

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 150<sup>1,2)</sup>

## Aufbau eines tetracyclischen Phosphangerüsts aus einem Tricyclopophosphan: Synthese der gemischt-substituierten Nonaphosphane(3) $P_9(tBu)_2X$ ( $X = Li, H, Me, Et, iPr$ )

Marianne Baudler\* und Wolfgang Göldner

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

Eingegangen am 25. September 1984

Der gezielte Aufbau eines tetracyclischen Phosphangerüsts aus einem Tricyclopophosphan wird durch Kondensation von  $Li_3P_7$  mit  $Cl(tBu)P-P(tBu)Cl$  zu dem Phosphid  $LiP_9(tBu)_2$  (1) realisiert. Reaktion von 1 mit protonierenden Agenzien ergibt das partiell substituierte Hydrid  $P_9(tBu)_2H$  (2), mit Alkylhalogeniden die gemischt-alkylierten Nonaphosphane(3)  $P_9(tBu)_2X$  (3:  $X = Me$ , 4:  $X = Et$ , 5:  $X = iPr$ ). Entsprechend ihren  $^{31}P$ -NMR-Spektren haben 1–5 ein Deltacyclan-analoges  $P_9$ -Gerüst, sind demnach Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]-nonaphosphane. 2–5 werden jeweils als Gemisch von zwei Konfigurationsisomeren an  $P^5$  gebildet.

### Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 150<sup>1,2)</sup>

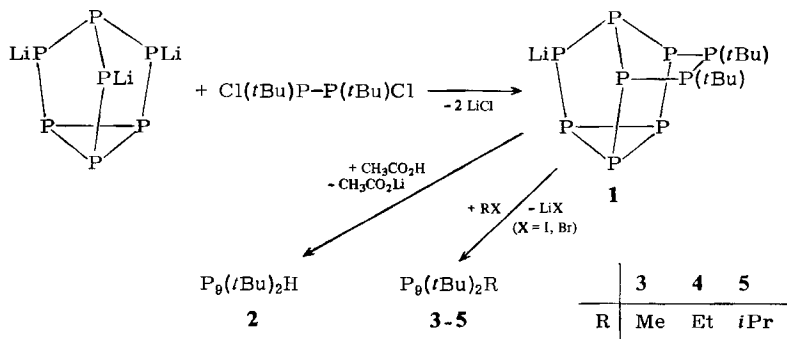
#### Synthesis of a Tetracyclopophosphane Skeleton from a Tricyclopophosphane: Synthesis of the Mixed-substituted Nonaphosphanes(3) $P_9(tBu)_2X$ ( $X = Li, H, Me, Et, iPr$ )

The directed synthesis of a tetracyclopophosphane skeleton from a tricyclopophosphane has been achieved by condensation of  $Li_3P_7$  with  $Cl(tBu)P-P(tBu)Cl$  to the phosphide  $LiP_9(tBu)_2$  (1). Reaction of 1 with protonating agents leads to the partially substituted hydride  $P_9(tBu)_2H$  (2), with alkyl halides to the mixed-alkylated nonaphosphanes(3)  $P_9(tBu)_2X$  (3:  $X = Me$ , 4:  $X = Et$ , 5:  $X = iPr$ ). According to their  $^{31}P$  NMR spectra 1–5 possess a  $P_9$  skeleton analogous to that of deltacyclane, thus being tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphanes. 2–5 are formed as mixtures of two configurational isomers at  $P^5$ .

Salze mit isolierten Anionen  $P_n^{m-}$  ( $m < n$ ) sind geeignete Synthesebausteine für neue Polyphosphorverbindungen. Nach der Entwicklung eines einfachen Darstellungsverfahrens für Trilithium-heptaphosphid,  $Li_3P_7^{3)}$ , aus weißem Phosphor und Lithium-dihydrogenphosphid<sup>4)</sup>, haben wir das reaktive Verhalten dieses Polyphosphids näher studiert. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Umwandlung des tricyclischen Nortricyclen-analogen  $P_7$ -Gerüsts<sup>3,5)</sup> in ein tetracyclisches Deltacyclan-analoges  $P_9$ -Gerüst<sup>6)</sup>, die einen gezielten Zugang zu neuen Derivaten des Phosphorhydrids  $P_9H_3$ <sup>7)</sup> eröffnen sollte. Im folgenden wird über die Synthese der ersten gemischt-substituierten Nonaphosphane(3)  $LiP_9(tBu)_2$  (1),  $P_9(tBu)_2H$  (2),  $P_9(tBu)_2Me$  (3),  $P_9(tBu)_2Et$  (4) und  $P_9(tBu)_2iPr$  (5) auf diesem Wege berichtet.

## Präparative Ergebnisse

Die Schlüsselreaktion zur Umwandlung eines tricyclischen  $P_7(3)$ -Gerüsts in ein tetracyclisches  $P_9(3)$ -Gerüst besteht im Ankondensieren einer Zweierbrücke unter Ausbildung eines neuen Fünfring-Strukturelements<sup>8)</sup>. Ausgehend von Trilithiumheptaphosphid läßt sich dies durch Cyclisierung mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiphosphan<sup>9)</sup> realisieren.



Die Bildung von **1** ist zwischen  $-110$  und  $+65^\circ\text{C}$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch acht charakteristische Signalgruppen nachweisbar. Daneben entstehen P-reichere, noch nicht näher charakterisierte Polycyclophosphane (Signalberg von  $+120$  bis  $-20$  ppm) und etwas 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan<sup>10)</sup>. Bei geeigneter Reaktionsführung (siehe Exp. Teil) kann **1** frei von anderen phosphorhaltigen Verbindungen als Lösungsmitteladdukt  $\text{LiP}_9(\text{tBu})_2 \cdot 3$  Monoglyme isoliert werden.

**1** reagiert mit protonierenden Agenzien, wie Acetylaceton oder Essigsäure, unter Bildung von Di-*tert*-butylnonaphosphane(3) (**2**). Da gleichzeitig eine Disproportionierung in  $\text{tBuPH}_2$ ,  $\text{H}(\text{tBu})\text{P}-\text{P}(\text{tBu})\text{H}$ ,  $[\text{P}(\text{tBu})]_4$  und P-reichere *tert*-Butylphosphane stattfindet, konnte **2** nur auf 55 P-% angereichert, aber spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden.

Bei der Umsetzung von **1** mit Alkylhalogeniden entstehen die gemischt-alkylierten Nonaphosphane(3) **3–5**, von denen **3** und **4** frei von anderen phosphorhaltigen Verbindungen isoliert wurden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe des Alkylrestes abnimmt, ist die Einführung einer dritten *tert*-Butylgruppe auf diesem Wege nicht möglich; doch konnte  $\text{P}_9(\text{tBu})_3$  durch Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyldichlorphosphan und Phosphor(III)-chlorid erhalten werden<sup>6,11)</sup>.

## Eigenschaften, Spektren und Struktur der Nonaphosphane(3) 1–5

**1** · 3 Monoglyme ist ein schwarzrotes, hochviskoses Öl, das unter Schutzgas bei Raumtemperatur beständig ist. Bei scharfem Trocknen wird ein Teil des Lösungsmittels unter gleichzeitiger Zersetzung des Phosphids abgespalten. Protolyse findet nur mit relativ aciden Agenzien statt. Das Hydrid **2** (angereichert auf 55

P-%) fällt als zitronengelbes Öl an, während die Alkylderivate **3** und **4** hellgelb bzw. grünlichgelb gefärbte Öle sind, die bei  $-30^{\circ}\text{C}$  glasartig erstarren. **4** ist bei Raumtemperatur unbegrenzt, **3** nur einige Tage haltbar. Alle Verbindungen werden durch Luftsauerstoff oxidiert und lösen sich in Ethern und Arenen, **3** und **4** auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

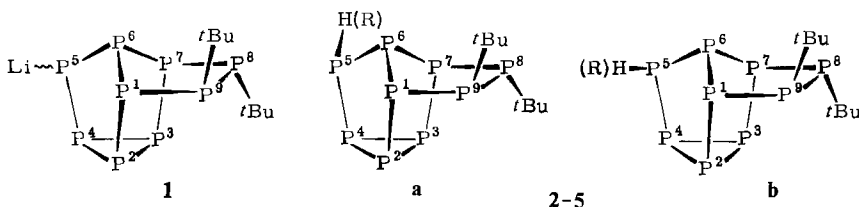
In den Massenspektren von **2** (12 eV,  $170^{\circ}\text{C}$ ) sowie von **3** und **4** (Feldionisation, 120 bzw.  $130^{\circ}\text{C}$ ) entspricht jeweils die intensivste Signalgruppe dem  $\text{M}^{+}$ -Ion. Bei **2** erfolgt gleichzeitig Thermolyse unter Bildung von  $\text{H}(\text{tBu})\text{P}-\text{P}(\text{tBu})\text{H}$ ,  $\text{H}(\text{tBu})\text{P}-\text{PH}_2$  und P-reicheren *tert*-Butylphosphanen.

Die IR-Spektren von **1**, **3** und **4** zeigen eine Reihe von Banden im Bereich der P-P-Valenz- und Deformationsschwingungen.

Die Struktur von **1–5** ergibt sich aus den Kernresonanzspektren. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt bei einer Meßfrequenz von 121.497 MHz neun intensitätsgleiche Signalgruppen bei  $+80.9$  ( $\text{P}^1$ ),  $+79.3$  ( $\text{P}^7$ ),  $+48.8$  ( $\text{P}^8$ ),  $+3.3$  ( $\text{P}^9$ ),  $-36.1$  ( $\text{P}^6$ ),  $-89.2$  ( $\text{P}^4$ ),  $-129.8$  ( $\text{P}^5$ ),  $-190.9$  ( $\text{P}^2$ ),  $-209.2$  ( $\text{P}^3$ ) ppm ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ), die eine Quasi-Quartett- oder -Triplettsstruktur aufweisen. Die Hochfeldgruppen bei  $-190.9$  und  $-209.2$  ppm sind für Phosphor-Dreiringe charakteristisch<sup>12,13</sup>, während das „Tripletts“ bei  $-129.8$  ppm dem Lithium-substituierten Brückenatom  $\text{P}^5$  entspricht. Dieses ist unmittelbar mit  $\text{P}^4$  verknüpft, wie aus der relativen Tieffeldlage des Signals des dritten Dreiringatoms hervorgeht<sup>14</sup>. Sehr ähnlich sind die den Brückenkopfatomem  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^7$  entsprechenden Tieffeldgruppen, die jeweils eine Pseudoquartett-Struktur zeigen. Für die beiden „Tripletts“ bei  $+48.8$  und  $+3.3$  ppm beobachtet man identische Linienabstände und eine Kopplungskonstante (ca. 292 Hz) in der Größenordnung von  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen als Indiz dafür, daß die betreffenden Phosphorkerne in Form einer  $-\text{P}(\text{tBu})-\text{P}(\text{tBu})$ -Zweierbrücke vorliegen. Die „Quartett“-Gruppe bei  $-36.1$  ppm entspricht nach vorliegenden Erfahrungen<sup>6,15</sup> dem Spitzenatom  $\text{P}^6$ . Aus der Nichtäquivalenz der Phosphoratome in der Zweierbrücke und der „darunterliegenden“ Dreiringkerne folgt, daß die *tert*-Butylgruppen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Das Dreiringsignal bei  $-89.2$  ppm zeigt eine zusätzliche Dublettierung von etwa 100 Hz, die — wie bei  $\text{LiH}_2\text{P}_7$ <sup>13</sup> — auf die Wechselwirkung  $\text{P}_{\text{Spitze}}-\text{P}_{\text{Dreiring}}$  über den Li-substituierten Kern zurückzuführen ist. Die Konfiguration an  $\text{P}^8$  und  $\text{P}^9$  ergibt sich aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch long-range-Kopplungen der an  $\text{P}^8$  gebundenen *tert*-Butylgruppe mit  $\text{P}^3$  und der an  $\text{P}^9$  gebundenen mit  $\text{P}^6$ . Die Konfiguration an  $\text{P}^5$  liegt in Lösung aufgrund der Polarität der Phosphor-Lithium-Bindung nicht fest, so daß im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** im Unterschied zu **2–5** nur ein einziges Spin-System mit sehr ähnlichen  $\delta$ -Werten für  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^7$  auftritt. Nach allen NMR-spektroskopischen Befunden ist **1** ein 5-Lithium-8,9-di-*tert*-butyltetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphid der angegebenen Konfiguration.

Das Hydrid **2** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zehn relativ isolierte Signalgruppen mit „Quartett“- oder „Tripletts“-Struktur sowie mehrere komplexe Multipletts im Hochfeldbereich. Dem Habitus des Spektrums ist unmittelbar zu entnehmen, daß **2** das gleiche  $\text{P}_9$ -Gerüst wie **1** aufweist, aber in zwei Konfigurationsisomeren vergleichbarer Häufigkeit auftritt. Diese unterscheiden sich in der

räumlichen Anordnung des H-Atoms an  $P^5$ , wie aus den Differenzen der  $\delta$ -Werte für  $P^5$ ,  $P^1$  und  $P^7$  in beiden Isomeren hervorgeht. Daß der Wasserstoff an  $P^5$  gebunden ist, wird durch entsprechende Aufspaltungen im nicht  $^1H$ -entkoppelten Spektrum belegt. Nach den gleichen Kriterien wie bei **1** ergibt sich folgende Zuordnung der Signalgruppen zu den einzelnen P-Kernen, wobei keine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren wegen ihrer vergleichbaren Häufigkeit möglich ist:  $\delta = +150.4$ ,  $+132.7$ ,  $+112.5$ ,  $+100.0$  ( $P^1$ ,  $P^7$ ),  $+72.1$  ( $P^8$ ),  $+4.0$ ,  $-1.7$  ( $P^9$ ),  $-12.0$ ,  $-29.7$  ( $P^5$ ),  $-71.0$  ( $P^6$ ),  $-150$  bis  $-185$  ( $P^2$ ,  $P^3$ ,  $P^4$ ) (Benzol,  $25^\circ C$ ). Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $[D_6]Benzol$ ,  $25^\circ C$ ) erscheinen die PH-Protonen der Diastereomeren bei  $\delta = 2.84$  und  $3.20$  ( $^1J(PH) = +149.1$  bzw.  $+165.2$  Hz).



Die gemischt-alkylierten Nonaphosphane(3) **3–5** ähneln in ihren  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren den einheitlich-substituierten Derivaten  $P_9(iPr)_3$  und  $P_9(tBu)_3$ <sup>6)</sup>. Neben einer Reihe von intensitätsstarken Signalgruppen treten jeweils schwächere Gruppierungen mit analogen Aufspaltungsmustern wie in den Hauptgruppen auf, so daß in jedem Fall zwei Konfigurationsisomere unterschiedlicher Häufigkeit vorliegen (siehe Abb. 1). Aus sterischen Gründen sollte das bevorzugt auftretende Isomere die Konfiguration **a**, dasjenige geringerer Population die Konfiguration **b** besitzen<sup>16)</sup>. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Kerne (Zuordnung wie bei **1** und **2**) und die Häufigkeitsverteilung der Isomeren von **3–5** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

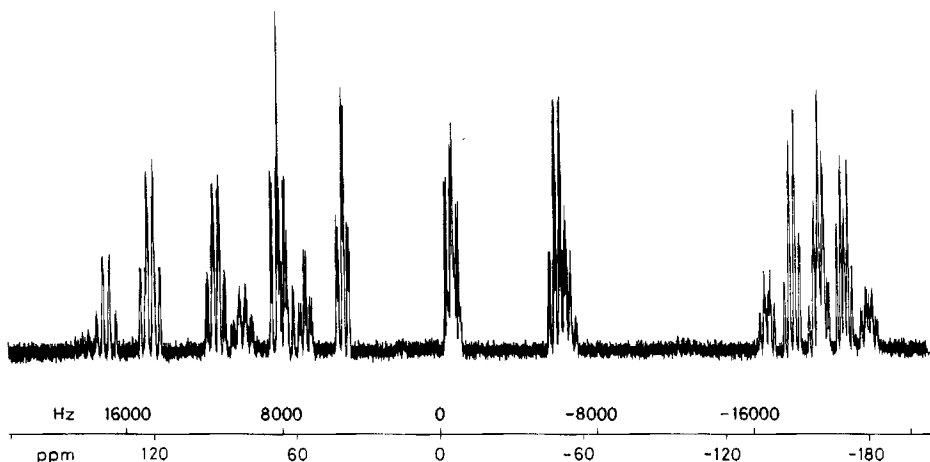


Abb. 1.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von  $P_9(tBu)_2Me$  (**3**) in Benzol bei  $24^\circ C$  (121.497 MHz)

Tab. 1.  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte<sup>a)</sup> von **3–5** (Isomere **a** und **b**), jeweils in Benzol bei 24 °C

Kern	<b>3a</b> (69%)	<b>3b</b> (31%)	<b>4a</b> (71%)	<b>4b</b> (29%)	<b>5a</b> (74%)	<b>5b</b> (26%)
P <sup>1</sup>	+93.7	+140.0	+93.0	+139.7	+91.3	+138.1
P <sup>2</sup>	–159.2	–160.6	–165.4	–165.4	–165.2	–165.2
P <sup>3</sup>	–170.6	–180.2	–165.4	–176.7	–165.2	–177.1
P <sup>4</sup>	–147.8	–137.3	–154.4	–140.7	–157.6	–139.3
P <sup>5</sup>	+66.6	+63.5	+71.7	+69.7	+75.4	+91.2
P <sup>6</sup>	–50.4	–54.2	–55.2	–58.0	–59.7	–60.8
P <sup>7</sup>	+121.4	+82.7	+120.8	+81.8	+118.6	+80.3
P <sup>8</sup>	+40.2	+55.6	+58.9	+61.4	+71.3	+58.5
P <sup>9</sup>	–5.4	–6.5	–8.2	–5.5	–10.7	–3.6

<sup>a)</sup> Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung).

Während die  $\delta$ -Werte analoger Kerne der beiden Isomeren in den einzelnen Verbindungen bei den Atomen P<sup>2</sup> bis P<sup>6</sup> sowie P<sup>8</sup> und P<sup>9</sup> nur maximal 19 ppm voneinander differieren, sind die Unterschiede bei P<sup>1</sup> und P<sup>7</sup> deutlich größer: P<sup>1</sup> weist in **b** gegenüber **a** jeweils eine Tieffeldverschiebung von 47 ppm auf, P<sup>7</sup> in **a** im Vergleich zu **b** eine solche von 39 ppm. Die entsprechende Entschirmung von P<sup>1</sup> in **b** bzw. von P<sup>7</sup> in **a** ist offenbar auf eine Aufweitung der Bindungswinkel<sup>17)</sup> P<sup>6</sup>–P<sup>1</sup>–P<sup>2</sup> bzw. P<sup>6</sup>–P<sup>7</sup>–P<sup>3</sup> als Folge sterischer Wechselwirkung der Substituenten an P<sup>5</sup> und P<sup>9</sup> in **b** bzw. an P<sup>5</sup> und P<sup>8</sup> in **a** zurückzuführen. Diese spiegelt sich auch in der beträchtlichen Tieffeldverschiebung von P<sup>5</sup> beim Übergang von **3b** nach **5b** bzw. von P<sup>8</sup> beim Übergang von **3a** nach **5a** als Indiz für eine Aufweitung der zugehörigen C–P–P-Bindungswinkel wider. Bei beiden Isomeren erfährt das Signal für P<sup>6</sup> mit zunehmender Größe des Substituenten an P<sup>5</sup> eine merkliche Hochfeldverschiebung, die auf eine Verkleinerung der Bindungswinkel an P<sub>Spitze</sub>, d. h. eine sterisch bedingte Streckung des P<sub>9</sub>-Gerüsts hinweist. Auch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Befunde (siehe Exp. Teil) stehen in Einklang damit, daß es sich bei **3–5** um 5,8,9-Trialkyltetracyclo-[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphane mit einer dem Kohlenwasserstoff Deltacyclan analogen Konstitution handelt. Das Isomerenverhältnis **a:b** nimmt mit wachsender Größe des Substituenten an P<sup>5</sup> im Vergleich zu **2** deutlich zu.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WM 300 der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH (<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) sowie modifiziertes Kerninduktionsspektrometer KIS 2 der Fa. Spectrospin (<sup>1</sup>H). — Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B.

*Trilithium-heptaphosphid* wurde in Anlehnung an *Baudler* und *Faber*<sup>4)</sup> durch Reaktion von weißem Phosphor mit Lithium-dihydrogenphosphid nach Lit.<sup>18)</sup> dargestellt.

*1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlordiphosphan* wurde durch halogenierende Ringöffnung von *Tert-butylcyclootriphosphan* mit Phosphor(V)-chlorid nach *Baudler*, *Hellmann* und *Hahn*<sup>9)</sup> gewonnen.

*Lithium-di-tert-butylnonaphosphid* (1): 1.63 g (6.60 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlordiphosphan in 15 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter starkem Rühren innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 3.36 g (6.61 mmol)  $\text{Li}_3\text{P}_7 \cdot 3$  Monoglyme in 35 ml Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe liegen eine klare, dunkelrote Lösung und ein schwarzer, öliges Feststoff vor. Man rührt 10 min nach, trennt die Lösung ab und engt bei +5 bis +10°C auf ein Drittel des Volumens ein. Das abgeschiedene dunkelrote Öl wird abgehebert, 6mal mit je 4 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. von restlichem Pentan befreit; Ausb. 2.88 g rotschwarzes, zähflüssiges 1 · 3 Monoglyme, das noch LiCl enthält. —  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (Benzol, 25°C):  $\delta = 1.42$  (s, 9H,  $\text{P}^8\text{tBu}$ ), 1.60 (s, 9H,  $\text{P}^9\text{tBu}$ ), Zuordnung durch selektive Entkopplungsexperimente. —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 30.17$  (s, 1C,  $\text{P}^9\text{C}$ ), 31.23 (s, 1C,  $\text{P}^8\text{C}$ ), 32.16 (s, 3C,  $\text{P}^9\text{CC}$ ), 32.82 (s, 3C,  $\text{P}^8\text{CC}$ ), Zuordnung durch selektive Entkopplungsexperimente. — IR (100%): 2930 st, 2887 st, 2855 st, 2827 st, 2725 schw, 1477 Sch, 1465 Sch, 1457 st, 1411 schw, 1388 schw, 1362 m, 1338 sschw, 1303 schw, 1278 schw, 1246 m, 1205 Sch, 1192 st, 1170 st, 1124 sst, 1108 sst, 1084 sst, 1030 st, 983 m, 938 schw, 868 st, 852 m, 809 schw, 683 st, 573 m, 540 schw, 494 sschw, 471 schw, 448 m, 432 schw, 390 Sch, 339 m, 324  $\text{cm}^{-1}$  schw.

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{LiO}_6\text{P}_9$  (+0.4 LiCl) Ber. C 34.95 H 7.04 Cl 2.06 Li 1.41 P 40.56

Gef. C 34.42 H 6.53 Cl 2.01 Li 1.51 P 39.69

*8,9-Di-tert-butyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphan* (2): 0.26 ml Eisessig in 20 ml Argesättigtem Wasser werden bei +6°C unter starkem Rühren innerhalb von 20 min zu einer Suspension von 1.82 g (2.72 mmol) 1 · 3 Monoglyme in 15 ml Benzol getropft. Es wird 2.5 h bei +6°C und 16 h bei Raumtemp. gerührt, bis kein rotschwarzes Öl mehr vorliegt, sondern ein grünlich-gelber Feststoff in einer zitronengelben benzolischen Lösung entstanden ist. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die benzolische Suspension zur Trockene eingeeengt und der Rückstand nacheinander 2mal mit je 3 ml Wasser und 3mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Anschließende Extraktion mit Benzol (12mal mit je 10 ml) ergibt eine Lösung mit einem Gehalt von 55 P-% 2, aus der 0.16 g hellgelbes, zähflüssiges Öl erhalten werden. —  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 25°C):  $\delta = 1.16$  (s, 9H, *t*Bu), 1.18 (s, 9H, *t*Bu), 1.23 (s, 9H, *t*Bu), 1.26 (s, 9H, *t*Bu), 2.84 (s, 1H, PH), 3.20 (s, 1H, PH). — MS (12 eV, 170°C):  $m/e = 394$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 336 (45,  $\text{P}_5\text{tBu}^+$ ), 178 (93,  $\text{P}_2(\text{tBu})_2\text{H}^+$ ), 122 (89,  $\text{P}_2(\text{tBu})\text{H}^+$ ).

*8,9-Di-tert-butyl-5-methyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphan* (3): Aus 2.01 g (3.96 mmol)  $\text{Li}_3\text{P}_7 \cdot 3$  Monoglyme in 25 ml Benzol wird eine Lösung von ca. 1.03 g (2.6 mmol) 1 hergestellt und bei +5°C unter Rühren mit 0.46 g (3.24 mmol, Überschuß) Methyljodid umgesetzt. Man rührt 30 min bei Raumtemp. nach und engt dann bei vermindertem Druck vollständig ein. Das orangegelbe, zähflüssige Rohprodukt wird nacheinander durch Kurzwegsublimation (Badtemp. 110°C, Kühlfinger -196°C,  $10^{-4}$  Torr, 8 h) und Hochdruckflüssigkeitschromatographie (RP 18-Säule, Methanol) gereinigt; Ausb. 0.12 g 3 (nicht optimiert), das auch nach scharfem Trocknen noch Lösungsmittelreste enthält. —  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 25°C), Isomeres a:  $\delta = 0.62$  (s, 3H, Me), 1.17 (s, 9H, *t*Bu), 1.24 (s, 9H, *t*Bu); Isomeres b:  $\delta = 0.60$  (s, 3H, Me), 1.14 (s, 9H, *t*Bu), 1.24 (s, 9H, *t*Bu). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 24°C), Isomeres a:  $\delta = 12.62$  (s, 1C, PMe), 31.07 (s, 3C, PCC), 31.33 (s, 1C, PtBu), 32.17 (s, 1C, PtBu), 32.67 (s, 3C, PCC); Isomeres b:  $\delta = 14.34$  (s, 1C, PMe), 30.59 (s,

1C, PrBu), 31.27 (s, 3C, PCC), 32.98 (s, 3C, PCC), 33.49 (s, 1C, PrBu). — MS (Feldionisation, 120°C):  $m/e$  = 408 (100%,  $M^+$ ), 108 (15,  $P_2Me_3H^+$ ), 104 (6,  $P(tBu)MeH^+$ ). — IR (KI-Preßling): 2960 st, 2930 st, 2890 st, 2855 st, 1465 Sch, 1457 st, 1438 Sch, 1412 schw, 1388 schw, 1373 schw, 1361 m, 1302 Sch, 1288 Sch, 1275 Sch, 1263 m, 1204 schw, 1167 st, 1135 m, 1125 Sch, 1070 m, 1042 schw, 1013 schw, 995 Sch, 972 schw, 948 sschw, 933 schw, 882 schw, 869 schw, 820 Sch, 806 schw, 740 schw, 703 schw, 675 m, 567 st b, 513 sschw, 450 m, 430 schw, 406 schw, 392 schw, 367 schw, 355 Sch, 335  $cm^{-1}$  schw.

8,9-Di-*tert*-butyl-5-ethyltetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphan (4): Eine aus 1.25 g (2.46 mmol)  $Li_3P_7 \cdot 3$  Monoglyme in 15 ml Benzol hergestellte Lösung von ca. 0.64 g (1.60 mmol) 1 wird bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 2 h zu 1.93 g (12.4 mmol, Überschuß) Ethyliodid in 5 ml Benzol getropft. Es wird 20 h nachgerührt, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt; Ausb. 0.79 g 4, das noch Lösungsmittelreste und LiI enthält. —  $^1H\{^{31}P\}$ -NMR ( $[D_6]Benzol$ , 24°C), Isomeres a:  $\delta$  = 0.89 (s, 3H, PEt), 1.17 (s, 2H, PEt), 1.16 (s, 9H, PrBu), 1.18 (s, 9H, PrBu); Isomeres b:  $\delta$  = 0.86 (s, 3H, PEt), 1.03 (s, 2H, PEt), 1.17 (s, 9H, PrBu), 1.26 (s, 9H, PrBu). — MS (Feldionisation, 130°C):  $m/e$  = 422 (100%,  $M^+$ ). — IR (KI-Preßling): 2950 st, 2928 st, 2888 st, 2855 st, 1465 Sch, 1457 m, 1437 Sch, 1415 sschw, 1389 schw, 1373 schw, 1360 m, 1262 m, 1232 sschw, 1205 Sch, 1168 m, 1098 m, 1026 m, 934 schw, 868 schw, 807 schw, 705 sschw, 676 m, 573 schw, 495 sschw, 458 sschw, 405 schw, 391 schw, 367 sschw, 337  $cm^{-1}$  schw.

$C_{10}H_{23}P_9$  (422.1) Ber. C 28.46 H 5.49 P 66.05 Gef. Molekülmasse 422 (MS)

$C_{10}H_{23}P_9$  (+1.1  $C_6H_6$ +0.53 LiI) Ber. C 34.47 H 6.10 P 48.19

Gef. C 33.95 H 6.05 P 47.82

- <sup>1)</sup> 149. Mitteil.: M. Baudler und B. Makowka, *Angew. Chem.* **96**, 976 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 987 (1984).
- <sup>2)</sup> M. Baudler, Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem., Nizza 1983; *Phosphorus Sulfur* **18**, 57 (1983).
- <sup>3)</sup> M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1690 (1979).
- <sup>4)</sup> M. Baudler und W. Faber, *Chem. Ber.* **113**, 3394 (1980).
- <sup>5)</sup> M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 517 (1980).
- <sup>6)</sup> M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak und J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 428 (1983).
- <sup>7)</sup> M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966).
- <sup>8)</sup> M. Baudler und V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 275 (1984).
- <sup>9)</sup> M. Baudler, J. Hellmann und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 11 (1982).
- <sup>10)</sup> M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin und J. Hahn, *Chem. Ber.* **115**, 1739 (1982).
- <sup>11)</sup> M. Baudler, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak und J. Hahn, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>12)</sup> M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980).
- <sup>13)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).
- <sup>14)</sup> Siehe dazu die Analyse des  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums von  $LiH_2P_7^{13}$ .
- <sup>15)</sup> M. Baudler und W. Göldner, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>16)</sup> Dies wurde durch vollständige Analyse der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von  $P_9Et_3$  und  $P_9(tBu)_3$  bestätigt; siehe M. Baudler, V. Arndt, J. Hahn und K. Kazmierczak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>17)</sup> J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 797 (1982).
- <sup>18)</sup> M. Baudler, K. Langerbeins und R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[289/84]