

# Pentaisopropyltetracycloundecaphosphan, $P_{11}iPr_5$ – Darstellung und kernresonanzspektroskopische Strukturbestimmung

Marianne Baudler\*, Harald Jachow, Andrea Floruss und Jürgen Hasenbach

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

Eingegangen am 19. November 1990

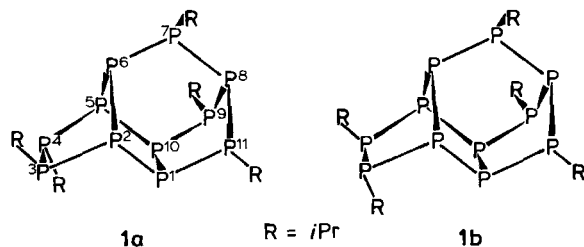
**Key Words:** Tetracyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]undecaphosphane, 3,4,7,9,11-pentaorganyl- / Undecaphospha-2,8-ethanonoradamantane / Undecaphosphane(5) / Phosphanes, polycyclic

## Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 211<sup>1)</sup>. – Pentaisopropyltetracycloundecaphosphane, $P_{11}iPr_5$ – Preparation and Structure Determination by Nuclear Magnetic Resonance

Pentaisopropyltetracycloundecaphosphane (**1**) has been obtained by reaction of  $iPrPCl_2$  with  $P_4$  and magnesium and subsequent thermolysis of the crude reaction product, and has been isolated in 91% purity. According to NMR-spectroscopic investigations, **1** has a constitution analogous to that of the

hydrocarbon 2,8-ethanonoradamantane, thus being 3,4,7,9,11-pentaisopropyltetracyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]undecaphosphane. Compound **1** is formed as a mixture of two configurational isomers **1a** and **1b**, which differ from each other in their spatial arrangements of the isopropyl groups at  $P^3$  and  $P^4$ .

Im Rahmen unserer Untersuchungen über polycyclische Organylphosphane  $P_nR_m$  ( $m < n$ )<sup>2)</sup> wurden vor einigen Jahren<sup>2b)</sup> die Undecaphosphane  $P_{11}Et_5$ ,  $P_{11}Me_5$  und  $P_{11}iPr_5$  auf 85, 60 bzw. 35% angereichert. Erste Aussagen zur Konstitution konnten aus den sehr komplexen  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (Auftreten von mehreren Isomeren) unter Berücksichtigung der Aufbauprinzipien polycyclischer Phosphane<sup>2b,c)</sup> und von Modellbetrachtungen gewonnen werden. Das  $P_{11}(5)$ -Gerüst leitet sich demnach von dem  $P_9(5)$ -Gerüst mit Noradamantan-Struktur, wie es in den Verbindungen  $\alpha$ - $P_9R_5$ <sup>3,4)</sup> vorliegt, durch Anfügen einer Zweierbrücke unter Bildung eines neuen Fünfringes ab. Um diese Konstitution sterisch ungestörter Undecaphosphane  $P_{11}R_5$  ( $R = H, Alkyl$ ) zu erhärten, haben wir jetzt an 91proz. Pentaisopropyltetracycloundecaphosphan (**1**) weitergehende und voraussetzungslos interpretierbare Kernresonanzuntersuchungen durchgeführt. Über die Strukturbestimmung von **1**, die auch zu eindeutigen Aussagen über die Konfiguration dieser Verbindung führt, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.



### Darstellung und Eigenschaften von $P_{11}iPr_5$ (**1**)

Verbindung **1** wird bei der Reaktion von Dichlor(isopropyl)phosphan mit weißem Phosphor und Magnesium in Te-

trahydrofuran (THF) zu durchschnittlich 3.4 mol-% im Gemisch mit anderen Isopropylcyclophosphanen gebildet. Durch Thermolyse des Rohproduktes (180°C, 5–8 h) kann der Anteil auf durchschnittlich 4.8 mol-% erhöht werden. Die weitere Anreicherung erfolgt zunächst durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid unter  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Kontrolle. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum gibt sich die Anwesenheit von **1** in den Chromatographie-Fractionen durch eine charakteristische, intensive Signalgruppe bei etwa  $\delta = +42$  zu erkennen. In vier Trennschritten gelingt es, Isopropylcyclophosphan-Gemische mit etwa 70 mol-% **1** (neben  $\alpha$ - $P_9iPr_5$ <sup>4)</sup>,  $P_9iPr_3$ <sup>5)</sup> und kleinen Mengen weiterer Verbindungen) zu erhalten. Durch anschließende Hochdruckflüssigkeitschromatographie kann **1** in 91proz. Reinheit (Rest  $P_9iPr_3$ ) isoliert werden (Einzelheiten siehe Exp. Teil); die Verunreinigung ist auf geringfügige Zersetzung durch Methylalkohol bei der HPLC-Trennung zurückzuführen. Aus dem Auftreten eines Hauptpeaks mit Schulter für **1** im HPLC-Chromatogramm ist auf das Vorliegen von zwei Isomeren zu schließen.

**1** ist ein schwach gelbes, hochviskoses Öl, das unter Schutzgas bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt aufbewahrt werden kann. Es löst sich bis zu Temperaturen von –30°C sehr gut in Aromaten, THF sowie in Cyclohexan und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Luftsauerstoff wird **1** oxidativ angegriffen, ist aber gegen Feuchtigkeit bei Abwesenheit von Sauerstoff relativ beständig. Im Massenspektrum dominiert auch bei niedriger Ionisierungsenergie (10–15 eV) die Fragmentierung unter Bildung des Ions  $[M^+ - iPr]$ , während das Signal für das  $M^+$ -Ion nur mit geringer Intensität auftritt.

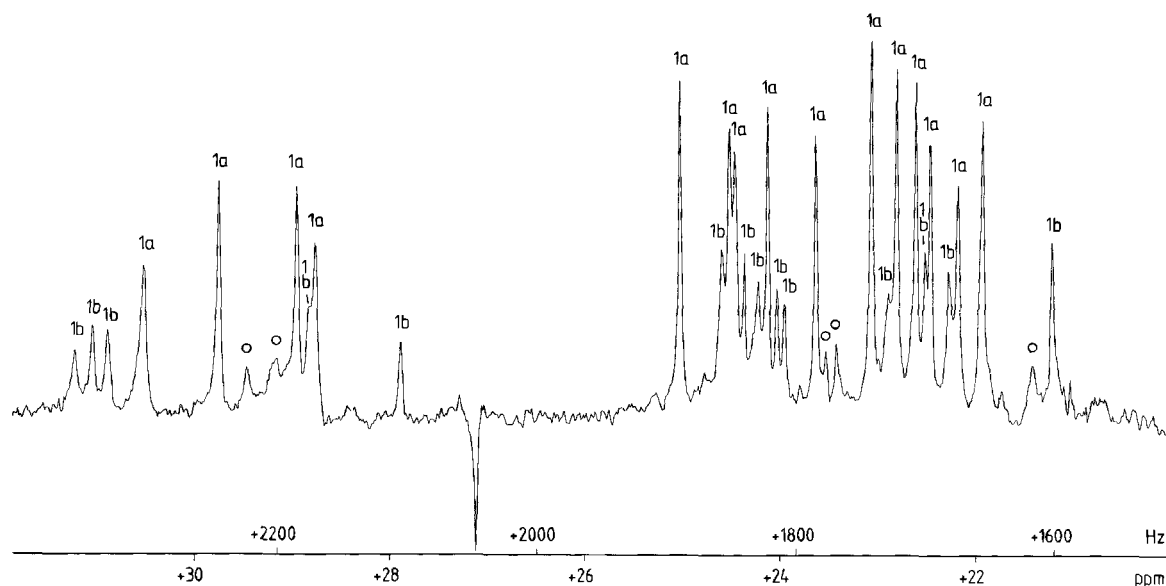


Abb. 1.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -DEPT-NMR-Spektrum von  $\text{P}_{11}\text{iPr}_5$  (**1**), Isomerengemisch, in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  (3proz.) bei 25 °C (75.506 MHz)

### Kernresonanzspektren und Struktur von **1**

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -DEPT-NMR-Spektrum<sup>6)</sup> von **1** (Abb. 1 und Exp. Teil) zeigt 19 Singulets für die primären C-Atome und 10 Singulets für die sekundären C-Atome der Isopropyl-Gruppen; daneben erscheinen noch intensitätsschwache Signale für das als Verunreinigung vorliegende  $\text{P}_9\text{iPr}_3$  (siehe oben). Anzahl und Intensitätsverhältnis der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von **1** belegen das Vorhandensein von zwei Isomeren **1a** und **1b** im Häufigkeitsverhältnis von etwa 3:1. Aufgrund der Diastereotopie der  $\text{CH}_3$ -Gruppen entsprechen einem Isopropyl-Substituenten jeweils zwei Singulets gleicher Intensität für die primären C-Atome. Bei dem Isomer **1b** fallen zufällig zwei Signale bei  $\delta = 21.20$  zusammen, so daß insgesamt 19 (statt 20)  $\text{CH}_3$ -Resonanzen beobachtbar sind. Jedes der beiden Isomere besitzt demnach fünf magnetisch nicht äquivalente Isopropyl-Gruppen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 2, unten) beobachtet man mehrere Multipletts bei  $\delta = +95$ ,  $+80$ ,  $+42$ ,  $+18$ ,  $+8$ ,  $-7$  und  $-13$ . Aus den Signallagen geht hervor, daß die Phosphor-Gerüste von **1a** und **1b** keine Drei- oder Vierring-Strukturelemente enthalten. Da die Signalgruppen aufgrund von Überlagerungen und zahlreichen Fernkopplungen teilweise nur unzureichend aufgelöst sind, ist eine eindeutige Strukturaussage nur mit Hilfe eines homokorrelierten 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (COSY 45<sup>6)</sup>) von **1** möglich. Die Signallagen der koppelnden P-Atome beider Isomere sind allerdings teilweise so ähnlich, daß auch zahlreiche Cross-Peaks koinzidieren. Durch geeignete Wahl der Transformationsbedingungen gelingt es jedoch, die intensitätsschwächeren Cross-Peaks des Nebenisomers **1b** weitgehend zu unterdrücken (Abb. 2, oben), so daß dem Hauptisomer **1a** im 1D-Spektrum fünf Multipletts bei  $\delta = +80$ ,  $+42$ ,  $+18$ ,  $+8$  und  $-13$  (Intensitätsverhältnis 1:5:1:3:1) für die 11 P-Kerne A–K zugeordnet werden können. Aus dem P,H-korrelierten 2D-Spektrum geht außerdem hervor,

daß die Isopropyl-Gruppen an die Atome  $\text{P}_E$ ,  $\text{P}_G$ ,  $\text{P}_H$ ,  $\text{P}_J$  und  $\text{P}_K$  gebunden sind.

Die Strukturbestimmung von **1a** erfolgte anhand stark gespreizter, hochaufgelöster Teilspektren unter sorgfältiger Ermittlung der Signalschwerpunkte. Die Konstitution wird durch die Konnektivitäten E–A, A–I, I–G, G–H, H–B, B–D, D–A, D–K, K–F, F–E, F–J, J–C, C–I und C–B belegt. Zwar werden die Cross-Peaks BC, BD und EF aufgrund der sehr ähnlichen  $\delta$ -Werte der Atome  $\text{P}_B$ – $\text{P}_F$  durch den Diagonal-Peak „BCDEF“ verdeckt, doch ergeben sich die entsprechenden Konnektivitäten aus der Tatsache, daß die anderen direkten Kopplungen von  $\text{P}_B$ – $\text{P}_F$  mit  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_H$ ,  $\text{P}_I$ ,  $\text{P}_J$  und  $\text{P}_K$  für eine valenzmäßige Absättigung nicht ausreichen und die sonst noch vorhandenen Cross-Peaks BK, CG und DH eindeutig Fernkopplungen entsprechen. Auch die zusätzlichen Cross-Peaks AG und GJ sind P,P-long-range-Kopplungen zuzuordnen. Damit resultiert ein  $\text{P}_{11}(5)$ -Gerüst, das aus einer Noradamantan-analoge  $\text{P}_9(5)$ -Gruppe mit ankondensierter  $\text{P}_2$ -Brücke besteht.

Die Konfiguration von **1a** ergibt sich aus den  $^2J$ -Kopplungen  $\text{P}_C$ ,  $\text{P}_G$ ,  $\text{P}_D$ ,  $\text{P}_H$  und  $\text{P}_B$ ,  $\text{P}_K$ , die ein Indiz für signifikante Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den betreffenden P-Atomen sind<sup>7–9)</sup>. Daraus folgt die *endo*-Stellung der Isopropyl-Gruppe an  $\text{P}_G$  und die *trans*-Anordnung der Substituenten an der Zweierbrücke  $\text{P}_G$ – $\text{P}_H$ , die auch durch die  $^3J$ -Kopplung  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_H$  belegt wird. Außerdem muß die Isopropyl-Gruppe an  $\text{P}_K$  nach „unten“ weisen, während die an  $\text{P}_J$  auf  $\text{P}_B$  und  $\text{P}_K$  hin orientiert ist, wie aus den Kopplungen  $^2J(\text{P}_I, \text{P}_J)$  und  $^3J(\text{P}_G, \text{P}_J)$  hervorgeht. Der Substituent an  $\text{P}_E$  sollte dann aus sterischen Gründen nach „hinten“ gerichtet sein, so daß die Isopropyl-Gruppen „propellerartig“ um  $\text{P}_F$  angeordnet sind; die  $^2J$ -Kopplung  $\text{P}_D$ ,  $\text{P}_E$  ist wegen Überlagerung durch den Diagonal-Peak „BCDEF“ nicht beobachtbar. Aus den unterschiedlichen Signallagen der Brückenkopf-Atome  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_D$  sowie  $\text{P}_B$  und

$P_1$  ist auf eine Verzerrung des Moleküls unter Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel an  $P_A$  und Verkleinerung derjenigen an  $P_1$  zu schließen.

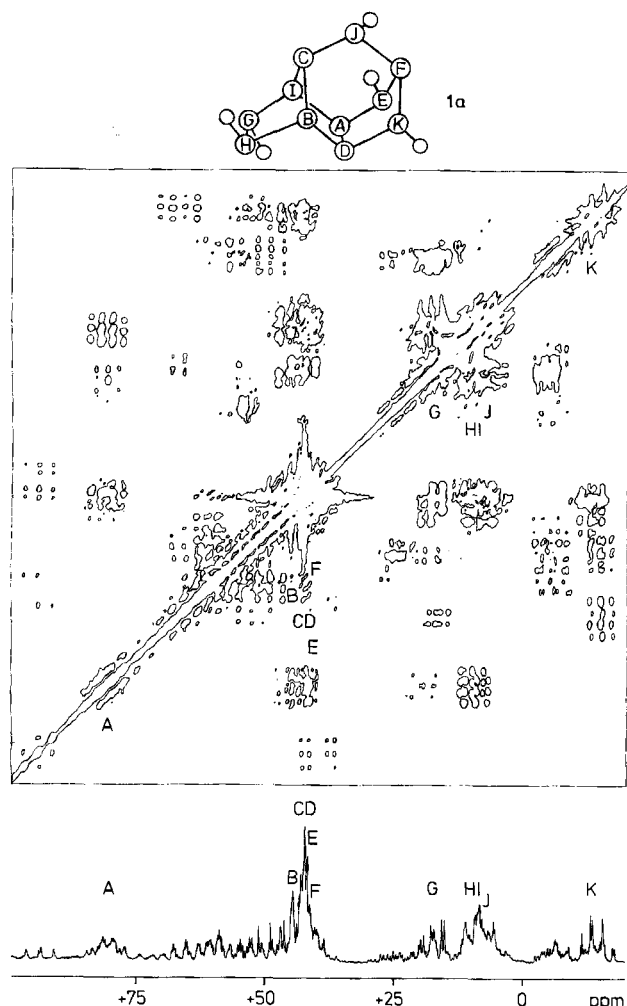


Abb. 2. Oben: Homoskalar-korreliertes 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (COSY 45) von  $\text{P}_{11}\text{iPr}_5$  (**1**), Isomerenmisch, in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $15^\circ\text{C}$ , Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion ( $\text{LB} = -65$ ,  $\text{GB} = 0.1$ ) in beiden Dimensionen, Matrix- und Transformationsgröße  $512 \times 2048$ , Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit 91 h. Unten: Zugehöriges 1D-NMR-Spektrum

Isomer **1b** zeigt bei der chromatographischen Trennung an Aluminiumoxid sowie an der für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie verwendeten RP8-Phase sehr ähnliche Laufgeschwindigkeiten wie Isomer **1a**, so daß beide Moleküle die gleiche Konstitution haben sollten. Dies wird durch eine Spektrentransformation, die neben den Cross-Peaks von **1a** auch die von **1b** sichtbar werden läßt (Abb. 3, oben), voll bestätigt. Demnach ist **1b** durch 11 Signalzentren charakterisiert, die im 1D-Spektrum (Abb. 3, unten) gleiche Intensität aufweisen und den P-Kernen a–k entsprechen. Nach Aussage des P,H-korrelierten 2D-Spektrums sind die Isopropyl-Gruppen an die Atome  $P_a$ ,  $P_d$ ,  $P_e$ ,  $P_j$  und  $P_k$  gebunden.

Die Konstitution von **1b** ergibt sich aus den Konnektivitäten g–h, h–b, b–k, k–d, d–g, g–i, i–e, e–c, c–a, a–f, c–j und j–h, die zum Teil nur stark gespreizten Teilspektren zu entnehmen sind. Außerdem müssen die Atome  $P_b$  und  $P_f$  sowie  $P_i$  und  $P_j$  aufgrund der Dreibindigkeit des Phosphors miteinander verknüpft sein, obgleich die entsprechenden Cross-Peaks nicht beobachtbar sind; doch wird die Konnektivität b–f durch die  $^2J$ -Kopplung  $P_bP_k$  indirekt belegt. Das Molekülgerüst von **1b** ist somit identisch mit dem von **1a**.

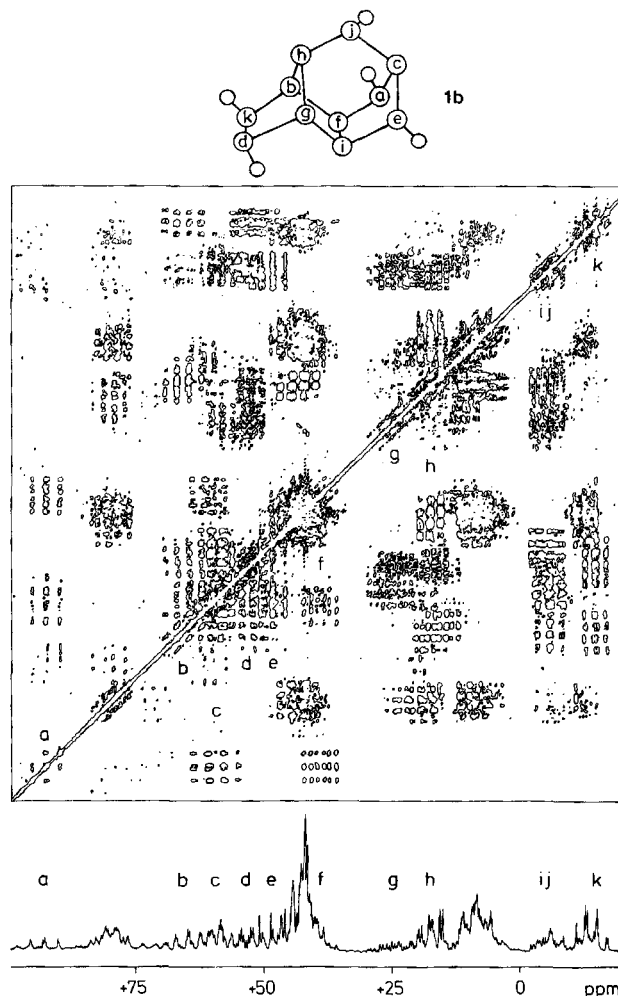


Abb. 3. Oben: Homoskalar-korreliertes 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (COSY 45) von  $\text{P}_{11}\text{iPr}_5$  (**1**), Isomerenmisch, in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $15^\circ\text{C}$ , Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion ( $\text{LB} = -80$ ,  $\text{GB} = 0.3$ ) in beiden Dimensionen, Matrix- und Transformationsgröße  $512 \times 2048$ , Meßfrequenz 121.497 MHz, Meßzeit 91 h. Unten: Zugehöriges 1D-NMR-Spektrum

Kennzeichnend für die Konfiguration von **1b** sind die signifikanten Fernkopplungen  $P_dP_h$ ,  $P_bP_k$  und  $P_bP_j$ . Demnach unterscheidet sich **1b** von **1a** durch Konfigurationsumkehr an der Zweierbrücke der Norbornan-Einheit, während die Stellung des Substituenten an  $P^7$  in beiden Molekülen ( $P_j$  bzw.  $P_j$ ) übereinstimmt. Die übrigen Isopropyl-Gruppen von **1b** sollten dann aus sterischen Gründen gleichfalls wie in **1a** angeordnet sein.

Insgesamt belegen die kernresonanzspektroskopischen Befunde, daß Verbindung **1** als 3,4,7,9,11-Pentaisopropyl-tetracyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]undecaphosphan in den Konfigurationsisomeren **1a** und **1b** vorliegt. Aufgrund der  $C_1$ -Symmetrie tritt jedes der Diastereomere als kernresonanzspektroskopisch nicht unterscheidbares Enantiomerenpaar auf.

Die Resonanzlagen für die einzelnen Phosphor-Atome von **1a** und **1b** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Von den Signalen der Atome  $P^3$  und  $P^4$  erscheint in Einklang mit den Heptaphosphanorbornanen  $P_7R_5^{2a,3,10}$  und anderen Polycyclophosphanen mit einer Zweierbrücke als Bestandteil einer Norbornan-Teilstruktur<sup>1,2,11–13</sup> jeweils der Kern mit der Alkyl-Gruppe auf der Einerbrückenseite des Norbornan-Gerüsts bei höherem Feld als derjenige mit dem Substituenten auf der Gegenseite. Die umgekehrte Reihenfolge der Resonanzen für die Brückenkopf-atome  $P^2$  und  $P^5$  in **1a** und **1b** weist auf eine entgegengesetzte Schrägverzerrung des Norbornan-Teils beider Moleküle hin.

Tab. 1.  $\delta(^{31}P)$ -Werte<sup>a)</sup> der einzelnen Phosphor-Atome von Isomer **1a** und Isomer **1b** in  $[D_6]$ Benzol bei 15°C

Kern	<b>1a</b>	<b>1b</b>
$P^1$	+42.1 ( $P_D$ )	–6.0 ( $P_i$ )
$P^2$	+43.1 ( $P_B$ )	+24.5 ( $P_g$ )
$P^3$	+8.1 ( $P_H$ )	+53.3 ( $P_d$ )
$P^4$	+17.0 ( $P_G$ )	–16.1 ( $P_k$ )
$P^5$	+8.0 ( $P_i$ )	+66.4 ( $P_b$ )
$P^6$	+42.1 ( $P_C$ )	+16.8 ( $P_h$ )
$P^7$	+7.9 ( $P_j$ )	–6.3 ( $P_j$ )
$P^8$	+41.1 ( $P_F$ )	+59.7 ( $P_c$ )
$P^9$	+41.6 ( $P_E$ )	+93.8 ( $P_a$ )
$P^{10}$	+80.4 ( $P_A$ )	+39.0 ( $P_l$ )
$P^{11}$	–14.1 ( $P_K$ )	+48.7 ( $P_e$ )

<sup>a)</sup> Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten ermittelt.

## Schlußbemerkung

Mit der weitgehenden Reindarstellung und der Strukturbestimmung von **1** wurden die vorläufigen Aussagen<sup>2b,c)</sup> zur Konstitution von Undecaphosphanen  $P_{11}R_5$  mit kleineren Substituenten ( $R = \text{Alkyl}, H$ ) voll bestätigt. Das aus einer Noradamantan-analogen  $P_9$ -Gruppe mit ankondensierter  $P_2$ -Brücke bestehende  $P_{11}(5)$ -Gerüst ist eine wesentliche Zwischenstufe beim Aufbau Phosphor-reicherer polycyclischer Phosphane<sup>2b,c)</sup> und liegt auch als Strukturelement im Hittorfschen Phosphor<sup>14)</sup> vor. In der Kohlenstoff-Chemie ist ein Polycycloalkan  $C_{11}H_{16}$  analoger Konstitution (2,8-Ethano-noradamantan) bereits seit einiger Zeit bekannt<sup>15)</sup>.

## 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: Gerät WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. – MS: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT.

*Pentaisopropyltetracycloundecaphosphan (1):* 24 g (0.987 mol) Magnesium-Späne, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, und 48 g (0.387 mol) weißer Phosphor werden mit

400 ml THF erwärmt, bis sich der Phosphor gelöst hat. Dann gibt man bei 35°C unter starkem Rühren innerhalb von 30 s 111 g (0.766 mol) Dichlor(isopropyl)phosphan zu. Sofort anschließend wird mit Eis gekühlt, da die auftretende Grünfärbung den Beginn der anfangs stark exothermen Reaktion anzeigt. Es wird 1 h bei 0–5°C, danach 23 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung zunehmend durch ausfallendes Magnesiumchlorid trübt und eine breiartige Konsistenz annimmt. Man verdünnt dann mit 200–600 ml THF, saugt vom Niederschlag ab, wäscht zweimal mit je 100 ml THF nach und zieht aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird 2 h in 1 l siedendem Cyclohexan aufgerührt, restliches Magnesiumchlorid abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Cyclohexan gewaschen. Anschließend zieht man von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut vollständig ab. Aus dem gelben, wachsartigen Eineng-Rückstand wird der nicht umgesetzte Phosphor durch Sublimation bei 90°C/10<sup>–2</sup> Torr (Vorlage –196°C) entfernt. Nach fünf Umsetzungen werden insgesamt 303.6 g Isopropylcyclophosphan-Gemisch mit 3.4 mol-% **1** erhalten. Durch portionsweise Thermolyse (180°C/5–8 h) wird der Anteil auf durchschnittlich 4.8 mol-% erhöht. Das Thermolysat wird in möglichst wenig Cyclohexan gelöst und portionsweise (je 17–18 g) unter  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Kontrolle chromatographiert [Säule 10 × 5.8 cm; Füllmaterial  $Al_2O_3$  neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, bei 220°C unter gelegentlichem Umschütteln 24 h bei 12 Torr und 48 h bei 0.01 Torr ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast; Fraktionen: 1. 3.5 l Cyclohexan, 2. 0.4 l Benzol, 3. 0.2 l Benzol, 4. 1 l Benzol/Methylalkohol (10:1); Dauer ca. 6 h]. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten 2. und 3. Fraktionen liegen 16.6 g Rückstand mit 11.1 mol-% **1** vor. Zur weiteren Anreicherung wird erneut chromatographiert [Säule 15 × 7.8 cm; Füllmaterial wie vorstehend, jedoch 24 h bei 12 Torr und 24 h bei 0.01 Torr ausgeheizt; Fraktionen: Vorlauf 2 l Cyclohexan, 1. 1.3 l Cyclohexan/Benzol (10:1.5), 2. 0.7 l Cyclohexan/Benzol (10:1.5), 3. 1.5 l Cyclohexan/Benzol (5:1), 4. 0.3 l Cyclohexan/Benzol (5:1) und 0.6 l Cyclohexan/Benzol (10:7), 5. 1.5 l Benzol/Methylalkohol (10:1); Dauer ca. 8 h]. Mit der 3. Fraktion werden nach Abziehen des Lösungsmittel-Gemisches 3.4 g mit 41.0 mol-% **1** erhalten. Es folgen zwei weitere chromatographische Trennungen [Säule 15 × 3.8 cm; Füllmaterial wie vorstehend; Fraktionen: Vorlauf 2 l Cyclohexan und 1.5 l Cyclohexan/Benzol (10:1), 1. 2 l Cyclohexan/Benzol (5:1), 2. 1.5 l Cyclohexan/Benzol (5:2), 3. 0.3 l Cyclohexan/Benzol (10:7), 4. 0.9 l Cyclohexan/Benzol (10:7), 5. 0.5 l Benzol/Methylalkohol (10:1); Dauer ca. 9 h]; Weiterverarbeitung des Rückstandes der vereinigten 1. und 2. Fraktion (2.0 g) mit ca. 60 mol-% **1** [Säule 25 × 3.8 cm; Füllmaterial wie vorstehend; Fraktionen: Vorlauf 1.5 l Cyclohexan, 1. 2 l Cyclohexan/Benzol (5:1), 2. 2 l Cyclohexan/Benzol (10:3), 3. 2 l Cyclohexan/Benzol (5:3), 4. 0.5 l Benzol, 5. 0.5 l Benzol/Methylalkohol (10:1); Dauer ca. 10 h]. Vereinigen der 1.–3. Fraktion ergibt 1.0 g Eineng-Rückstand mit ca. 70 mol-% **1**. Die Endreinigung erfolgt durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-RP8-Säule, 250 × 16 mm, Teilchendurchmesser 5 µm, 100proz. Methylalkohol, Flußrate 12 ml/min, 80 Portionen zu je 50 µl einer 20proz. Lösung in Benzol, Abnahme im Bereich der Retentionszeiten 11.6–12.1 min, Auffangkolben –78°C, rasches Abkondensieren des Lösungsmittels bei 0°C i. Ölpumpenvak. in eine auf –196°C gekühlte Vorlage). Ausb. 0.13 g **1** (Reinheit 91%, Rest durch Methylalkohol gebildetes  $P_9IPr_3$ ). –  $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$ -DEPT-NMR ( $[D_6]$ Benzol, 25°C):  $\delta = 21.20$  (s, 2  $CH_3$ ; **1b**), 21.91 (s,  $CH_3$ ; **1a**), 22.18 (s,  $CH$ ; **1a**), 22.28 (s,  $CH_3$ ; **1b**), 22.48 (s,  $CH_3$ ; **1a**), 22.53 (s,  $CH_3$ ; **1b**), 22.62 (s,  $CH_3$ ; **1a**), 22.83 (s,  $CH_3$ ; **1a**), 22.93 (s,  $CH_3$ ; **1b**), 23.10 (s,  $CH_3$ ; **1a**), 23.68 (s,  $CH_3$ ;

**1a**, 24.00 (s, CH<sub>3</sub>; **1b**), 24.08 (s, CH<sub>3</sub>; **1b**), 24.18 (s, CH<sub>3</sub>; **1a**), 24.28 (s, CH<sub>3</sub>; **1b**), 24.43 (s, CH<sub>3</sub>; **1b**), 24.53 (s, CH<sub>3</sub>; **1a**), 24.58 (s, CH<sub>3</sub>; **1a**), 24.68 (s, CH<sub>3</sub>; **1b**), 25.11 (s, CH<sub>3</sub>; **1a**), 27.98 (s, CH; **1b**), 28.87 (s, CH; **1a**), 28.91 (s, CH; **1b**), 29.05 (s, CH; **1a**), 29.86 (s, CH; **1a**), 30.65 (s, CH; **1a**), 31.01 (s, CH; **1b**), 31.16 (s, CH; **1b**), 31.34 (s, CH; **1b**).

C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>P<sub>11</sub> (556.2) Molmasse 556 (MS)

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 131724-99-7 / **1b**: 131725-00-3 / iPrPCl<sub>2</sub>: 25235-15-8

<sup>1)</sup> 210. Mitteilung: M. Baudler, V. Arndt, *Chem. Ber.* **124** (1991) 69.

<sup>2)</sup> Übersichten: <sup>2a)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492. — <sup>2b)</sup> M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 275. — <sup>2c)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.

<sup>3)</sup> M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 20.

<sup>4)</sup> M. Baudler, B. Koll, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1517.

<sup>5)</sup> M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38**, (1983) 428.

<sup>6)</sup> Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350.

<sup>7)</sup> M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 847.

<sup>8)</sup> M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38**, (1983) 955.

<sup>9)</sup> M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38**, (1983) 537.

<sup>10)</sup> M. Baudler, E. Därr, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>11)</sup> M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **538** (1986) 7.

<sup>12)</sup> M. Baudler, B. Koll, C. Adamek, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **99** (1987) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 347.

<sup>13)</sup> M. Baudler, S. Schlitte, J. Hasenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560** (1988) 7.

<sup>14)</sup> H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1047; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 125.

<sup>15)</sup> S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, Y. Inamoto, Y. Fujikura, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2596.

[377/90]