P_nR_m weisen allgemein eine höhere kinetische Stabilität gegenüber Disproportionierungsreaktionen auf und sind wesentlich einfacher im präparativen Maßstab zu isolieren als die entsprechenden *Phosphorhydride*. Nachdem bei diesen Untersuchungen bereits eine Reihe von Organopolycyclophosphanen (Tabelle 3) dargestellt

Tabelle 3. Polycyclische Organophosphate mit sechs bis neun P-Atomen (Strukturen der Phosphorgerüste) [1].

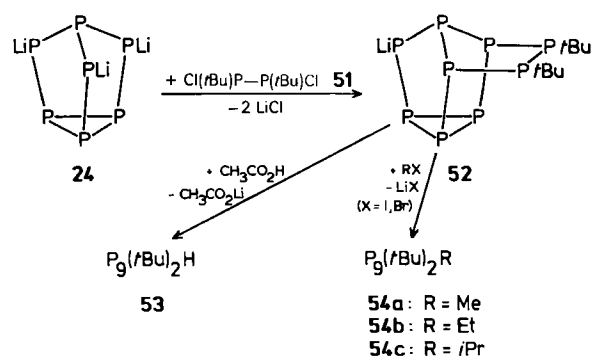
P_nR_m R	P_6R_4	P_7R_5	P_7R_3	P_8R_6	P_9R_5	P_9R_3
Me						
Et						
iPr						
tBu						

und strukturell aufgeklärt worden war^[70], konnten in den letzten Jahren zahlreiche weitere Vertreter aus verschiedenen Verbindungsklassen mit 4–13 P-Atomen im Molekül synthetisiert und strukturell eindeutig charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden in Rohprodukten oder Thermolysaten von phosphorärmeren Organophosphanen massenspektroskopisch Alkylderivate sämtlicher bekannter Phosphorhydride (Tabelle 1) nachgewiesen. Das derzeit identifizierte Organopolycyclophosphan mit dem größten Phosphorgerüst ist die Verbindung $P_{24}iPr_4$ noch unbekannter Struktur.

4.1. Synthesewege

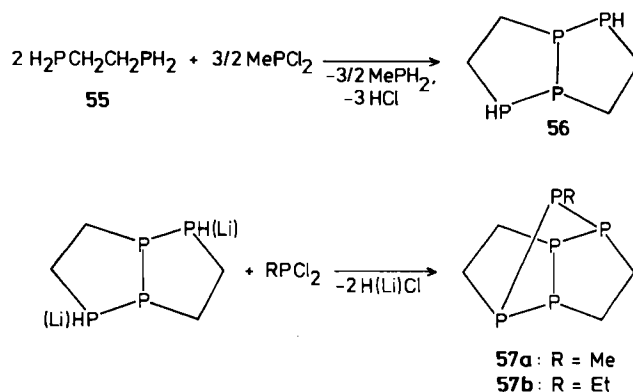
Wie aus Abschnitt 3.2 ersichtlich, sind einzelne polycyclische Organophosphate durch direkte Alkylierung entsprechender Polyphosphide zugänglich. Auf diesem Wege konnten die Tricycloheptaphosphate P_7Me_3 ^[71] und P_7iPr_3 ^[72], die Octacyclohexadecaphosphate $P_{16}R_2$ **38a**, **b**^[46] und das partiell organosubstituierte Decacyclohenicosaphosphan $P_{21}HMe_2$ **43**^[53] erhalten werden. Da aber bei weitem nicht für alle kovalenten Phosphate P_nR_m ($R = H$, Alkyl, Aryl) entsprechende Polyphosphide mit isolierten P_n^{m-} -Ionen existieren (siehe dazu Abschnitt 3.2), ist diese Route kein allgemein anwendbares Syntheseverfahren.

Gelegentlich gelingt es, das $P_n(m)$ -Gerüst eines Organopolycyclophosphans, das nicht als salzartiges Edukt analoger Struktur verfügbar ist, gezielt aus einem phosphorärmeren Phosphid aufzubauen. So konnte aus dem tricyclischen Heptaphosphid **24** durch Cyclokondensation mit

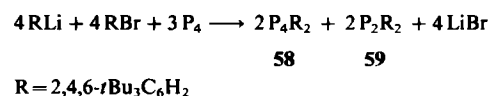


dem Diphosphanderivat **51** das partiell organosubstituierte tetracyclische Nonaphosphid **52** hergestellt werden, das als schwarz-rotes, hochviskoses Lösungsmitteladdukt $LiP_9tBu_2 \cdot 3$ Monoglyme isolierbar ist^[73,74]. Mit protonierenden Agentien ergibt **52** das partiell substituierte Phosphorhydrid **53**, mit Alkylhalogeniden die gemischt-alkylierten Nonaphosphate(3) **54a–c**. Nach ihren ^{31}P -NMR-Spektren liegen **53** und **54** jeweils als Gemisch von zwei Konfigurationsisomeren vor, die sich in der räumlichen Anordnung des Substituenten an P^5 unterscheiden (siehe dazu Abschnitt 4.4).

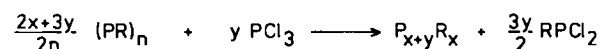
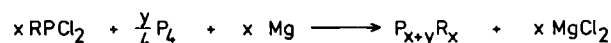
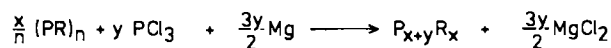
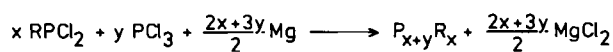
Auch *Hetero*-polycyclophosphate, bei denen die Zahl der Phosphoratome im Ringgerüst mindestens so groß wie die Zahl der Heteroatome ist, sind in einigen Fällen durch gezielte Aufbaureaktionen darstellbar. So reagiert 1,2-Ethylenbisphosphan **55** mit Dichlor(methyl)phosphan zum bicyclischen disekundären Phosphan **56**^[75], aus dem mit RP_2Cl_2 Hetero-tricyclophosphate des Typs **57** erhältlich sind^[76].



Ein Sonderfall ist die in jüngster Zeit im Arbeitskreis von *Fluck*^[77] geglückte Synthese des ersten organosubstituierten Bicyclotetraphosphans **58**; zuvor war nur das „anorganisch“-substituierte $P_4[N(SiMe_3)_2]_2$ bekannt^[78]. **58** entsteht neben dem Diphosphan **59** bei der Einwirkung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium und 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol auf weißen Phosphor unter Eliminierung von Lithiumbromid.



Während die bisher angeführten Darstellungswege jeweils nur auf einige wenige Organopolycyclophosphane beschränkt sind, haben die im folgenden beschriebenen Syntheseverfahren eine große Anwendungsbreite. Wie zahlreiche Ergebnisse der letzten Jahre erneut belegen (siehe Abschnitt 4.2), können Substanzen der allgemeinen Zusammensetzung $P_{x+y}R_x$ (x, y : Zahl der organo- bzw. ausschließlich P-substituierten Phosphoratome) generell auf vier Wegen gewonnen werden^[1, 79-81]. Der erste ist die Enthalogenieierung eines Gemisches aus einem Dichlor(organophosphan und Phosphor(III)-chlorid. Wie aus den beiden folgenden Reaktionen ersichtlich ist, können die organosubstituierten P-Atome auch als Monocyclen $(PR)_n$ und die unsubstituierten P-Atome auch als weißer Phosphor in die Reaktion eingebracht werden. Anstelle von Magnesium sind auch andere Enthalogenieierungsmittel, z.B. Alkalimetalle oder Lithiumhydrid, verwendbar. Der zuletzt angegebene Reaktionsweg umfaßt schließlich die Ringumwandlung eines monocyclischen Organophosphans durch Phosphor(III)-chlorid in Abwesenheit von Magnesium. In jedem Fall kann die Bruttozusammenset-



liert ist, was durch Einzelheiten der Reaktionsführung bestimmt wird.

Analoges gilt für einen weiteren allgemeinen Weg zu polycyclischen Organophosphanen: die Thermolyse entsprechender phosphorärmerer Verbindungen. Wie systematische Studien zeigten^[81], ergeben offenkettige und monocyclische Phosphanderivate stets nur geringe Ausbeuten an polycyclischen Verbindungen. Aus bi- und tricyclischen *Methyl*phosphanen wie P_7Me_5 , P_7Me_3 oder P_9Me_5 entstehen relativ hohe Anteile an P-reichen Polycyclen, doch sind die Thermolysate der Tricyclen gewöhnlich unlöslich und daher präparativ nicht nutzbar.

Es gelang uns indessen, die Thermolysereaktion so zu führen, daß sie gezielt zur präparativen Gewinnung von P-reichen polycyclischen Organophosphanen eingesetzt werden kann^[81]. Als Ausgangsverbindungen sind allgemein die bicyclischen Heptaphosphane P_7R_5 am besten geeignet, da sie für $R=Me$ bis $R=tBu$ lösliche Thermolysate ergeben. Mit wachsender Zahl der C-Atome im Substituenten nimmt die Löslichkeit zu, so daß bei größeren Alkylresten die Beimischung von höhercyclischen - vor allem tricyclischen - Phosphanderivaten möglich ist. Im Fall kleiner Alkylreste läßt sich die Löslichkeit des Thermolysates durch Zugabe der entsprechenden monocyclischen Verbindung $(PR)_5$ zum eingesetzten Heptaphosphan(5) erhöhen. Die günstigste Thermolysetemperatur (im Bereich von 180-230°C) ist vom Alkylsubstituenten abhängig. Die Thermolysedauer nimmt mit wachsender Größe des Substituenten wie auch mit steigender Zugabe an Monocyclus $(PR)_n$ zu und liegt zwischen 7 und 150 h.

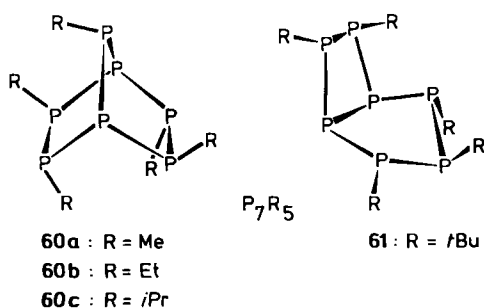
441

duktverteilung ist vom jeweiligen Substituenten R und von den detaillierten Thermolysebedingungen abhängig. Allgemein überwiegt der Anteil an niedriger-alkylierten Verbindungen, so daß die Thermolyse die zuvor beschriebenen Syntheseverfahren sinnvoll ergänzt.

Für die Anreicherung oder Isolierung eines Organopolycyclophosphans hat sich als Strategie eine kombinierte Anwendung von fraktionierender Kristallisation, Säulenchromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Sublimation bewährt^[81].

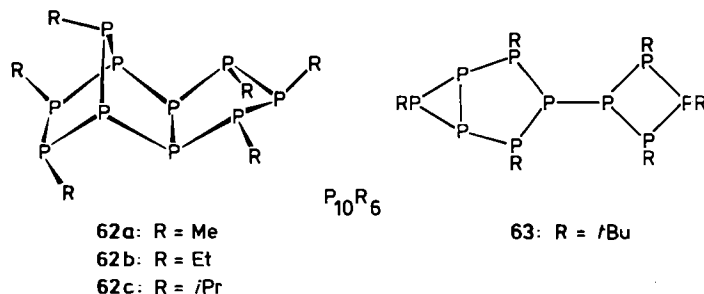
4.2. Neue polycyclische Organophosphane

Wie schon früher berichtet^[1,79], führt die Enthologenierung von Dichlor(organo)phosphanen oder monocyclischen Organophosphanen im Gemisch mit Phosphor(III)-chlorid bei kleinen Alkylgruppen zu den 2,3,5,6,7-Pentaorgano-bicyclo[2.2.1]heptaphosphanen **60a–c**.



Überraschenderweise enthält die kürzlich dargestellte *P*₇-*tert*-Butylverbindung **61** jedoch ein völlig anderes Phosphorgerüst aus Fünfring und anelliertem Vierring^[82]. Die Struktur von **61** als 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butyl-bicyclo[3.2.0]heptaphosphan ist offensichtlich auf eine Destabilisierung des Strukturtyps **60** 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 *P*₈R₆ gefunden^[83,84] (siehe Tabelle 3). Bei **61** wird erstmals in einem molekularen polycyclischen Phosphan durch sterische Verhältnisse ein anellierter Vierring als Strukturelement erzwungen.

Bei den Hexaorgano-tricyclodecaphosphanen wurde die früher geäußerte Vermutung, daß die massenspektro-

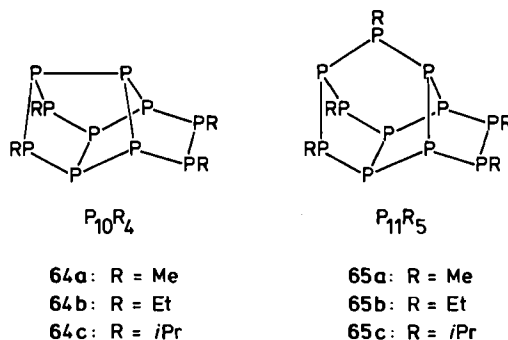


pisch identifizierten Verbindungen *P*₁₀R₆ (R=*i*Pr, H) kein Adamantan-analoges Phosphorgerüst enthalten^[1], inzwischen bestätigt. Die bei der Reaktion von EtPCl₂, P₄ und Magnesium zu 0.7 Mol-% gebildete Verbindung **62b**

konnte auf 38% angereichert und ³¹P-NMR-spektroskopisch eindeutig als 3,4,5,8,9,10-Hexaethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decaphosphan charakterisiert werden^[81]. **62c** (bisherige Anreicherung: 11%) hat die gleiche Konjunkt-Phosphanstruktur, die auch bei **62a** (bislang nur massenspektroskopisch identifiziert) vorliegen sollte.

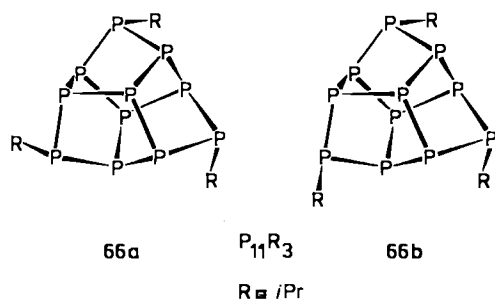
Beim Übergang zur *tert*-Butylverbindung (bisherige Anreicherung: ca. 50%) findet wiederum ein signifikanter Strukturwechsel statt; **63** ist ein 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-(2,3,4-tri-*tert*-butylcyclotetraphosphanyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphan^[85]. Die enge strukturelle Verwandtschaft mit den bicyclischen Verbindungen *P*₆*t*Bu₄^[86] und *P*₈*t*Bu₆^[84] (siehe Tabelle 3) ist unverkennbar, so daß die ungewöhnliche Konstitution von daher verständlich erscheint. Die räumliche Anordnung der Substituenten beider Teilgerüste zueinander muß noch geklärt werden.

Bei der Darstellung der Tieftemperatur-Form der Tricyclooctaphosphane *P*₈R₄ (siehe Abschnitt 4.3) entstehen stets auch kleine Anteile der entsprechenden Tetracyclodecaphosphane, von denen **64c** auf ca. 15% angereichert werden konnte^[81]. Die durch das ³¹P-NMR-Spektrum gesicherte Struktur als 4,5,9,10-Tetraisopropyl-tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,8}]decaphosphan leitet sich von der des Bismoradamantan-analogen *P*₈*i*Pr₄-Isomers durch Anfügen einer Zweierbrücke unter Bildung eines neuen Fünfringes ab.



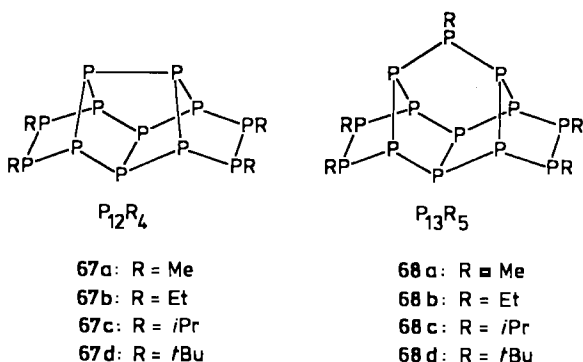
Analoges gilt für die Tetracycloundecaphosphane **65a–c** hinsichtlich ihrer strukturellen Relation zu den Noradamantan-analogen *P*₉R₅-Isomeren (siehe Abschnitt 4.3), mit denen sie auch im allgemeinen zusammen gebildet werden. Demnach handelt es sich um 3,4,7,9,11-Pentaorgano-tetracyclo[6.2.1.0^{2,6}.0^{5,10}]undecaphosphane, von denen **65b** als intensiv gelbe, hochviskose Flüssigkeit in 85proz. Reinheit isoliert wurde^[81]. Nach dem komplexen ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum liegt eine größere Zahl von Konfigurationsisomeren vergleichbarer Häufigkeit und möglicherweise auch noch ein weiteres Konstitutionsisomer mit analogen Strukturelementen vor.

Obleich das pentacyclische Undecaphosphan **66** ausschließlich aus Fünfring-Strukturelementen aufgebaut ist und dementsprechend eine vergleichsweise hohe thermodynamische Stabilität aufweist, wird es bei der Reaktion von *i*PrPCl₂, P₄ und Magnesium durchschnittlich nur zu 0.2 Mol-% gebildet. Durch Thermolyse des Rohproduktes kann der Anteil auf ca. 1% erhöht und **66** nach schrittweiser Auftrennung in Form intensiv gelber Kristallnadeln rein gewonnen werden^[87]. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weist zwölf Signalgruppen im Bereich von δ = +133 bis –38 auf (121.5 MHz), die aufgrund ihrer Intensitätsver-



hältnisse und Aufspaltungsmuster den beiden Diastereomeren **66a** und **66b** mit symmetrisch bzw. asymmetrisch angeordneten Isopropylsubstituenten in der statistischen Häufigkeitsverteilung von 1:3 entsprechen. Im Kristall liegt nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[88] ausschließlich das asymmetrische Isomer vor, wie es auch für das bisher einzig bekannte „anorganisch“-substituierte $P_{11}(\text{SiMe}_3)_3$ gefunden wurde^[89], dessen Phosphorgerüst mit demjenigen von **66** identisch ist.

Auf dem „Thermolyse-Weg“ werden auch die phosphorreichereren Pentacyclopentaphosphane **67** und **68** bevorzugt gebildet, von denen **67c** und **68c** als hellgelbe, plättchen- bzw. nadelförmige Kristalle in reiner Form isoliert wur-



den^[90]. Sie zeichnen sich durch eine herausragende thermische Stabilität aus, das heißt sie können ohne Zersetzung bis 250°C erhitzt werden. Nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse für **67c** (Abb. 4) ist das P_{12} -Gerüst aus zwei Norbornan-analogen P_7 -Teilgerüsten aufgebaut, die über eine gemeinsame Zweierbrücke und eine Nullbrücke miteinander verbunden sind. **67c** ist demnach ein 3,4,9,10-Tetraisopropyl-pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecaphosphan. Wie ein Vergleich der P–P-Bindungslängen zeigt, sind die Nullbrücken der zentralen P_8 -Einheit deutlich aufgeweitet.

Bei **68c** waren die Kristallnadeln für eine Röntgen-Strukturuntersuchung bisher stets zu dünn. Aufgrund der gemeinsamen Genese mit **67c** und **65c** sowie der Analogie des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums mit dem von **67c** und **65b** sollte es jedoch ein 3,4,7,10,11-Pentaisopropyl-pentacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{5,13}.0^{8,12}]tridecaphosphan sein. Das P_{13} -Gerüst leitet sich vom tetracyclischen $P_{11}(5)$ -Gerüst wiederum durch eine zusätzliche Zweierbrücke als Teil eines neuen Fünfringes ab.

Die Strukturen des $P_{12}(4)$ - und $P_{13}(5)$ -Gerüsts sind keineswegs außergewöhnlich, da beide als wesentliche Baugruppen des Hittorfschen Phosphors auftreten, in welchem sie alternierend über die gemeinsamen Zweierbrücken zu

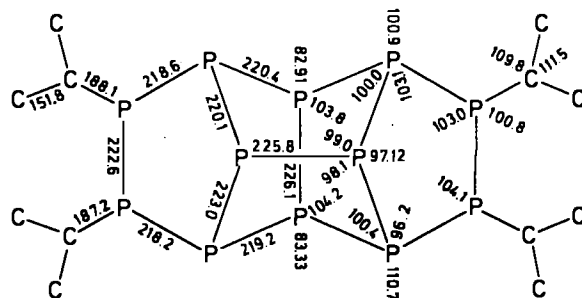
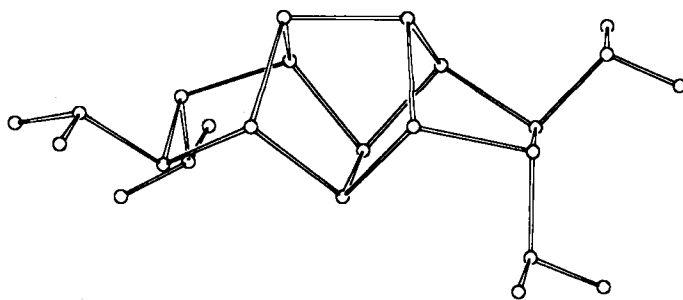


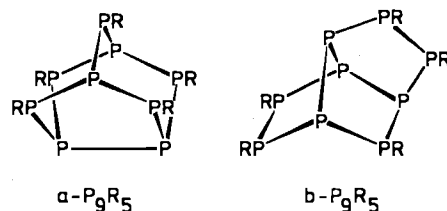
Abb. 4. Molekülstruktur von **67c** im Kristall; oben: ORTEP-Plot; unten: Projektion des Moleküls parallel zur C_2 -Achse mit gemittelten Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.7$ pm) und ausgewählten gemittelten Winkeln in Grad ($\sigma \leq 0.6^\circ$; Ausnahmen: $110.7 \pm 1.2^\circ$ und $96.2 \pm 1.4^\circ$).

fünfeckigen Röhren verknüpft sind^[56]. Mit **67** und **68** liegen somit unveränderte, P-reiche Teilstrukturen des Elementes als diskrete Moleküle vor.

4.3. Konstitutionsisomere Organopolycyclophosphane

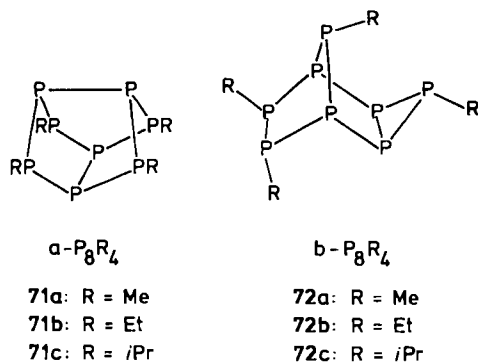
Mit zunehmender Erschließung der polycyclischen Organophosphane zeigt sich, daß die Bildung von Konstitutionsisomeren ähnlich verbreitet zu sein scheint wie bei den Polycycloalkanen. Während in Abschnitt 4.2 diejenigen Fälle besprochen worden sind, bei denen signifikante Veränderungen der für die einzelnen Verbindungsklassen charakteristischen Gerüststrukturen durch sterische Wechselwirkungen mit wachsender Raumerfüllung der Substituenten erzwungen werden, wird hier die Bildung von unterschiedlichen Phosphorgerüsten bei ein und derselben Verbindung erörtert. „Echte“ Konstitutionsisomere in diesem Sinne treten offensichtlich dann auf, wenn für eine bestimmte Verbindung mehrere Gerüste mit vergleichbarer Stabilität möglich sind.

Wie schon früher berichtet^[1,79], werden bei der Enthalo-



bildet (siehe Tabelle 3). Bei der Synthese mit weißem Phosphor entsteht dagegen ein Gemisch aus **69** und einem weiteren Konstitutionsisomer geringerer relativer Häufigkeit ($b\text{-P}_9\text{R}_5$), das im Fall von **70b** als schwachgelbe, ölige Flüssigkeit getrennt isoliert sowie bei **70a** und **70c** stark angereichert werden konnte^[81,91]. Wie durch vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **70b** belegt ist, hat es eine dem Kohlenwasserstoff Brexan analoge Konstitution; **70a-c** sind demnach 2,4,5,8,9-Pentaorgano-tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphosphane. Nach einer Berechnung (MNDO) der ΔH_f° -Werte von $a\text{-P}_9\text{H}_5$ und $b\text{-P}_9\text{H}_5$ (-54.5 bzw. -58.7 kcal/mol) von Gleiter et al.^[92] weist das Isomer mit Brexan-analoger Struktur im Unterschied zu den carbocyclischen Analoga^[93] die größere relative Stabilität auf. In Einklang damit konnten Hinweise für eine Umlagerung von **69b** in **70b** gefunden werden^[91]. Die Isomere **69** und **70** entstehen jeweils als Gemische aus mehreren Konfigurationsisomeren, worauf die mangelnde Kristallisationsneigung der reinen Verbindungen zurückzuführen ist.

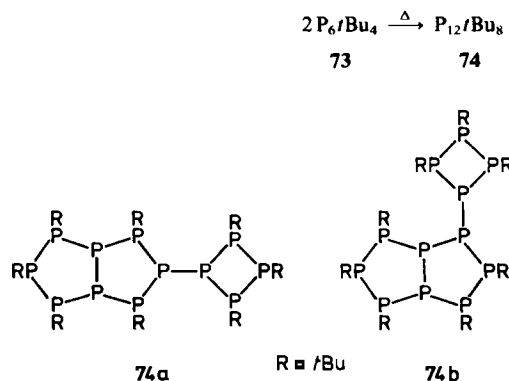
Die tricyclischen Octaphosphane **71** zeigen bei den allgemeinen Synthesereaktionen nach Abschnitt 4.1 stets nur eine geringe Bildungstendenz, so daß bisher lediglich **71c** auf ca. 30 Mol-% angereichert werden konnte^[81,94]. Die Konstitution als 2,4,6,8-Tetraisopropyl-tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octaphosphan mit Bisnoradamantan-analogenem P_8 -Gerüst ($a\text{-P}_8\text{R}_4$) ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch gesichert.



Beim Bemühen, den Anteil an **71c** durch Thermolyse des Rohproduktes bei 230°C zu erhöhen, wurde massenspektroskopisch zwar eine Ausbeutesteigerung festgestellt; wie sich aber schon bei der Trennung und dann bei der vollständigen Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der in 95proz. Reinheit isolierten Verbindung zeigte, entsteht auf dem „Thermolyse-Weg“ das Konstitutionsisomer **72c**^[95]. Es enthält ein Homonorbornen-analoges Gerüst ($b\text{-P}_8\text{R}_4$), ist also ein 3,6,7,8-Tetraisopropyl-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octaphosphan. Die gleichfalls nach Thermolyse massenspektroskopisch identifizierten Verbindungen **72a** und **72b** sollten das gleiche Gerüst haben. Nach MNDO-Rechnungen ist **72a** ($\Delta H_f^\circ = -120.1$ kcal/mol) etwas stabiler als **71a** ($\Delta H_f^\circ = -115.8$ kcal/mol). Dementsprechend lagert sich **71c** schon bei mäßigem Erwärmen unter gleichzeitiger partieller Disproportionierung in **72c** um. Durch Einbau in größere P_n -Gerüste, wie die von **64** und **67** oder von Hittorfschem Phosphor^[56], wird die $\text{P}_8(4)$ -Einheit von **71** aber offensichtlich stabilisiert.

Konstitutionsisomere *Konjunktio*-Phosphane können sich auch durch die unterschiedliche Verknüpfung gleicher Teilgerüste unterscheiden. Ein Beispiel dafür ist das hoch-

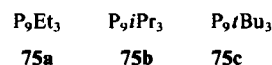
alkylierte Dodecaphosphan **74**, das durch thermolytische „Dimerisierung“ des Bicyclohexaphosphans **73**^[86] (vgl. Tabelle 3) gebildet wird und in Form farbloser Kristalle erhalten werden konnte^[96,97]. Es entsteht als Gemisch der Isomere **74a** und **74b** vergleichbarer Häufigkeit, die chro-



matographisch getrennt isolierbar sind. Nach dem $2\text{D-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum handelt es sich bei **74a** um 2,4,6,7,8-Penta-*tert*-butyl-3-(2,3,4-tri-*tert*-butylcyclotetraphosphanyl)bicyclo[3.3.0]octaphosphan, bei **74b** um das etwa gleich stabile Isomer mit dem großen Substituenten in 2-Position.

4.4. Inversion des Phosphors in Organopolycyclophosphanen – erste Beispiele

Eine besonders interessante Verbindungsklasse sind die Tetracyclononaphosphane **75** aufgrund ihrer herausragenden thermischen Stabilität und Bildungstendenz. Nachdem zunächst **75b** in reiner und **75c** in stark angereicherter Form dargestellt werden konnten^[80], ist in letzter Zeit auch die Reingewinnung von **75a** und **75c** gelungen^[98]. Damit bestehen – vor allem für die am besten lösliche Verbindung **75c** – günstige Voraussetzungen für weitergehende Studien.



Zunächst wurde durch eine vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **75c** (Abb. 5) und **75a** die zuvor aus einer qualitativen Spektren-Interpretation^[1,80] abgeleitete Deltacyclan-analoge Konstitution des $\text{P}_9(3)$ -Gerüsts bestätigt. Die Ergebnisse beweisen darüber hinaus, daß in Lösung jeweils zwei Konfigurationsisomere in unterschiedlicher Häufigkeit auftreten, die sich in der räumlichen Anordnung der Substituenten zueinander unterscheiden.

Nach Abschluß der kernresonanzspektroskopischen Strukturuntersuchung konnten von **75c** auch Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse erhalten werden^[98]. Wie das Ergebnis (Abb. 6)^[99] zeigt und wie durch kaltes Lösen (-40°C) einer größeren Anzahl von Kristallen unter NMR-spektroskopischer Kontrolle für die gesamte Festsubstanz bestätigt werden konnte, scheidet sich unter geeigneten Bedingungen ausschließlich das Hauptisomer ab.

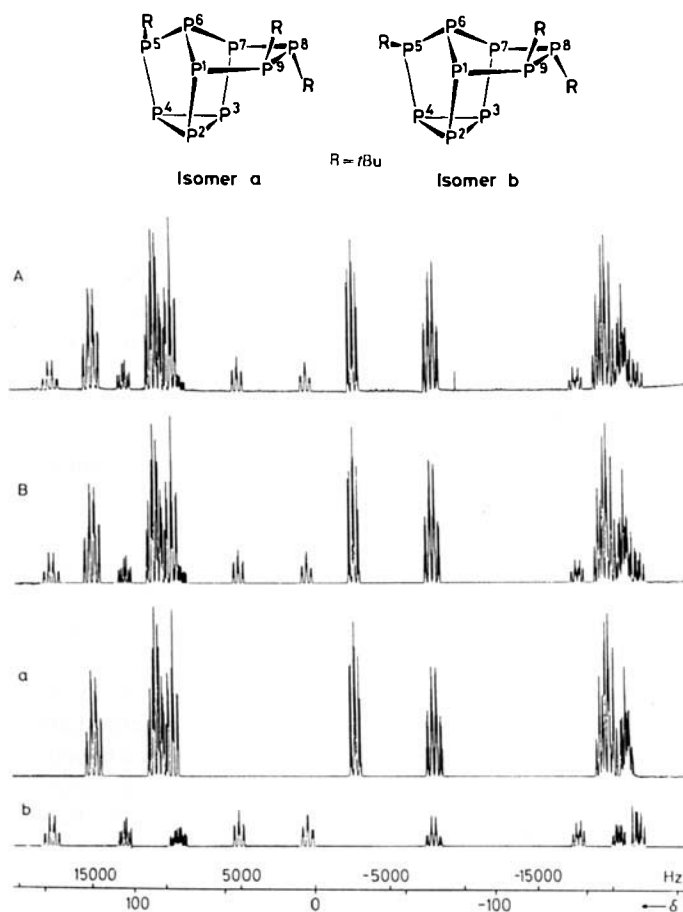


Abb. 5. Beobachtetes (A) und berechnetes (B) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von P_5rBu_3 75c (Isomergemisch) in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 22°C (121.497 MHz); a, b: berechnete Spektren von Isomer a bzw. Isomer b.

Läßt man die bei -40°C hergestellte Lösung von reinem Isomer a etwa 30 min bei 25°C stehen, so ist anschließend im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder die für 75c charakteristische Isomerenpopulation ($a:b=4:1$, siehe Abb. 5) beobachtbar^[98]. Dieser Befund ist ein eindeutiges Indiz, daß die Umwandlung von Isomer a in Isomer b, die nur durch Inversion erfolgen kann, bereits bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit abläuft.

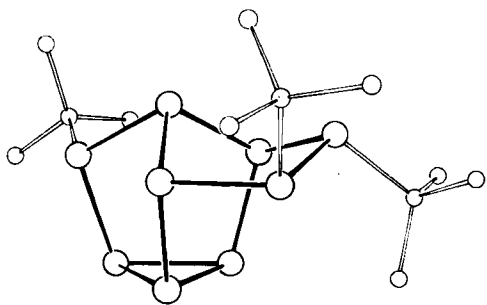
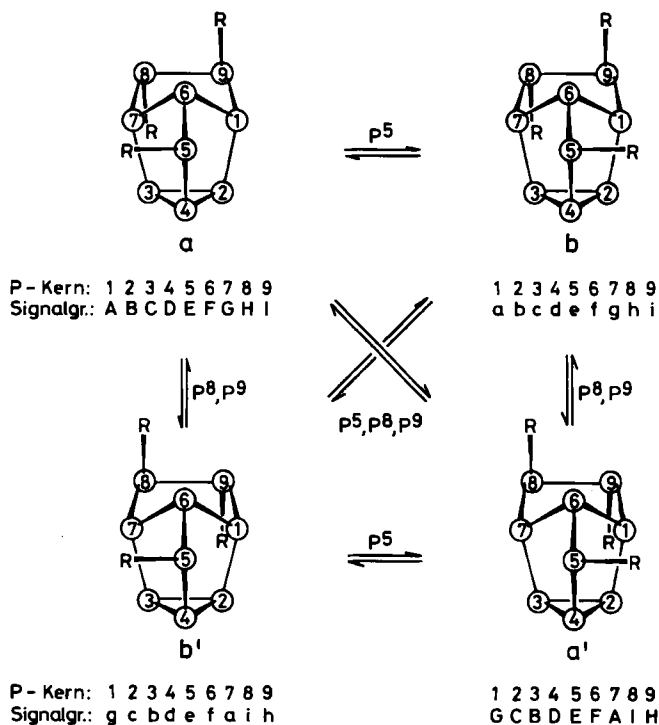


Abb. 6. Molekülstruktur von P_5rBu_3 75c (ohne Wasserstoffatome) im Kristall [99].

Die Inversionsprozesse, die für Umwandlungen zwischen den vier unterschiedlichen Molekülen der Enantiomerenpaare a, a' und b, b' in Betracht kommen, sind in Schema 1 zusammengefaßt. Unter den Konfigurationsisomeren sind die den P-Kernen 1–9 jeweils zugehörigen Si-

gnalgruppen A–I (für die Moleküle a und a') und a–i (für die Moleküle b und b') angegeben.

Wie ersichtlich, kann der beobachteten Umwandlung von Isomer a in Isomer b eine Inversion an P^5 oder aber eine solche an P^8 und gleichzeitig an P^9 zugrunde liegen, wobei die jeweils gebildeten Moleküle sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Da Enantiomere identische NMR-Spektren aufweisen, ist eine Unterscheidung zwischen diesen Alternativen nur mit dynamischen NMR-Methoden möglich. Dies gilt ebenso für den Nachweis der gleichzeitigen Inversion an allen drei organosubstituierten P-Kernen (P^5 , P^8 , P^9), die jedes der Moleküle in das entsprechende Enantiomer überführt. Wie Schema 1 zu ent-



Schema 1. Mögliche Inversionsprozesse bei den Konfigurationsisomeren von P_5rBu_3 75c.

nehmen ist, verursacht die Inversion an P^5 in Isomer a eine Resonanzverschiebung des Kerns P^1 von A nach a; der damit verbundene Magnetisierungstransfer wird in einem zweidimensionalen Austauschspektrum^[100] durch zwei Kreuzsignale (Cross-Peaks) Aa zwischen den betreffenden Gruppen sichtbar. Die insgesamt möglichen Inversionsprozesse sind mit den zugehörigen Cross-Peaks oben in Abbildung 7 angegeben; durch Unterstreichen gekennzeichnete Cross-Peaks sind für den jeweiligen Vorgang besonders charakteristisch.

Ab 70°C ist in zweidimensionalen Kernresonanzspektren der erwartete Magnetisierungstransfer eindeutig zu beobachten^[98]. Wie das bei 100°C aufgenommene 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Austauschspektrum (Abb. 7, Mitte) zeigt, weisen die Cross-Peaks für den Inversionsprozeß an P^5 die höchste relative Intensität auf, so daß dies zweifelsfrei der dominierende Prozeß ist. Daneben findet aber auch eine Konfigurationsumkehr an P^8 und P^9 sowie möglicherweise auch gleichzeitig an P^5 , P^8 und P^9 statt, wie aus dem Auftreten entsprechender schwacher Cross-Peaks ersichtlich ist^[101]. Durch Linienformanalyse der Protonenspektren

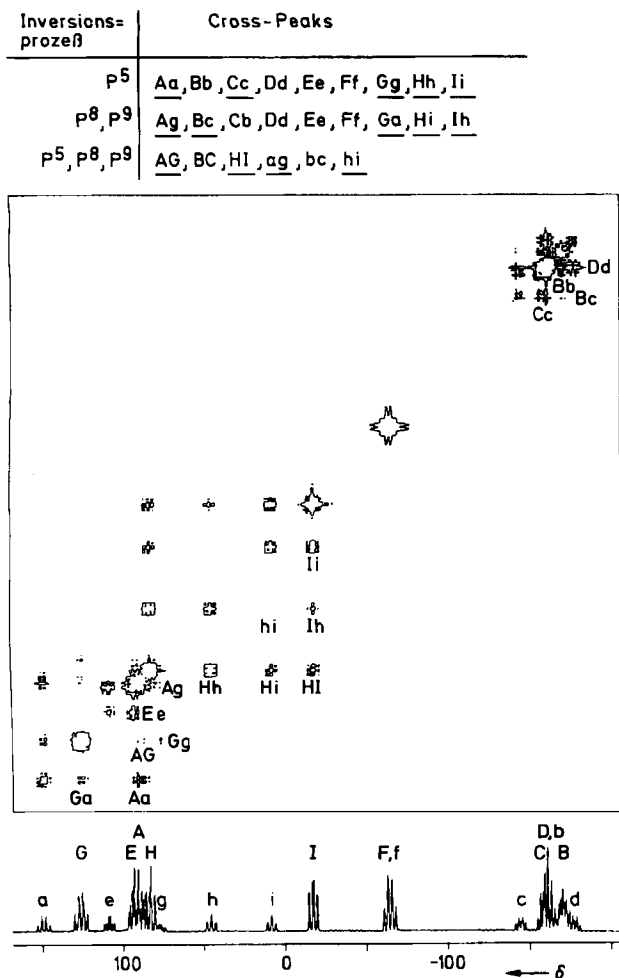


Abb. 7. 2D-Austausch-NMR-Spektrum von P_7tBu_3 **75c**. Oben: Cross-Peaks der möglichen Inversionsprozesse; Mitte: $2D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Pulsfolge: $90^\circ, t_1, 90^\circ, t_m, 90^\circ, t_2$), Mischzeit zur Magnetisierungsübertragung $t_m = 0.2s \pm 30\%$, Meßtemperatur $100^\circ C$, Meßfrequenz 121.497 MHz; unten: zugehöriges $1D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

von **75c** wurden die Aktivierungsparameter für die beiden ersten Prozesse ermittelt; der dritte konnte aus methodischen Gründen nicht erfaßt werden^[102].

Inversion an P⁵: $\Delta H^\ddagger = 18.5 \pm 2$ kcal/mol
 $\Delta S^\ddagger = -9.3 \pm 0.5$ cal K⁻¹ mol⁻¹
 Inversion an P⁸, P⁹: $\Delta H^\ddagger = 30.1 \pm 2$ kcal/mol

Die Aktivierungsenthalpie ist für den zweiten Prozeß erwartungsgemäß wesentlich größer als für den ersten, da es bei der Inversion an den benachbarten Kernen zwangsläufig zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen kommt^[103]. Der Wert für den ersten Prozeß ist etwa halb so groß wie der für PH_3 ^[104]; dies bestätigt den analogen Trend bei den kettenförmigen Phosphanen (siehe Abschnitt 2.3).

Die Beobachtung, daß die Ethylverbindung **75a** – unabhängig vom Darstellungsweg – in Lösung bei Raumtemperatur stets das gleiche Isomerenverhältnis ($a:b=66:34$) aufweist, deutet bereits darauf hin, daß auch in diesem Fall ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren vorliegt. Tatsächlich konnten für **75a** durch 1D- und 2D-NMR-Untersuchungen dieselben Inversionsprozesse wie für **75c** nachgewiesen werden. Allerdings ist der unter den gleichen Bedingungen gemessene Magneti-

sierungstransfer deutlich geringer als bei **75c** – in Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß sperrige Substituenten die Inversionsbarriere erniedrigen^[118].

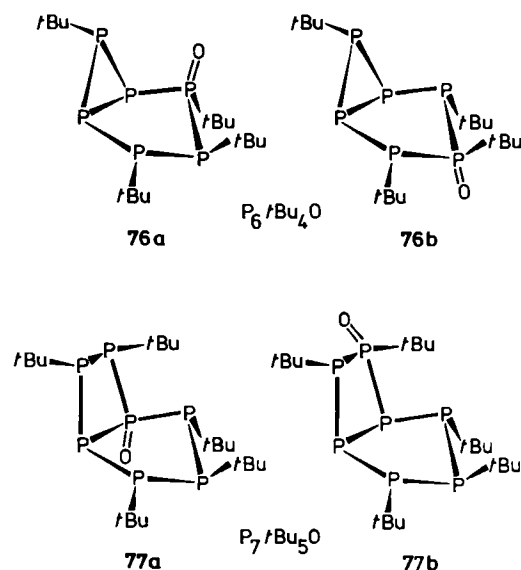
In jüngster Zeit konnte auch für das Pentacycloundecaphosphan **66** nachgewiesen werden, daß sich die Konfiguration in Lösung schon unter milden Bedingungen ändert^[187]. Die durch kaltes Lösen ($-30^\circ C$) der Kristalle hergestellte Lösung des reinen asymmetrischen Isomers **66b** (siehe Abschnitt 4.2) zeigt nach längstens 2 h bei Raumtemperatur die statistische Isomerenverteilung (**66a** : **66b** = 1 : 3). Wie aus einem Vergleich der Isomerisierungsbedingungen von **66** und von **75c** hervorgeht, ist die Inversionsbarriere bei **66** merklich höher.

Verlässliche Aussagen zum Mechanismus der Inversion des Phosphors in Organopolycyclophosphanen bedürfen weiterer Studien.

4.5. Polycyclophosphanoxide

Wie alle anderen Verbindungen des dreibindigen Phosphors werden Organopolycyclophosphane P_nR_m ($m < n$) am freien Elektronenpaar der P-Atome leicht oxidativ angegriffen. Zwar nimmt die Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff mit steigendem Phosphorgehalt und wachsender Raumerfüllung der Substituenten zu, doch findet vor allem in Lösung allgemein rasche Oxidation statt. Über die dabei gebildeten Polycyclophosphanoxide war bis vor kurzem nichts bekannt. Insbesondere interessiert die Frage, ob Sauerstoff unter Insertion in das P_n -Gerüst wie bei der Bildung von P_4O_6 aus P_4 oder unter exocyclischer Addition an das intakte Polycyclophosphan reagiert. Wir haben Bedingungen finden können, bei denen ausschließlich die letztgenannte Reaktion abläuft.

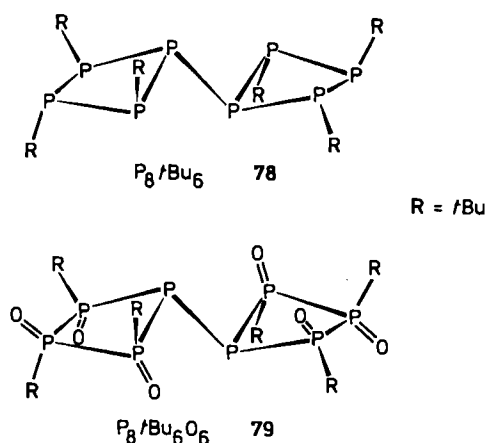
Die Bicyclophosphane P_6tBu_4 **73** und P_7tBu_5 **61** bilden in Lösung mit trockener Luft bei Raumtemperatur die Monoxide **76** bzw. **77**, die als blaßgelbe Feststoffe isolierbar sind^[105]. Beide Verbindungen entstehen als Gemische



aus zwei Konstitutionsisomeren (Häufigkeitsverhältnis **76a** : **76b** = 4.5 : 1; **77a** : **77b** \approx 1 : 1), deren Struktur durch vollständige Analyse ihrer $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren belegt

ist. Demnach ist Sauerstoff jeweils exocyclisch an das P_n -Gerüst der Stammverbindung gebunden. Die Produktbildung wird offensichtlich im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt. So ist bei **76** die beobachtete Isomerenhäufigkeit ein Indiz, daß im Edukt **73** das Fünfringatom P^3 durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt wird als die Nachbaratome P^2 und P^4 (statistische Isomerenhäufigkeit 2:1). Bei **61** ist die exocyclische Bindung von Sauerstoff an P^1 und P^7 offenbar gleich günstig, an P^2 oder P^4 dagegen durch die *endo*-Stellung des Substituenten an P^7 behindert. Daß bei **76** keine Isomere mit Sauerstoff am Dreiring entstehen, dürfte auf den überwiegenden *s*-Charakter des freien Elektronenpaares an den betreffenden Atomen von **73** zurückzuführen sein.

Das oxidationsbeständigere 1,1'-Bicyclotetraphosphan **78**^[84] (siehe Tabelle 3) reagiert mit reinem Sauerstoff in Lösung erst bei erhöhter Temperatur, dann jedoch unter P–P-Bindungsspaltung und Bildung von 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphandioxid. Dagegen läßt es sich mit Wasserstoffperoxid, Peressigsäure oder – besonders selektiv – mit Cumolhydroperoxid bei Raumtemperatur glatt in das Hexaoxid **79** überführen^[106], während es oberhalb von 30°C



gleichfalls in P_2 -Einheiten zerfällt. **79** ist durch eine herausragende Bildungstendenz gekennzeichnet und schon beim Reaktantenverhältnis 1:1 neben sauerstoffärmeren Oxiden ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die als farbloser, feinkristalliner Feststoff isolierbare Verbindung löst sich in organischen Solventien kaum, beim Erwärmen nur unter Zersetzung. Die Konstitution ergibt sich aus dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, das drei Multipletts eines $AA'B_2B_2CC'$ -Spinsystems zeigt, deren Signallagen, Intensitätsverhältnisse und Aufspaltungsmuster nur mit einer exocyclischen Bindung von Sauerstoff an die organosubstituierten P-Atome vereinbar sind. **79** ist demnach ein 2,2',3,3',4,4'-Hexa-*tert*-butyl-1,1'-bicyclotetraphosphan-2,2'-3,3',4,4'-hexaoxid. Daß **78** auch durch einen großen Überschuß von Cumolhydroperoxid nicht in ein Octaoxid überführbar ist, dürfte auf die relativ kleinen Bindungswinkel an der exocyclischen Brücke ($\varphi(P-P-P) = 96.6^\circ$ ^[84]) und damit den überwiegenden *s*-Charakter des freien Elektronenpaares an den „Brückenkopf“-Atomen zurückzuführen sein.

5. Zur Struktur polycyclischer Phosphorhydride und zum Aufbau polycyclischer P_n -Gerüste

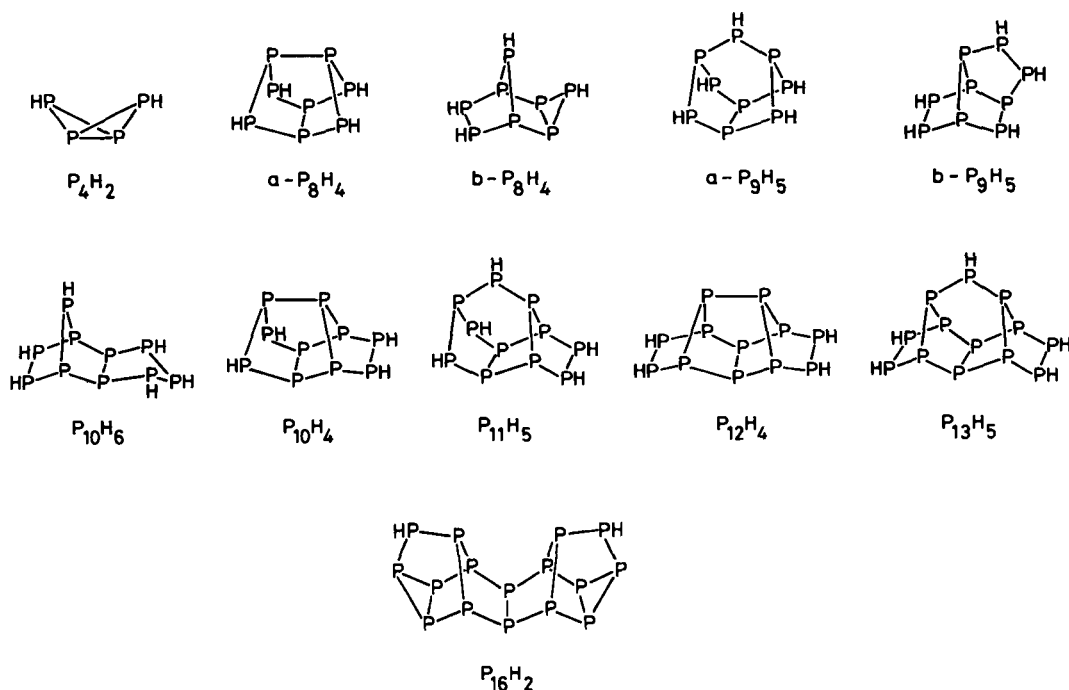
Die in Abschnitt 4 vorgestellten neuen Organopolycyclophosphane eröffnen die Möglichkeit zu experimentell fundierten Strukturaussagen für eine Reihe von polycyclischen Phosphorhydriden; die Strukturen der Verbindungen P_7H_5 , P_7H_3 , P_8H_6 , P_9H_3 ^[1] und $P_{11}H_3$ ^[107] sind bereits geklärt. Da sich in den einzelnen Verbindungsklassen P_nR_m bei Variation der Substituenten im Bereich relativ kleiner Alkylgruppen (Me bis *i*Pr) in keinem Fall das Phosphogerüst ändert (siehe auch Tabelle 3), ist ein Strukturwechsel auch bei Ersatz der Organogruppen durch Wasserstoffatome mit Sicherheit auszuschließen. Damit sind die für Organopolycyclophosphane ermittelten Molekülstrukturen auch für die entsprechenden Phosphorhydride repräsentativ. Die so ermittelten Strukturen einer Reihe von massenspektroskopisch identifizierten polycyclischen Phosphorhydride sind in Schema 2 zusammengestellt.

Tetraphosphan(2), P_4H_2 , ist ein Bicyclo[1.1.0]tetraphosphan; Octaphosphan(4), P_8H_4 , existiert in zwei Konstitutionsisomeren als Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octaphosphan (a- P_8H_4) und als Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octaphosphan (b- P_8H_4); Nonaphosphan(5), P_9H_5 , tritt gleichfalls in zwei konstitutionsisomeren Formen als Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonaphosphan (a- P_9H_5)^[11] und als Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphosphan (b- P_9H_5) auf; Decaphosphan(6), $P_{10}H_6$, ist ein Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decaphosphan; Decaphosphan(4), $P_{10}H_4$, ist ein Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,8}]decaphosphan; Undecaphosphan(5), $P_{11}H_5$, ist ein Tetracyclo[6.2.1.0^{2,6}.0^{5,10}]undecaphosphan; Dodecaphosphan(4), $P_{12}H_4$, ist ein Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecaphosphan; Tridecaphosphan(5), $P_{13}H_5$, ist ein Pentacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{5,13}.0^{8,12}]tridecaphosphan; Hexadecaphosphan(2), $P_{16}H_2$, ist ein Octacyclo[7.7.0.0^{2,6}.0^{3,8}.0^{5,7}.0^{10,14}.0^{11,16}.0^{13,15}]hexadecaphosphan.

Die schon früher^[1] formulierten allgemeinen Strukturprinzipien für polycyclische Phosphane und deren sterisch ungestörte Derivate haben bei der weiteren Erschließung des Gebietes ihre generelle Gültigkeit erwiesen. Insbesondere hat sich die herausragende Bedeutung von Fünfring-Strukturelementen beim Aufbau von mono- und polycyclischen Phosphangerüsten an zahlreichen Beispielen immer wieder bestätigt. Allerdings werden mit zunehmender Anellierung von Fünfringen bei der Bildung höhercyclischer Verbindungen offensichtlich wachsende Spannungsenergien aufgebaut, wie z. B. aus der Stabilitätsreihenfolge $a-P_8Me_4 < b-P_8Me_4$ hervorgeht^[95].

Neben den Fünfring-Einheiten spielen Dreiring-Teilgerüste eine größere Rolle als zunächst angenommen. Dies wird verständlich, nachdem vor kurzem die Spannungsenergie des P_3 -Ringes gegenüber dem ungespannten P_5 -Ring zu 7.8 kcal/mol ermittelt wurde^[108]. Vergleicht man diesen Wert mit der von Schleyer^[109] geschätzten Ringspannung von Cyclopropan gegenüber Cyclohexan von 26.8 kcal/mol, so wird deutlich, daß Bindungswinkeldeformationen am dreibindigen Phosphor eine wesentlich geringere Spannungsenergie zur Folge haben als am Kohlenstoff. Dementsprechend treten P_3 -Ringe oftmals als Teilgerüste in Polyphosphiden und Organopolycyclophosphanen auf.

Daß demgegenüber keine sterisch ungestörten $P_n(m)$ -

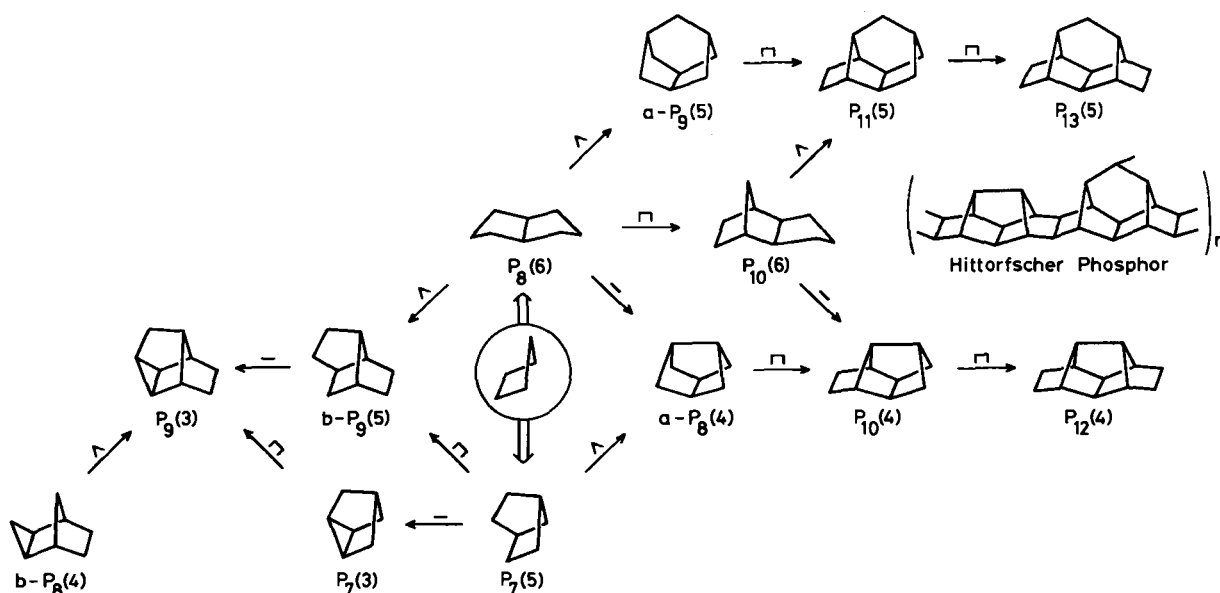


Schema 2. Strukturen polycyclischer Phosphorhydride.

Gerüste mit Vierring-Teilstrukturen existieren, ist nach Ahlrichs^[110] darauf zurückzuführen, daß parallele σ -Bindungen im Einfachbindungsabstand das Gerüst generell destabilisieren. Das erste Beispiel, bei dem in einem molekularen polycyclischen Phosphan ein anellierter Vierring als Strukturelement durch spezielle sterische Verhältnisse erzwungen wird, ist die Verbindung P_7tBu_5 , 61.

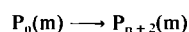
Mit steigender Zahl von Phosphoratomen dominiert zunehmend die Bildung von Konjunkt-Phosphangerüsten, in denen niedriger-cyclische Teilgerüste durch Einfachbindung oder über zwei gemeinsame P-Atome miteinander verknüpft sind.

Die polycyclischen $P_n(m)$ -Gerüste sind insgesamt eng miteinander verwandt (Schema 3). Das dominierende Strukturelement ist der Fünfring. Durch Kondensation von zwei Phosphor-Fünfringen kann entweder das Norbornan-analoge $P_7(5)$ - oder das Pentalan-analoge $P_8(6)$ -Gerüst gebildet werden, die beide wesentliche Teilstrukturen der P-reichen polycyclischen Phosphane sind. Alle sterisch ungestörten Polycyclophosphane mit bis zu dreizehn Phosphoratomen lassen sich entsprechend den in Schema 3 angegebenen Aufbauprinzipien formal durch Anwendung von drei Grundoperationen ineinander überführen:

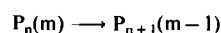


Schema 3. Aufbauprinzipien sterisch ungestörter polycyclischer Phosphane; die Zahlen in Klammern kennzeichnen jeweils die Anzahl der Substituenten an den Stellen der Phosphorgerüste, an denen nur zwei Bindungen zusammentreffen. □ = Zweierbrücke; Δ = Einerbrücke; — = Nullbrücke.

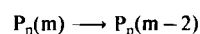
1. Durch Ankondensieren einer Zweierbrücke zu einem neuen Fünfring entsteht das nächsthöherkondensierte und um zwei P-Atome reichere Phosphan^[1]:



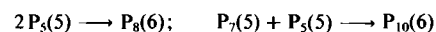
2. Durch Ankondensieren einer Einerbrücke erhöht sich die Zahl der P-Atome um eins, während sich die Zahl der Substituenten gleichzeitig um eins erniedrigt; dies führt zum Wechsel zwischen den gerad- und ungeradzahlig Phosphanen:



3. Durch intramolekulare Bildung einer Nullbrücke wird das nächsthöherkondensierte Phosphan mit gleicher Zahl von P-Atomen und einer um zwei kleineren Substituentenzahl gebildet:



Darüber hinaus können zwei gleiche oder ungleiche Phosphangerüste intermolekular unter Bildung einer Bicyclo[3.3.0]octaphosphan-Struktur kondensiert werden; das resultierende P-reichere Phosphan enthält zwei Fünfringe mit gemeinsamer Zweierbrücke^[1], z. B.



Insgesamt entstehen mit wachsender Zahl von Phosphor-Atomen immer größere Baugruppen des Hittorfschen Phosphors^[56], deren freie Valenzen durch Wasserstoffatome oder Organogruppen abgesättigt sind.

Da die angegebenen Aufbauprinzipien bisher ihre allgemeine Gültigkeit erwiesen haben, lassen sich auf dieser Grundlage auch für noch nicht strukturell geklärte Phosphane die wahrscheinlichsten Gerüststrukturen ableiten.

6. Perspektiven

Die Untersuchungen der letzten fünf Jahre haben gezeigt, daß sich das Gebiet der ketten- und ringförmigen Polyphosphorverbindungen in dieser kurzen Zeitspanne bemerkenswert weiterentwickelt hat. Durch Einsatz verallgemeinerungsfähiger Syntheseverfahren und moderner kernresonanzspektroskopischer Methoden zur Strukturuntersuchung konnte eine überraschende Vielfalt neuer Verbindungen mit teilweise unerwarteten Strukturen aufgefunden und näher charakterisiert werden. Dabei sind erneut die engen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie^[1] in einem zuvor kaum für möglich gehaltenen Ausmaß zutage getreten: Wer hätte je in den kühnsten chemischen Spekulationen daran gedacht, daß sich beim Aufbau von P-reicheren aus P-ärmeren Polyphosphiden spontan ein mesomeriestabilisiertes Pentaphosphacyclopentadienid-Ion mit unsubstituiertem Phosphor der Koordinationszahl zwei bilden könnte? Ebenso überraschend aber ist der „Umweg“, den die Natur bei diesem komplexen Redoxvorgang einschlägt:

Aus relativ kleinen, „kompakten“ P_n^{m-} -Gerüsten, wie P_7^{3-} , entstehen zunächst verhältnismäßig große, „offene“ Strukturen, wie P_{26}^{4-} , die sich dann unter Absonderung einzelner Teile in die mittelgroßen, „geschlosseneren“ Phosphogerüste der P-reicheren Polyphosphide, wie $M_2^1P_{16}$, umwandeln. Und schließlich – obgleich nicht ganz unerwartet – haben wir uns über die Inversion des Phosphors in den tetra- und pentacyclischen Organophosphanen P_9R_3 und $P_{11}R_3$ zunächst doch recht gewundert.

Was bleibt für die Zukunft zu tun? Noch immer ist eine beträchtliche Zahl von polycyclischen Phosphorhydriden und entsprechenden Organopolycyclophosphanen strukturell nicht geklärt. Wenn auch mit Hilfe der angegebenen allgemeinen Strukturprinzipien jeweils die wahrscheinlichste Gerüststruktur abgeleitet werden kann, so zeigt doch das Beispiel der konstitutionsisomeren Verbindungen P_8R_4 , daß auch auf diesem Gebiet noch immer mit Überraschungen zu rechnen ist und die Gerüststruktur einer Verbindung nur auf experimentellem Wege definitiv geklärt werden kann. Die Synthese der betreffenden Verbindungen sollte im wesentlichen nur eine Frage des experimentellen Aufwands und der Geduld des Experimentators sein. Für die Strukturuntersuchung ist bei den phosphorreichen, höhercyclischen Verbindungen sicherlich ein wesentlicher Beitrag von der Festkörper-Multikernresonanzspektroskopie zu erwarten.

Alle Verbindungsklassen – die niederen homologen kettenförmigen Phosphorhydride ebenso wie die Polyphosphide mit isolierten Anionen und auch die Organopolycyclophosphane – versprechen eine reichhaltige Chemie, deren Erforschung derzeit erst am Anfang steht. Die Erwartungen an die künftige Weiterentwicklung der Chemie von Polyphosphorverbindungen können daher kaum zu hoch angesetzt werden.

Schließlich gehen die Perspektiven auch über den engeren Themenkreis hinaus. Es stellt sich die Frage, ob auch die schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe eine vergleichbare Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen mit homonuclearen Molekülgerüsten haben. Nach dem jetzigen Kenntnisstand kann man dies – zumindest für Arsen – uneingeschränkt bejahen. In Tabelle 4 (siehe nächste Seite) sind die bereits spektroskopisch eindeutig identifizierten, aber größtenteils noch nicht in präparativem Maßstab hergestellten und strukturell charakterisierten polycyclischen *tert*-Butylarsane zusammengestellt^[11].

Die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen ist auch bei Kenntnis entsprechender Phosphorverbindungen keineswegs trivial, da z. B. für As_8tBu_6 und das elementhomologe P_8tBu_6 ^[84] wie auch für das Verbindungspaar $As_{12}tBu_8$ ^[112] und $P_{12}tBu_8$ ^[96] jeweils völlig unterschiedliche Gerüststrukturen gefunden wurden. So eröffnet sich auch hier für die Zukunft noch ein weites Feld.

Mein besonderer Dank gilt den in den eigenen Beiträgen zitierten Mitarbeitern für die engagierte und auch persönlich stets erfreuliche Zusammenarbeit sowie Herrn Dr. K. Glinka für die zeichnerische Anfertigung der Formelbilder. 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.

Tabelle 4. Polycyclische *tert*-Butylarsane.

Arsane	$\text{As}_n\text{R}_{n-2}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-4}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-6}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-8}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-10}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-12}$	$\text{As}_n\text{R}_{n-14}$
Tetraarsane	As_4R_2						
Pentaarsane	As_5R_3						
Hexaarsane	As_6R_4	As_6R_2					
Heptaarsane	As_7R_5	As_7R_3					
Octaarsane	As_8R_6	As_8R_4	As_8R_2				
Nonaarsane	As_9R_7	As_9R_5	As_9R_3				
Decaarsane		As_{10}R_6	As_{10}R_4	As_{10}R_2			
Undecaarsane		As_{11}R_7	As_{11}R_5	As_{11}R_3			
Dodecaarsane		As_{12}R_8	As_{12}R_6	As_{12}R_4	As_{12}R_2		
Tridecaarsane		As_{13}R_9	As_{13}R_7	As_{13}R_5	As_{13}R_3		
Tetradecaarsane			As_{14}R_8	As_{14}R_6		As_{14}R_2	
Pentadecaarsane			As_{15}R_9				
Hexadecaarsane			$\text{As}_{16}\text{R}_{10}$			As_{16}R_4	As_{16}R_2
Icosaarsane				$\text{As}_{20}\text{R}_{12}$			

Eingegangen am 9. Februar 1987 [A 620]

- [1] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] Siehe dazu auch: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; b) *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 261; c) *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [3] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
- [4] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1690.
- [5] M. Baudler, R. Riekhof-Böhmer, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1424.
- [6] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.
- [7] a) M. Baudler, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1217; b) M. Baudler, G. Reuschenbach, *Phosphorus Sulfur* 9 (1980) 81.
- [8] M. Baudler, J. Hellmann, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 509 (1984) 38.
- [9] G. Fritz, K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 78.
- [10] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 102.
- [11] M. Baudler, D. Düster, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 330.
- [12] M. Baudler, R. Riekhof-Böhmer, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543 (1986) 45.
- [13] M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 537.
- [14] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 27.
- [15] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 499 (1983) 89.
- [16] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847.
- [17] K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320.
- [18] a) A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem.* 82 (1970) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 400; b) R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 773.
- [19] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, A. Schultes, D. Rackwitz in G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, 3. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart 1975, S. 514.
- [20] M. Baudler, U. M. Krause, J. Hahn, R. Riekhof-Böhmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543 (1986) 35.
- [21] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1038.
- [22] 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 1986, S. 331.
- [23] K. Seidman, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 659.
- [24] J. Hahn, R. Riekhof-Böhmer, M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [25] M. Baudler, R. Riekhof-Böhmer, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [26] M. Baudler, H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 511 (1984) 77.
- [27] M. Baudler, H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 7.
- [28] M. Baudler, R. Riekhof-Böhmer, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 81.
- [29] M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1739.
- [30] M. Baudler, B. Makowka, unveröffentlicht.
- [31] 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.
- [32] M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 955.
- [33] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1690.
- [34] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1306.
- [35] M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 514 (1984) 7.
- [36] M. Baudler, R. Heumüller, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 7.
- [37] M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [38] G. Schröder, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3140, 3150.
- [39] W. J. le Noble: *Highlights of Organic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1974.
- [40] M. Baudler, R. Heumüller, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 529 (1985) 7.
- [41] M. Baudler, O. Exner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1268.
- [42] M. Baudler, D. Düster, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 335.
- [43] G. Fritz, J. Härer, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 65.
- [44] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [45] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Höhle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 594.
- [46] M. Baudler, R. Becher, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1090.
- [47] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 317.
- [48] M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 518 (1984) 7.
- [49] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 327.
- [50] M. Baudler, O. Exner, D. Düster, unveröffentlicht.
- [51] M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2510.
- [52] M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [53] M. Baudler, R. Becher, unveröffentlicht.
- [54] M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, unveröffentlicht.
- [55] M. Baudler, D. Düster, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 19.

- [56] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047; *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 125.
- [57] M. Baudler, W. Faber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3394.
- [58] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87.
- [59] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167.
- [60] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1655.
- [61] E. Niecke, M. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* 95 (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 639.
- [62] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 386.
- [63] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [64] H.-P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7.
- [65] H. G. von Schnering, *Nova Acta Leopold. N. F. Nr.* 264; 59 (1985) 165.
- [66] J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. McHugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 352.
- [67] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wollmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363.
- [68] N. C. Baird, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 341.
- [69] M. Baudler, D. Ouzounis, unveröffentlicht.
- [70] Übersicht siehe [1]; dort auch weitere Literatur.
- [71] M. Baudler, W. Faber, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 469 (1980) 15.
- [72] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höhle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 63.
- [73] M. Baudler, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 57.
- [74] M. Baudler, W. Göldner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3268.
- [75] M. Baudler, M. Warnau, D. Koch, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3838.
- [76] M. Baudler, S. Esat, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2711.
- [77] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056.
- [78] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.
- [79] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
- [80] M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 428.
- [81] M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 275.
- [82] M. Baudler, M. Michels, J. Hahn, M. Pieroth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 504.
- [83] M. Baudler, Y. Aktalay, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 496 (1983) 29.
- [84] 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.
- [85] M. Baudler, C. Wiaterek, K. Kazmierczak, unveröffentlicht.
- [86] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.
- [87] M. Baudler, H. Jachow, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [88] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [89] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679.
- [90] M. Baudler, Y. Aktalay, V. Arndt, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1002.
- [91] M. Baudler, V. Arndt, unveröffentlicht.
- [92] R. Gleiter, G. Friedrich, unveröffentlicht.
- [93] P. von R. Schleyer, E. Wiskott, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2845.
- [94] M. Baudler, V. Arndt, B. Koll, unveröffentlicht.
- [95] M. Baudler, B. Koll, C. Adamek, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 347.
- [96] M. Baudler, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [97] M. Baudler, M. Schnalke, unveröffentlicht.
- [98] M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 7.
- [99] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [100] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546.
- [101] Für eine eingehendere Diskussion siehe [98].
- [102] M. Baudler, C. Adamek, J. Hahn, unveröffentlicht.
- [103] Die Frage nach dem Mechanismus dieses Prozesses ist noch offen, da die zugehörige Aktivierungsentropie nicht zuverlässig bestimmt werden konnte [102].
- [104] A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6507.
- [105] M. Baudler, M. Michels, M. Pieroth, J. Hahn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 471.
- [106] M. Baudler, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 348.
- [107] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* 60 (1973) 104.
- [108] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 438.
- [109] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [110] R. Ahlrichs, persönliche Mitteilung (Juni 1986).
- [111] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, P. Bachmann, unveröffentlicht.
- [112] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* 97 (1985) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 991.