

Pentaorganyltricyclononaphospane mit Brexan-Struktur, *b*-P₉R₅ (R = Me, Et, *i*Pr)

Marianne Baudler* und Volker Arndt

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

Eingegangen am 31. Mai 1990

Key Words: Nonaphosphabrexane, 2,4,5,8,9-pentaalkyl- / Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphospane / *b*-Nonaphospane(5) / Phosphanes, polycyclic

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 210^{1,2)}. – Pentaorganyltricyclononaphosphanes with a Structure Analogous to Brexane, *b*-P₉R₅ (R = Me, Et, *i*Pr)

The reaction of R₂PCl₂, P₄, and magnesium provides two constitutionally isomeric pentaorganyltricyclononaphosphanes. Besides the isomer with a P₉ skeleton analogous to that of noradamantane (*a*-P₉R₅), which was already identified, a further isomer of lower relative abundance (*b*-P₉R₅) has now been found. In the case of R = Et (2) it has been isolated as a pale yellow, oily liquid and, in the cases of R = Me (1) and *i*Pr (3),

has been highly enriched. According to their ³¹P{¹H}-NMR spectra, 1–3 have a constitution analogous to that of the hydrocarbon brexane, thus being 2,4,5,8,9-pentaorganyltricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphosphanes. They are each formed as mixtures of several configurational isomers, which differ in their relative arrangements of the organyl groups.

Als erstes Derivat der Phosphorwasserstoff-Verbindung Nonaphosphan(5), P₉H₅³⁾, wurde vor einigen Jahren⁴⁾ die Methyl-Verbindung P₉Me₅ durch Reaktion von Pentamethylcyclopentaphosphan, Phosphor(III)-chlorid und Magnesium hergestellt. Nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen enthält sie ein Noradamantan-analoges P₉-Gerüst, ist somit ein 2,4,6,8,9-Pentaorganyltricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonaphosphan (*a*-P₉R₅). Die gleiche Konstitution hat die entsprechende Ethyl-Verbindung, die auf analogem Wege oder aus Dichlor(ethyl)phosphan, Phosphor(III)-chlorid und Magnesium erhältlich ist^{1,2)}.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Syntheseverfahren für polycyclische Organylphosphane P_nR_m (*m* < *n*)²⁾ fanden wir, daß bei der Reaktion von Dichlor(organyl)phosphanen mit weißem Phosphor und Magnesium stets zwei Konstitutionsisomere der Summenformel P₉R₅ gebildet werden. Neben den bereits bekannten Verbindungen *a*-P₉R₅^{1,2)} entsteht jeweils ein weiteres Isomer geringerer relativer Häufigkeit, das – wie schon kurz mitgeteilt²⁾ – ein Brexan-analoges P₉-Gerüst (*b*-P₉R₅) aufweist. Im folgenden wird über die Gewinnung und die kernresonanzspektroskopische Strukturbestimmung von *b*-P₉Me₅ (1), *b*-P₉Et₅ (2) und *b*-P₉*i*Pr₅ (3) berichtet. Die Ergebnisse sind auch für Phosphor-reichere Organylpolycyclophosphane mit dem gleichen Strukturelement³⁾ von Bedeutung.

<i>b</i> -P ₉ R ₅		R
1	1	Me
1-3	2	Et
	3	<i>i</i> Pr

Darstellung und Eigenschaften von *b*-P₉R₅ (1–3)

Ein allgemein anwendbares Syntheseverfahren für polycyclische Organylphosphane ist die Enthalo-genierung von Dichlor(organyl)phosphanen mit Magnesium in Gegenwart von weißem Phosphor²⁾. Die Reaktion erfolgt durch nucleophilen Angriff der aus R₂PCl₂ und Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) gebildeten hochreaktiven Carben- oder Grignard-analogen Zwischenstufe auf den weißen Phosphor. Die stationäre Konzentration beider Reaktanten sollte möglichst hoch sein, was durch geeignete Reaktionsführung (siehe Exp. Teil) realisiert wird.

Das für polycyclische Organylphosphane mit *n* > 8 optimierte Verfahren ergibt mit den Dichlor(organyl)phosphanen R₂PCl₂ (R = Me, Et, *i*Pr) Substanzgemische folgender Zusammensetzungen (in mol-%, MS): R = Me: P₇Me₅ (35.5%), P₅Me₅ (32%), P₉Me₅ (*a*- und *b*-Isomer, 23%), P₈Me₆ (6%), P₁₁Me₅ (2.5%) sowie (in der Reihenfolge abnehmender Konzentration) P₉Me₃, P₁₂Me₄, P₇Me₃, P₁₀Me₄, P₆Me₄, P₁₀Me₆, P₁₂Me₆, P₁₃Me₅, P₈Me₄, P₁₂Me₂, P₈Me₂ und P₁₀Me₂; Bruttozusammensetzung P₁(PMe)_{2,6}; Ausbeute ca. 90% (bezogen auf MePCl₂).

R = Et: P₉Et₅ (*a*- und *b*-Isomer, 29%), P₇Et₅ (24%), P₈Et₆ (19%), P₅Et₅ (18%), P₁₁Et₅ (7%), P₁₃Et₅ (1%), P₁₀Et₆ (0.7%), P₉Et₃ (0.2%) sowie P₁₂Et₆, P₇Et₃, P₁₂Et₄, P₁₀Et₄, P₁₄Et₄, P₁₁Et₃, P₁₆Et₆, P₁₄Et₆, P₁₃Et₃, P₁₁Et₇, P₁₀Et₈, P₁₃Et₇, P₁₆Et₄, P₁₂Et₈, P₁₆Et₈, P₁₈Et₆, P₁₇Et₇, P₈Et₄, P₁₆Et₂ und P₁₈Et₄; Bruttozusammensetzung P₁(PEt)_{2,6}; Ausbeute 70% (bezogen auf EtPCl₂).

R = *i*Pr: P₉*i*Pr₅ (*a*- und *b*-Isomer, 27.5%), P₇*i*Pr₅ (21.1%), P₄*i*Pr₄ (9.3%), P₁₁*i*Pr₅ (7.7%), P₈*i*Pr₄ (5.6%), P₁₀*i*Pr₄ (4.8%),

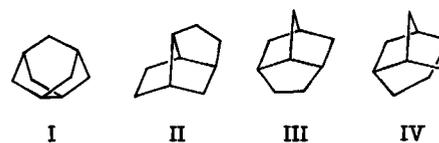
P_5iPr_5 (3.5%), P_6iPr_4 (2.9%), P_{10iPr_6} (2.5%), P_{12iPr_4} (2.1%), P_{12iPr_6} (1.4%), P_{11iPr_7} (1.0%), P_{13iPr_7} (0.4%), P_{13iPr_5} (0.4%), P_{14iPr_6} (0.4%), P_{14iPr_4} (0.3%), P_3iPr_3 (0.3%), P_9iPr_7 (0.3%), P_{16iPr_6} (0.1%), P_{16iPr_4} (0.1%) sowie P_{16iPr_8} , P_{14iPr_8} , P_{15iPr_7} , P_{15iPr_9} , P_{17iPr_9} , P_{17iPr_7} , P_{13iPr_9} , P_{17iPr_5} und P_{18iPr_8} ; Bruttozusammensetzung $P_i(PiPr)_{1,3}$; Ausbeute 68% (bezogen auf $iPrPCL_2$).

Wie ersichtlich, entstehen die beiden konstitutionsisomeren Pentaorganyltricyclonaphosphane jeweils als Hauptprodukte. Die Auftrennung der komplexen Reaktionsgemische erfolgt zur Anreicherung bzw. Isolierung von **1–3** durch mehrmalige Chromatographie an Aluminiumoxid, gegebenenfalls nach Vorreinigung durch Tieftemperaturfällung und Extraktion sowie in Kombination mit Hochvakuumsublimation (Einzelheiten siehe Exp. Teil). Auf diese Weise wurde **2** analysenrein isoliert, während **1** und **3** für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen auf 51 bzw. 65 mol-% angereichert wurden.

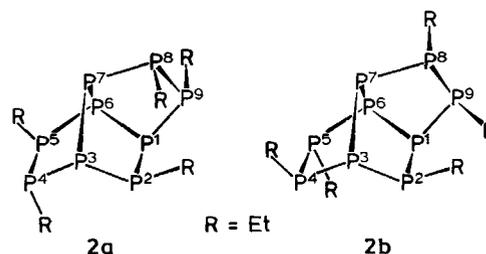
1–3 sind schwachgelbe bis gelbe Öle, die unter Schutzgas bei -30°C unzersetzt aufbewahrt werden können und bei starkem Abkühlen glasartig erstarren. Ihre Löslichkeit steigt mit wachsender Zahl der C-Atome im Substituenten an und ist bei **2** sehr gut in THF und Arenen sowie gut in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Luftsauerstoff werden **1–3** oxidativ angegriffen, besonders in Lösung, sind aber gegen Feuchtigkeit bei Abwesenheit von Sauerstoff relativ beständig. In den Massenspektren dominiert auch bei niedriger Ionisierungsenergie die Fragmentierung unter Bildung der Ionen $[M^+ - R]$. IR- und Raman-Spektrum von **2** (siehe Exp. Teil) zeigen im Bereich kleiner Wellenzahlen eine Reihe von Banden, die den Valenz- und Deformationsschwingungen des Phosphor-Gerüsts entsprechen. Der Spektrenhabitus ähnelt jeweils weitgehend dem von $\alpha\text{-P}_9\text{Et}_5^{11}$.

Kernresonanzspektren und Struktur von $b\text{-P}_9\text{R}_5$ (**1–3**)

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Ethyl-Verbindung **2** [Abb. 1 (A)] zeigt bei einer Meßfrequenz von 121.497 MHz im Bereich von $\delta = +80$ bis -30 eine Reihe komplexer Multipletts sowie bei $\delta = -55$ bis -70 eine separierte Hochfeldgruppe im Intensitätsverhältnis 8:1; letztere ist aus zwei „Tripletts“ zusammengesetzt. Der Habitus des Spektrums läßt auf das Vorliegen von zwei Konfigurationsisomeren **2a** und **2b** vergleichbarer Häufigkeit schließen. Dies wird durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Exp. Teil) bestätigt, in dem zwanzig Signale für die Ethyl-Gruppen beider Isomere beobachtbar sind. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erkennt man daneben noch sehr intensitätsschwache Signalgruppen mit etwas veränderten Aufspaltungsmustern, die einem weiteren Isomer geringer relativer Häufigkeit entsprechen. Aus den Signallagen von **2** geht hervor, daß die Phosphor-Gerüste keine Drei- oder Vierring-Strukturelemente enthalten, da im letzteren Fall für jedes Isomer mehr als nur ein P-Atom bei relativ hohem Feld in Resonanz treten müßte⁶. Damit kommen von den möglichen Konstitutions-Isomeren nur solche in Betracht, die ausschließlich aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind.



Aufgrund des bekannten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von $\alpha\text{-P}_9\text{Et}_5^{11}$ scheidet die Noradamantan-Struktur **I** unmittelbar aus. Eine Entscheidung zwischen den Gerüststrukturen **II–IV** ist aus dem Spektrenhabitus allein nicht möglich, da alle auf der gleichen Grundstruktur – dem Norbornan-Gerüst – basieren. Die Ermittlung der Konstitution der Isomere **2a** und **2b** erfolgte daher durch Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **2**. Das Teilspektrum für **2a** mit dem Hochfeldtriplett bei $\delta = -66$ wurde vollständig, das für **2b** mit dem Tripletts bei $\delta = -58$ bezüglich der kleinen Fernkopplungen nur näherungsweise berechnet, da letztere für die Strukturbestimmung nicht von Bedeutung sind.



Tab. 1. ^{31}P -NMR-Parameter von $b\text{-P}_9\text{Et}_5$ (**2**), Isomer **2a**^{a)} und **2b** (in Benzol, 23°C ; J in Hz)

	2a	2b		2a	2b
$\delta(1)$	+30.8	+51.0	$^2J(1,3)$	+24.0	-21.8
$\delta(2)$	+7.3	+40.7	$^2J(1,5)$	+54.2	+38.6
$\delta(3)$	-25.7	-4.7	$^2J(1,7)$	+23.9	+28.5
$\delta(4)$	+31.5	-10.3	$^2J(1,8)$	-1.3	-3.6
$\delta(5)$	-22.4	+37.1	$^2J(2,4)$	+6.8	+6.5
$\delta(6)$	+73.4	+64.2	$^2J(2,6)$	-2.0	+23.7
$\delta(7)$	+40.7	-6.0	$^2J(2,7)$	-1.3	-3.0
$\delta(8)$	+30.3	-58.6	$^2J(2,9)$	+15.8	+30.7
$\delta(9)$	-65.7	+22.8	$^2J(3,5)$	+14.7	+0.1
			$^2J(3,6)$	+38.1	-32.9
$^1J(1,2)$	-336.6	-317.7	$^2J(3,8)$	+4.2	+20.8
$^1J(1,6)$	-281.4	-237.4	$^2J(4,6)$	+8.9	-19.1
$^1J(1,9)$	-358.7	-321.6	$^2J(4,7)$	+108.9	+19.3
$^1J(2,3)$	-347.2	-260.4	$^2J(5,7)$	+19.5	+12.2
$^1J(3,4)$	-286.2	-195.5	$^2J(6,8)$	-5.2	+9.9
$^1J(3,7)$	-331.6	-283.5	$^2J(6,9)$	+14.6	+15.7
$^1J(4,5)$	-215.5	-312.8	$^2J(7,9)$	+20.6	-3.2
$^1J(5,6)$	-298.2	-349.6			
$^1J(6,7)$	-249.2	-315.6	$^3J(1,4)$	+1.4	+5.7
$^1J(7,8)$	-335.1	-352.7	$^3J(2,5)$	+74.3	+4.4
$^1J(8,9)$	-272.1	-276.4	$^3J(2,8)$	-0.9	+3.5
			$^3J(3,9)$	-4.0	+1.2
			$^3J(4,8)$	-0.6	-8.9
			$^3J(5,8)$	+4.5	+2.3
			$^3J(5,9)$	-1.0	+2.2
			$^4J(4,9)$	+1.0	+1.0

a) RMS-Wert der Spektrenberechnung 2.45; 674 von 2693 Übergängen zugeordnet.

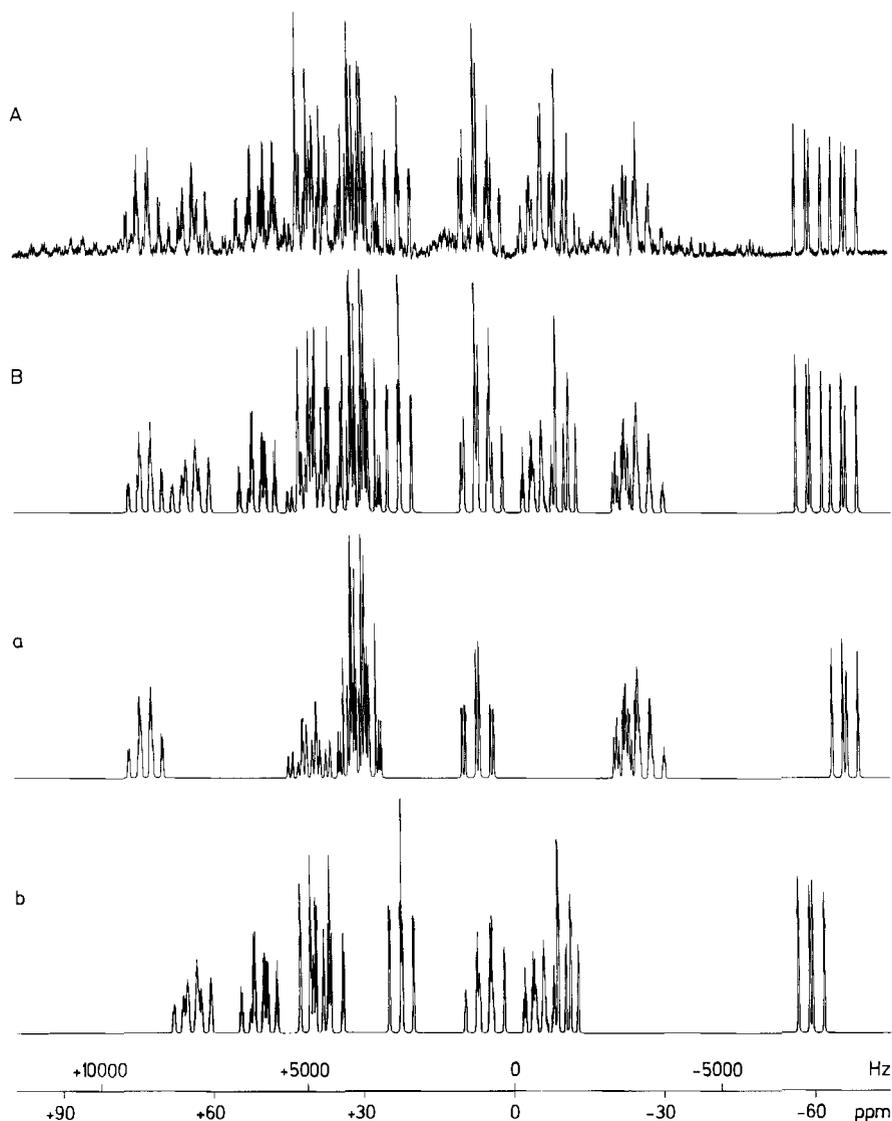


Abb. 1. Beobachtetes (A) und berechnetes (B) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *b*- P_9Et_5 (**2**), Isomerengemisch, in Benzol (15proz.) bei 23°C (121.497 MHz); a, b: berechnete Spektren der Isomere **2a** bzw. **2b**

Die ^{31}P -NMR-Parameter von **2a** und **2b** sind in Tab. 1 angegeben. Das mit diesen Daten durch Superposition der Spinsysteme der einzelnen Isomere (relative Häufigkeit siehe S. 70) berechnete Spektrum von **2** ist dem experimentellen in Abb. 1 gegenübergestellt. Trotz der unvollständigen Berechnung von **2b** und der Nichtberücksichtigung des Isomers geringer Häufigkeit (siehe oben) liegt eine befriedigende Übereinstimmung vor. Die angegebene Zuordnung der Parametersätze zu den Strukturformeln **2a** und **2b** wird im folgenden näher begründet.

Das Resultat der Spektrenanalyse beweist für beide Isomere von **2** ein dem Kohlenwasserstoff Brexan analoges P_9 -Gerüst aufgrund folgender Beziehungen:

1. Die durch Berechnung verifizierten Spinsysteme entsprechen Spezies mit C_1 -Symmetrie.
2. Sämtliche P–P-Bindungen sind durch dem Betrag nach große $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen belegt.

3. Die Resonanzen aller Kerne – ausgenommen P^9 bei **2a** und P^8 bei **2b** – liegen in dem für Phosphor-Fünf- und -Sechsringverbindungen typischen Bereich⁷⁾, wobei die Ausnahmen wahrscheinlich auf die *syn*-Stellung des freien Elektronenpaares an P^6 und der Ethyl-Gruppen an P^9 bzw. P^8 zurückzuführen sind.

4. Die Organyl-Gruppen sind, wie aus den Aufspaltungsmustern bei Spreizung des experimentellen Spektrums sowie der berechneten Teilspektren ersichtlich, an die Atome P^2 , P^4 , P^5 , P^8 und P^9 gebunden.

Die Konfiguration und damit die eindeutige Zuordnung der beobachteten Spinsysteme zu den Diastereomeren **2a** oder **2b** ergibt sich aus den P,P-Fernkopplungen. Im Fall von **2a** indizieren die großen, positiven Kopplungskonstanten $^2J(1,5)$, $^2J(4,7)$ und $^3J(2,5)$ das Vorliegen signifikanter Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den betreffenden P-Atomen^{8–10)}. Damit ist die *exo*-Position

der Ethyl-Gruppen an P² und P⁵ sowie die *trans*-Anordnung der Substituenten an P⁴ und P⁵ belegt. Die Konfiguration an der Zweierbrücke P⁴–P⁵ steht in Einklang mit den Kernlagen der betreffenden Atome, da in den Heptaphosphanornbornanen P₇R₅¹¹⁾ sowie in anderen Verbindungen mit einer Zweierbrücke als Bestandteil einer Norbornan-Teilstruktur, wie P₈iPr₄¹²⁾, P₉R₃^{11a,13)} und P₁₀iPr₆^{2b,14)}, stets das Signal des Kerns mit der Alkyl-Gruppe auf der Einerbrückenseite des Norbornan-Gerüsts bei hohem Feld, dasjenige des Kerns mit der Alkyl-Gruppe auf der Gegenseite bei tiefem Feld erscheint. Dieses Kriterium ermöglicht auch die Festlegung der Konfiguration an P⁸ und P⁹ sowie bei **2b** an sämtlichen Organyl-substituierten P-Atomen, die keine signifikanten Fernkopplungen aufweisen. Der Grund dafür liegt nach Modellbetrachtungen in einer deutlichen Schrägverzerrung des P₉-Gerüsts, die bei **2a** die freien Elektronenpaare an P⁴ und P⁷ bzw. P² und P⁵ einander nähert, dagegen diejenigen an P⁶ und P⁸ ebenso wie bei **2b** die Elektronenpaare an P² und P⁴ bzw. P⁵ und P⁷ bzw. P⁶ und P⁹ voneinander entfernt.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Methyl-Verbindung **1** (Reinheit 51%) und der Isopropyl-Verbindung **3** (Reinheit 65%) zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Spektrum von **2**, so daß **1**–**3** die gleiche Konstitution besitzen. Charakteristisch für **1** ist die Hochfeldgruppe bei δ = –70 bis –80, die aus drei überlagerten „Tripletts“ besteht und ein Indiz für das Vorliegen von drei Konfigurationsisomeren im Häufigkeitsverhältnis 7.2:4.0:1.0 ist. Wie aus der Verteilung der Kerne der beiden häufigeren Isomere hervorgeht, die mit der von **2** weitgehend übereinstimmt, entspricht das Spinsystem mit der relativen Häufigkeit 7.2 und dem Hochfeldtriplett bei δ = –74.3 dem Isomer **1b**, dasjenige mit der Häufigkeit 4.0 und dem Triplet bei δ = –78.1 dem Isomer **1a**. Bei **3** treten zwei Isomere im Häufigkeitsverhältnis 1.75:1.00 auf. Wegen starker Signalüberlagerungen läßt sich nur das Spinsystem mit der relativen Häufigkeit 1.00 dem Isomer **3a** zuordnen, während die intensiveren Signalgruppen aufgrund ihres Aufspaltungsmusters möglicherweise dem Isomer geringer Häufigkeit von **2** (siehe oben) entsprechen. Die beim Übergang von **1** nach **3** stattfindende Tieffeldverschiebung der Resonanzen der Organyl-substituierten P-Atome dürfte vor allem auf eine Aufweitung der exocyclischen P–P–C-Bindungswinkel mit zunehmender Größe des Alkyl-Restes zurückzuführen sein.

Insgesamt handelt es sich bei **1**–**3** demnach um 2,4,5,8,9-Pentaorganyltricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphosphane mit Brexanalogem P₉-Gerüst (*b*-P₉R₃), die jeweils als Gemische aus mehreren Konfigurationsisomeren entstehen. Nach einer Berechnung (MNDO) der Δ*H*^o-Werte von *a*-P₉H₅ und *b*-P₉H₅ (–54.5 bzw. –58.7 kcal/mol)¹⁵⁾ weist das *b*-Isomer im Unterschied zu den carbocyclischen Analoga¹⁶⁾ die größere relative Stabilität auf. In Einklang damit konnten beim Rühren von *a*-P₉Et₅ mit Aluminiumchlorid in THF bei Raumtemperatur Hinweise für eine Umlagerung in *b*-P₉Et₅ (**2**) gefunden werden. Sehr wahrscheinlich existiert auch die Phosphorwasserstoff-Verbindung P₉H₃³⁾ in zwei Konstitu-

tionsisomeren als Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonaphosphan und Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonaphosphan.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. – NMR: WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. – MS: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. – Raman: Raman-Spektrophotometer Cary 82 (Krypton-Laser der Fa. Coherent Radiation).

b-Pentaethyltricyclononaphosphan (**2**): 12 g (0.494 mol) Magnesium-Späne, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, und 24 g (0.194 mol) weißer Phosphor werden mit 200 ml THF überschichtet, zum Sieden erhitzt und unter starkem Rühren auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Suspension gibt man unter weiterem Rühren innerhalb von 1–2 s 50 g (0.383 mol) Dichlor(ethyl)phosphan, wobei sich das Reaktionsgemisch unter heftigem Schäumen gelb färbt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 8 h bei 10°C gerührt. Dann saugt man den Niederschlag (hauptsächlich Magnesiumchlorid) ab, wäscht dreimal mit je 20 ml und einmal mit 40 ml THF und entfernt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend. Der zähe, gelbe Rückstand wird 2 h mit 50 ml Cyclohexan aufgerührt, restliches Magnesiumchlorid abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Cyclohexan gewaschen. Anschließend entfernt man von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut i. Vak. Aus der verbleibenden viskosen Flüssigkeit mit festen Anteilen wird der nicht umgesetzte Phosphor durch Sublimation bei 40°C/0.1 Torr entfernt; der Rückstand (24 g) hat die auf S. 69 angegebene Zusammensetzung. Das Rohprodukt wird zur Abreicherung der leicht löslichen Anteile (P₅Et₅, P₇Et₅, P₈Et₆) zweimal aus je 80 ml Pentan bei –78°C umgefällt. Die Hauptmenge der schwer löslichen Verbindungen P_nEt_m (*n* > 10) entfernt man durch Aufrühren in 20 ml Hexan und Abhebern vom Unlöslichen. Die erhaltene Lösung wird an Aluminiumoxid mit Hexan unter ³¹P-NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge 8 cm; innerer Durchmesser 5.8 cm; Füllmaterial Al₂O₃ neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, im Vakuum unter gelegentlichem Umschütteln ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast; Lösungsmittelmenge 4000 ml; Dauer 10 h). Nach einem Vorlauf von etwa 500 ml nimmt man Fraktionen von je 300 ml ab, vereinigt die mit hohem Gehalt an **2** und entfernt das Lösungsmittel vollständig i. Vak. Der Einengrückstand enthält als Verunreinigungen noch *a*-P₉Et₅, P₇Et₅ und P₁₀Et₆. Durch Sublimation bei 75°C/<10^{–4} Torr wird P₇Et₅ entfernt; anschließend werden bei 100°C beide P₉Et₅-Isomere absublimiert. Die Isomeren-trennung erfolgt durch erneute Chromatographie an Al₂O₃ mit Hexan und Benzol (Säulenlänge 12 cm; innerer Durchmesser 5.8 cm; Füllmaterial wie voranstehend; Lösungsmittel 5000 ml Hexan, anschließend 500 ml Benzol; Dauer 9 h). Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus der Benzol-Fraktion ergibt reines **2** als schwachgelbe, ölige Flüssigkeit; Ausb. 0.3 g (1%, bezogen auf EtPCl₂). – ¹³C{¹H,³¹P}-NMR ([D₆]Benzol, 24°C): δ = 12.3 (s, 2 CH₃), 12.7, 13.2 (s, CH₃), 13.3 (s, CH₂), 15.1 (s, CH₃), 15.3 (s, CH₂+CH₃), 15.5, 15.7 (s, CH₃), 16.1 (s, 2CH₃), 16.3, 20.4, 20.7, 21.0, 21.2, 21.7, 21.8, 24.6 (s, CH₂). – MS (12 eV, 80°C): *m/z* (%) = 424 (1) [M⁺], 395 (100) [M⁺ – Et], 393 (3) [P₈Et₅⁺], 366 (2) [M⁺ – 2Et] 362 (1) [P₇Et₅⁺], 335 (1) [P₈Et₃⁺], 333 (3) [P₇Et₄⁺], 273 (1) [P₆Et₃⁺], 122 (2) [P₃Et⁺]. – IR (100%, CsI, ausgewählte Daten): $\tilde{\nu}$ = 527 cm^{–1} w,

484 w, 470 sh, 455 sh, 414 w, 393 sh, 344 vw, 323 w, 289 w. — Raman (100%, Krypton, 647.1 nm, ausgewählte Daten): $\tilde{\nu} = 173 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, 202 w, 215 sh, 225 vw, 262 sh, 272 w, 286 sh, 356 vw, 387 vs, 412 sh, 425 sh, 459 vw, 473 w, 483 sh.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{P}_9$ (424.1) Ber. C 28.32 H 5.94 P 65.74
Gef. C 28.20 H 5.79 P 65.70
Molmasse 424 (MS)

b-Pentamethyltricyclononaphosphan (**1**): 13.0 g (0.535 mol) Magnesium, 25.9 g (0.209 mol) weißer Phosphor und 47.5 g (0.406 mol) Dichlor(methyl)phosphan werden in 200 ml THF wie bei **2** umgesetzt. Die Anreicherung von **1** erfolgte durch Absublimieren des nicht umgesetzten Phosphors und eines Teils von P_3Me_5 , bei $50^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$, Extraktion des Rückstandes mit 100 ml Pentan und Entfernen des Solvens i. Vak. sowie Chromatographie an Aluminiumoxid (Säule und Füllmaterial wie bei **2**; Lösungsmittel 4000 ml Cyclohexan, anschließend 500 ml Benzol; Dauer 9 h). Nach Vereinigen der an **1** reichsten Fraktionen und Entfernen des Lösungsmittelgemisches wurde restliches P_3Me_5 , zusammen mit einem Teil von P_7Me_5 , bei $70^\circ\text{C}/<10^{-4} \text{ Torr}$ absublimiert. Durch erneute Chromatographie unter modifizierten Bedingungen (Säulenlänge 10 cm; innerer Durchmesser 5.8 cm; Füllmaterial wie voranstehend; Lösungsmittel 5000 ml Hexan, anschließend 500 ml Benzol; Dauer 7 h) konnte eine Umkehr des Isomerenverhältnisses *b*- P_9Me_5 :*a*- P_9Me_5 von 2:3 auf 3:2 erreicht werden; Ausb. 0.40 g gelbliches Öl mit 51 mol-% **1**, 34% *a*- P_9Me_5 , 15% P_7Me_5 und P_8Me_6 (^{31}P -NMR); eine weitere Optimierung der Auftrennung wurde nicht vorgenommen.

b-Pentaisopropyltricyclononaphosphan (**3**): 5.2 g (0.214 mol) Magnesium, 11.4 g (0.092 mol) weißer Phosphor und 26.2 g (0.181 mol) Dichlor(isopropyl)phosphan werden in 100 ml THF wie bei **2** umgesetzt und die gebildeten Isopropylcyclophosphane von nicht abgereagtem Phosphor befreit. Das Rohprodukt (16.0 g) wurde zur Anreicherung von **3** an Aluminiumoxid chromatographiert (Säule und Füllmaterial wie bei **2**; Lösungsmittel 2700 ml Hexan, anschließend 300 ml Benzol; Dauer 5 h). Nach Vereinigen der Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **3** konnten durch erneute Chromatographie (Säulenlänge 10 cm; innerer Durchmesser 5.8 cm; Füllmaterial wie voranstehend; Lösungsmittel 5500 ml Hexan, an-

schließend 500 ml Benzol; Dauer 10 h) 0.26 g gelbes Öl mit 65 mol-% **3**, 21.5% P_7iPr_5 , 11% $\text{P}_{10}\text{iPr}_6$ und 2.5% P_4iPr_4 (^{31}P -NMR, MS) erhalten werden; die Trennung wurde nicht weiter optimiert. — MS (10 eV, ausgewählte Daten): m/z (%) = 494 (0.3) $[\text{M}^+]$, 451 (100) $[\text{M}^+ - \text{iPr}]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{P}_9$ (494.2) Molmasse 494 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 91096-98-9 / **2a**: 128706-23-0 / **2b**: 128777-31-1 / **3a**: 128706-25-2 / **3b**: 128706-24-1 / *a*- P_9Me_5 : 79180-88-4 / MePCL_2 : 676-83-5 / EtPCL_2 : 1498-40-4 / *iPrPCL}_2: 25235-15-8*

- ¹⁾ 209. Mitteilung: M. Baudler, B. Koll, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ²⁾ Vorläufige Mitteilungen: ^{2a)} M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 275; ^{2b)} M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.
- ³⁾ M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **53** (1966) 106.
- ⁴⁾ M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 20.
- ⁵⁾ M. Baudler, H. Jachow, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁶⁾ M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 558.
- ⁷⁾ L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 808.
- ⁸⁾ M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 847.
- ⁹⁾ M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 955.
- ¹⁰⁾ M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 537.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492. — ^{11b)} M. Baudler, E. Därr, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹²⁾ M. Baudler, B. Koll, C. Adamek, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **99** (1987) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 347.
- ¹³⁾ M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **538** (1986) 7.
- ¹⁴⁾ M. Baudler, S. Schlitte, J. Hasenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560** (1988) 7.
- ¹⁵⁾ R. Gleiter, G. Friedrich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁶⁾ P. von R. Schleyer, E. Wiskott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2845.

[187/90]