

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 150^{1,2)}

Aufbau eines tetracyclischen Phosphangerüstes aus einem Tricyclopophosphan: Synthese der gemischt-substituierten Nonaphosphane(3) P₉(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 Phosphangerüstes aus einem Tricyclopophosphan wird durch Kondensation von Li₃P₇ mit Cl(tBu)P – P(tBu)Cl zu dem Phosphid LiP₉(tBu)₂ (1) realisiert. Reaktion von 1 mit protonierenden Agenzien ergibt das partiell substituierte Hydrid P₉(tBu)₂H (2), mit Alkylhalogeniden die gemischt-alkylierten Nonaphosphane(3) P₉(tBu)₂X (3: X = Me, 4: X = Et, 5: X = iPr). Entsprechend ihren ³¹P-NMR-Spektren haben 1–5 ein Deltacyclan-analoges P₉-Gerüst, sind demnach Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphane. 2–5 werden jeweils als Gemisch von zwei Konfigurationsisomeren an P⁵ gebildet.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 150^{1,2)}

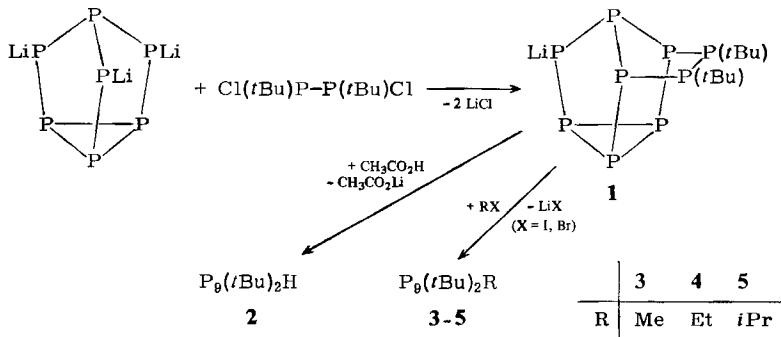
Synthesis of a Tetracyclopophospane Skeleton from a Tricyclopophospane: Synthesis of the Mixed-substituted Nonaphosphanes(3) P₉(tBu)₂X (X = Li, H, Me, Et, iPr)

The directed synthesis of a tetracyclopophospane skeleton from a tricyclopophospane has been achieved by condensation of Li₃P₇ with Cl(tBu)P – P(tBu)Cl to the phosphide LiP₉(tBu)₂ (1). Reaction of 1 with protonating agents leads to the partially substituted hydride P₉(tBu)₂H (2), with alkyl halides to the mixed-alkylated nonaphosphanes(3) P₉(tBu)₂X (3: X = Me, 4: X = Et, 5: X = iPr). According to their ³¹P NMR spectra 1–5 possess a P₉ skeleton analogous to that of deltacyclane, thus being tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphanes. 2–5 are formed as mixtures of two configurational isomers at P⁵.

Salze mit isolierten Anionen P_n^{m-} (m < n) sind geeignete Synthesebausteine für neue Polyphosphorverbindungen. Nach der Entwicklung eines einfachen Darstellungsverfahrens für Trolithium-heptaphosphid, Li₃P₇³⁾, aus weißem Phosphor und Lithium-dihydrogenphosphid⁴⁾, haben wir das reaktive Verhalten dieses Polyphosphids näher studiert. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Umwandlung des tricyclischen Nortricyclen-analogen P₇-Gerüstes^{3,5)} in ein tetracyclisches Deltacyclan-analoges P₉-Gerüst⁶⁾, die einen gezielten Zugang zu neuen Derivaten des Phosphorhydrids P₉H₃⁷⁾ eröffnen sollte. Im folgenden wird über die Synthese der ersten gemischt-substituierten Nonaphosphane(3) LiP₉(tBu)₂ (1), P₉(tBu)₂H (2), P₉(tBu)₂Me (3), P₉(tBu)₂Et (4) und P₉(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-Strukturelements⁸⁾. Ausgehend von Trilithiumheptaphosphid lässt sich dies durch Cyclisierung mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiphosphan⁹⁾ 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*-butyldiphosphan¹⁰⁾. 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 Agentien, wie Acetylaceton oder Essigsäure, unter Bildung von Di-*tert*-butylnonaphosphoran(3) (**2**). Da gleichzeitig eine Disproportionierung in 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 Alkyrestes 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^{6,11)}.

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 Agentien 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°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.

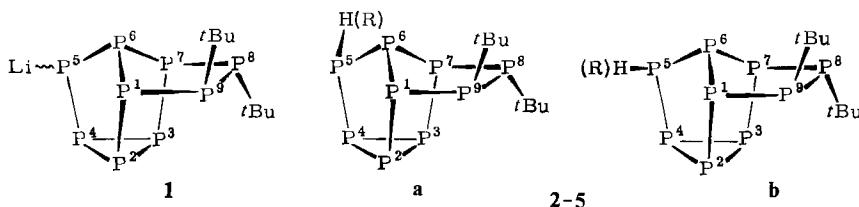
In den Massenspektren von **2** (12 eV, 170°C) sowie von **3** und **4** (Feldionisation, 120 bzw. 130°C) entspricht jeweils die intensivste Signalgruppe dem M^+ -Ion. Bei **2** erfolgt gleichzeitig Thermolyse unter Bildung von $\text{H}(t\text{Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{Bu})\text{H}$, $\text{H}(t\text{Bu})\text{P}-\text{PH}_2$ und P-reicherem *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 $+80.9$ (P^1), $+79.3$ (P^7), $+48.8$ (P^8), $+3.3$ (P^9), -36.1 (P^6), -89.2 (P^4), -129.8 (P^5), -190.9 (P^2), -209.2 (P^3) ppm ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C), die eine Quasi-Quartett- oder -Triplettsstruktur aufweisen. Die Hochfeldgruppen bei -190.9 und -209.2 ppm sind für Phosphor-Dreiringe charakteristisch^{12,13)}, während das „Tripletts“ bei -129.8 ppm dem Lithium-substituierten Brückenatom P^5 entspricht. Dieses ist unmittelbar mit P^4 verknüpft, wie aus der relativen Tieffeldlage des Signals des dritten Dreiringatoms hervorgeht¹⁴⁾. Sehr ähnlich sind die den Brückenkopfatomen P^1 und 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 $-\text{P}(t\text{Bu})-\text{P}(t\text{Bu})$ -Zweierbrücke vorliegen. Die „Quartett“-Gruppe bei -36.1 ppm entspricht nach vorliegenden Erfahrungen^{6,15)} dem Spitzennatom 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 LiH_2P_7 ¹³⁾ – auf die Wechselwirkung $\text{P}_{\text{Spitze}}-\text{P}_{\text{Dreiring}}$ über den Li-substituierten Kern zurückzuführen ist. Die Konfiguration an P^8 und P^9 ergibt sich aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch long-range-Kopplungen der an P^8 gebundenen *tert*-Butylgruppe mit P^3 und der an P^9 gebundenen mit P^6 . Die Konfiguration an 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 δ -Werten für P^1 und P^7 auftritt. Nach allen NMR-spektroskopischen Befunden ist **1** ein 5-Lithium-8,9-di-*tert*-butyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]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 P_9 -Gerüst wie **1** aufweist, aber in zwei Konfigurationsisomeren vergleichbarer Häufigkeit auftritt. Diese unterscheiden sich in der

räumlichen Anordnung des H-Atoms an P⁵, wie aus den Differenzen der δ-Werte für P⁵, P¹ und P⁷ in beiden Isomeren hervorgeht. Daß der Wasserstoff an P⁵ 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: δ = +150.4, +132.7, +112.5, +100.0 (P¹, P⁷), +72.1 (P⁸), +4.0, -1.7 (P⁹), -12.0, -29.7 (P⁵), -71.0 (P⁶), -150 bis -185 (P², P³, P⁴) (Benzol, 25 °C). Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Benzol, 25 °C) erscheinen die PH-Protonen der Diastereomeren bei δ = 2.84 und 3.20 (¹J(PH) = +149.1 bzw. +165.2 Hz).



Die gemischt-alkylierten Nonaphosphane(3) **3–5** ähneln in ihren ³¹P{¹H}-NMR-Spektren den einheitlich-substituierten Derivaten P₉(iPr)₃ und P₉(tBu)₃⁶⁾. 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** besitzen¹⁶⁾. 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.

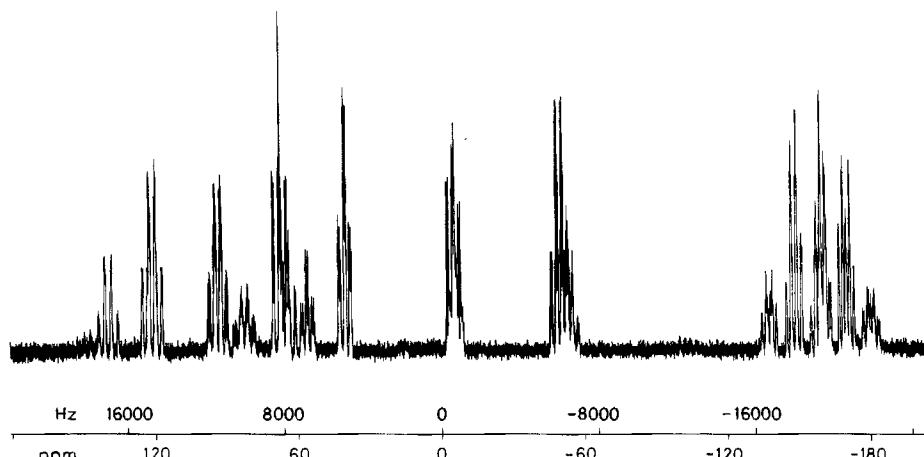


Abb. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von P₉(tBu)₂Me (3) in Benzol bei 24 °C (121.497 MHz)

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

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

^{a)} Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung).

Während die δ -Werte analoger Kerne der beiden Isomeren in den einzelnen Verbindungen bei den Atomen P² bis P⁶ sowie P⁸ und P⁹ nur maximal 19 ppm voneinander differieren, sind die Unterschiede bei P¹ und P⁷ deutlich größer: P¹ weist in **b** gegenüber **a** jeweils eine Tieffeldverschiebung von 47 ppm auf, P⁷ in **a** im Vergleich zu **b** eine solche von 39 ppm. Die entsprechende Entschirmung von P¹ in **b** bzw. von P⁷ in **a** ist offenbar auf eine Aufweitung der Bindungswinkel¹⁷⁾ P⁶–P¹–P² bzw. P⁶–P⁷–P³ als Folge sterischer Wechselwirkung der Substituenten an P⁵ und P⁹ in **b** bzw. an P⁵ und P⁸ in **a** zurückzuführen. Diese spiegelt sich auch in der beträchtlichen Tieffeldverschiebung von P⁵ beim Übergang von **3b** nach **5b** bzw. von P⁸ 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 P⁶ mit zunehmender Größe des Substituenten an P⁵ eine merkliche Hochfeldverschiebung, die auf eine Verkleinerung der Bindungswinkel an P_{Spitze}, d.h. eine sterisch bedingte Streckung des P₉-Gerüstes hinweist. Auch die ¹H- und ¹³C-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^{2,4}.0^{3,7}]nonaphosphane mit einer dem Kohlenwasserstoff Deltacyclan analogen Konstitution handelt. Das Isomerenverhältnis **a:b** nimmt mit wachsender Größe des Substituenten an P⁵ 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 Ausschuß 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 (³¹P, ¹³C, ¹H) sowie modifiziertes Kerninduktionsspektrometer KIS 2 der Fa. Spectrospin (¹H). – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B.

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

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlordiphosphan wurde durch halogenierende Ringöffnung von *Tri-tert-butylcyclotriphosphan* mit Phosphor(V)-chlorid nach *Baudler*, *Hellmann* und *Hahn*⁹⁾ 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 Röhren 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 beendet Zugabe liegen eine klare, dunkelrote Lösung und ein schwarzroter, ölicher Feststoff vor. Man röhrt 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*-Pantan 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, P^8tBu), 1.60 (s, 9H, P^9tBu), Zuordnung durch selektive Entkoppelungsexperimente. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 30.17$ (s, 1C, P^9C), 31.23 (s, 1C, P^8C), 32.16 (s, 3C, P^9CC), 32.82 (s, 3C, P^8CC), Zuordnung durch selektive Entkoppelungsexperimente. — 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 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 Röhren 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 eingeengt und der Rückstand nacheinander 2mal mit je 3 ml Wasser und 3mal mit je 10 ml *n*-Pantan 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, $t\text{Bu}$), 1.18 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.23 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.26 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 2.84 (s, 1H, PH), 3.20 (s, 1H, PH). — MS (12 eV, 170°C): $m/e = 394$ (100%, M $^+$), 336 (45, P_9Bu^+), 178 (93, $\text{P}_2(t\text{Bu})_2\text{H}_2$), 122 (89, $\text{P}_2(t\text{Bu})\text{H}_2$).

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 Röhren mit 0.46 g (3.24 mmol, Überschuß) Methyliodid umgesetzt. Man röhrt 30 min bei Raumtemp. nach und engt dann bei verminderter 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, $t\text{Bu}$), 1.24 (s, 9H, $t\text{Bu}$); Isomeres **b**: $\delta = 0.60$ (s, 3H, Me), 1.14 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.24 (s, 9H, $t\text{Bu}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -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, PtBu), 31.27 (s, 3C, PCC), 32.98 (s, 3C, PCC), 33.49 (s, 1C, PtBu). — MS (Feldionisation, 120°C): $m/e = 408$ (100%, M $^+$), 108 (15, P $_2$ Me $_3$ H $^+$), 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 2,4 .0 3,7]nonaphosphoran (4): Eine aus 1.25 g (2.46 mmol) Li $_3$ P $_7$ · 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 verminderterem Druck entfernt; Ausb. 0.79 g 4, das noch Lösungsmittelreste und LiI enthält. — 1 H{ 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, PtBu), 1.18 (s, 9H, PtBu); Isomeres b: $\delta = 0.86$ (s, 3H, PEt), 1.03 (s, 2H, PEt), 1.17 (s, 9H, PtBu), 1.26 (s, 9H, PtBu). — 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 $_6$ H $_6$ +0.53 LiI) Ber. C 34.47 H 6.10 P 48.19

Gef. C 33.95 H 6.05 P 47.82

- ¹⁾ 149. Mitteil.: *M. Baudler und B. Makowka*, Angew. Chem. **96**, 976 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 987 (1984).
- ²⁾ *M. Baudler*, Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem., Nizza 1983; Phosphorus Sulfur **18**, 57 (1983).
- ³⁾ *M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1690 (1979).
- ⁴⁾ *M. Baudler und W. Faber*, Chem. Ber. **113**, 3394 (1980).
- ⁵⁾ *M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 517 (1980).
- ⁶⁾ *M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak und J. Hahn*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 428 (1983).
- ⁷⁾ *M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers*, Naturwissenschaften **53**, 106 (1966).
- ⁸⁾ *M. Baudler und V. Arndt*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 275 (1984).
- ⁹⁾ *M. Baudler, J. Hellmann und J. Hahn*, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 11 (1982).
- ¹⁰⁾ *M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin und J. Hahn*, Chem. Ber. **115**, 1739 (1982).
- ¹¹⁾ *M. Baudler, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak und J. Hahn*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹²⁾ *M. Baudler*, Pure Appl. Chem. **52**, 755 (1980).
- ¹³⁾ *M. Baudler*, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).
- ¹⁴⁾ Siehe dazu die Analyse des 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrums von LiH $_2$ P $_7$ ^[13].
- ¹⁵⁾ *M. Baudler und W. Göldner*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ Dies wurde durch vollständige Analyse der 31 P{ 1 H}-NMR-Spektren von P $_9$ Et $_3$ und P $_9$ (tBu) $_3$ bestätigt; siehe *M. Baudler, V. Arndt, J. Hahn und K. Kazmierczak*, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ¹⁷⁾ *J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay*, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 797 (1982).
- ¹⁸⁾ *M. Baudler, K. Langerbeins und R. Heumüller*, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[289/84]