

Wasserlösliche Phosphane, IV<sup>[1]</sup>

## Tertiäre Alkylphosphane mit Ammoniumgruppen in den Seitenketten – Amphiphile mit basischen P-Atomen

Frank Bitterer, Stefan Kucken und Othmar Stelzer\*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal,  
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal

Eingegangen am 13. Juli 1994

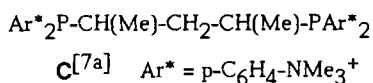
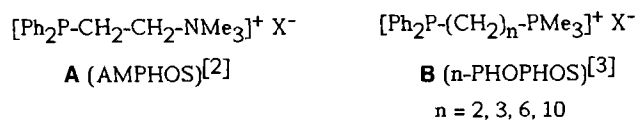
**Key Words:** Aminoalkylphosphanes / N-Quaternisation / P-Alkylation / Cationic tertiary phosphanes / Amphiphiles

### Water-Soluble Phosphanes, IV<sup>[1]</sup>. – Tertiary Alkylphosphanes with Ammonium Groups in the Side Chains – Amphiphiles with Basic P-Atoms

By stepwise aminoalkylation of  $\text{PH}_3$  with  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$  in the superbasic medium DMSO/KOH the secondary phosphane  $[\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2]_2\text{PH}$  (**2**) is obtained in good yields. Metallation of **2** with *n*-BuLi and subsequent reaction with  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$  affords the basic tertiary phosphane  $[\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2]_3\text{P}$  (**3**), which on protonation with  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{HBr}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gives  $\{[\text{HNMe}_2-(\text{CH}_2)_2]_3\text{P}\}^3+ 3 \text{Br}^-$  (**4a**) with an extremely high solubility in water. By oxidation of **3** with  $\text{H}_2\text{O}_2$  and N-quaternisation with  $\text{Me}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$  the cationic phosphane oxide  $\{[\text{Me}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2]_3\text{P}=\text{O}\}^3+ 3 \text{BF}_4^-$  (**5a**) is formed, which could, however, not be reduced with  $\text{SiHCl}_3$  or

$\text{Si}_2\text{Cl}_6/\text{NEt}_3$  to the corresponding tricationic phosphane. Tertiary cationic phosphanes of type  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{Oct})_2]^+ \text{X}^-$  (**8a**, **8b**, R = Me,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ; X = Br, I) are accessible by free radical addition of 1-octene to **7b** and **7d**. Addition of formaldehyde to **7a** gives the hydroxymethyl phosphane **10a**. By methylation of  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2]^+ \text{I}^-$  (**7d** and **7e**, R =  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , *n* = 8, 12) with MeI under controlled condition and subsequent deprotonation of the phosphonium salts **12b** and **12c** the cationic tertiary phosphanes **13a** and **13b** with long alkyl side chains may be obtained in good yields.

Tertiäre Phosphane mit quartären Ammonium- oder Phosphonium-Gruppierungen (A–C)<sup>[2–4]</sup> zeichnen sich, ähnlich wie die Liganden mit sulfonierten aromatischen Resten [z. B.  $\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_4-m-\text{SO}_3\text{Na})_3$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{SO}_3\text{K})_3$ <sup>[6]</sup>], durch eine ungewöhnliche hohe Wasserlöslichkeit aus.

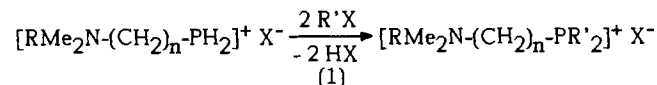


Die Cobalt(0)- und Rhodium(I)-Komplexe von A–C erwiesen sich als aktive Katalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung<sup>[2,3,7]</sup> von Olefinen im wäßrigen Medium oder in Zweiphasensystemen Wasser/organisches Lösungsmittel. Diese Komplexkatalysatoren lassen sich über die peripheren Ammonium- oder Phosphonium-Gruppierungen an stark saure Kationenaustauscher binden und auf diese Weise heterogenisieren<sup>[8]</sup>. Sie werden in dieser Form für die Hydrierung von Olefinen eingesetzt. Im Falle der von n-PHOPHOS<sup>[3]</sup> abgeleiteten Rhodium(I)-Komplexe bestimmt die Länge der  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke die katalytische Aktivität, die für *n* = 6 ein Maximum erreicht.

Die kationischen Phosphane des Typs A bzw. C sind in Mehrstufensynthesen nur in befriedigenden Gesamtausbeu-

ten zugänglich. Vor der Quaternisierung des N-Atoms in den als Ausgangsverbindungen eingesetzten Aminoalkyl- bzw. Aminoarylphosphanen muß das P-Atom durch Oxidation<sup>[9]</sup> oder Komplexbildung<sup>[10]</sup> geschützt werden. Reduktion bzw. Dekomplexierung führt schließlich in mäßigen Gesamtausbeuten zu A bzw. C.

Die Aminoalkylierung und P-Alkylierung von Aminoalkylphosphanen  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{PH}_2$  (*n* = 2, 3)<sup>[11]</sup> und kationischen Phosphanen  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2]^+ \text{X}^-$ <sup>[1]</sup> unter kontrollierten Bedingungen eröffnet einen neuen Zugang zu amphiphilen tertiären Phosphanen mit quartären Ammonium-Gruppierungen.

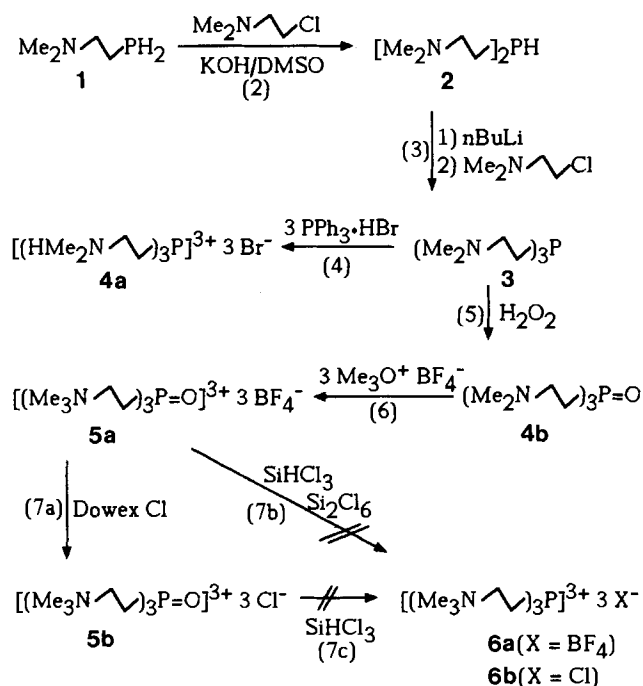


### Aminoalkylierung von $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2$ (**1**)

Das primäre Phosphan **1** ist durch Aminoalkylierung von  $\text{PH}_3$  mit  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$  im superbasischen Medium DMSO/KOH auf einfache Weise und in guten Ausbeuten zugänglich<sup>[1]</sup>. Die Umsetzung von **1** mit  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$  unter den gleichen Bedingungen liefert das sekundäre Phosphan  $[\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2]_2\text{PH}$  (**2**) (Gl. 2, Schema 1) in ca. 50prozentiger Ausbeute. Durch Metallierung von **2** mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung des dabei gebildeten Lithiumorganophosphids mit  $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$  erhält man das tertiäre Phosphan **3** (Gl. 3). Zu **2** und **3** analoge

Verbindungen wurden von Issleib et al.<sup>[11]</sup> durch Aminoalkylierung von  $\text{NaPH}_2$  bzw.  $\text{NaPH}-(\text{CH}_2)_2-\text{PR}_2$  mit  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ) in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Schema 1



Die erschöpfende Protonierung der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppierungen des basischen tertiären Phosphans **3** mit  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{HBr}$ <sup>[12]</sup> liefert das trikationische Derivat **4a** (Gl. 4), das eine ungewöhnlich hohe Löslichkeit in Wasser zeigt (1450 g in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , 20°C). Die Protonierung erfolgt ausschließlich an den  $\text{NMe}_2$ -Gruppierungen, wie der Vergleich der  $\delta\text{P}$ -Werte von **3** (-36.8) und **4a** (-36.9) zeigt, die beide in dem für tertiäre Alkylphosphane typischen Bereich liegen<sup>[13]</sup> (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen 2–13c. Chemische Verschiebung  $\delta\text{P}$  relativ zu 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(\text{PH})$  (in Hz) in Klammern<sup>[a,b]</sup>

2	-82.6 d (192.7)	10a	-28.7
3	-36.8	10b	27.7
4a	-36.9	11a	27.0
4b	54.1	11b	26.7
5a	49.0	12a	-3.1 d (523)
5b	49.2	12b	-1.6 d (525)
8a	-34.2	12c	-2.7 d (515)
8b	-33.5	12d	0.1
9a	36.0	12e	-29.7 t (535)
9b	42.8 <sup>[c]</sup>	13a	-50.9
	22.8 <sup>[d]</sup> (53) <sup>[e]</sup>	13b	-50.7
		13c	-49.7

<sup>[a]</sup> Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  (**4a**, **5b**, **9a**, **9b**, **10b**),  $\text{D}_2\text{O}$  (**4b**, **5a**, **10a**, **12d**),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (**11a**, **11b**), THF (**8a**, **8b**),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**12b**, **12c**),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**13a**, **13b**, **13c**),  $\text{CHCl}_3$  (**12a**, **12e**), Reinsubstanz (**2**, **3**). - <sup>[b]</sup> d = Dublett, t = Triplett. - <sup>[c]</sup> P(A). - <sup>[d]</sup> P(B). - <sup>[e]</sup> J(PP).

Versuche, die trikationischen tertiären Phosphane **6a**, **6b** mit quartären Ammonium-Gruppierungen in einer Schutzgruppensynthese entsprechend Gl. (5)–(7c) ausgehend von **3** darzustellen, scheiterten. Zwar konnte das durch Oxidation von **3** erhaltene Oxid **4b** mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat in das quartäre Ammoniumsalz **5a** überführt werden, seine Reduktion mit  $\text{SiHCl}_3$  bzw.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zum trikationischen Phosphan **6a** ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ) gelang jedoch nicht. Auch **5b**, das durch Austausch des  $\text{BF}_4^-$ -Anions in **5a** gegen  $\text{Cl}^-$  dargestellt wurde (Gl. 7a), konnte nicht zum Phosphan **6b** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) reduziert werden. Das Scheitern der Versuche zur Reduktion von **5a** bzw. **5b** ist offensichtlich auf ihre geringe Löslichkeit in den Reaktionsmedien  $\text{SiHCl}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6/\text{NEt}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , zurückzuführen. Im Gegensatz zu **5a**, das erst in der Hitze in Wasser gut löslich ist, lassen sich von **5b** bereits bei Raumtemperatur konzentrierte wässrige Lösungen (3.2 kg/l Wasser, 20°C) herstellen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 2–13b. Kopplungskonstanten  $^n\text{J}(\text{P,C})$  (in Hz) in Klammern; Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**2**, **3**, **8b**),  $\text{D}_2\text{O}$  (**4a**, **4b**, **5a**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**8a**, **9b**, **12b**, **12c**, **13a**, **13b**)

	$\text{C}_1$ [a]	$\text{C}_2$ [a]	$\text{C}_3$ [a]	$\text{R}[\text{b}]$	$\frac{\text{R}^1}{\text{R}^n}[\text{c}]$
2	19.3 (11.5)	58.8 (12.0)	45.3		
3	26.4 (14.6)	57.2 (19.0)	45.4		
4a	21.5 (15.1)	55.6 (26.5)	43.4		
4b	25.5 (64.7)	51.1	44.1		
5a	25.0 (64.5)	60.9	54.8		
8a	20.7 (20.0)	65.1 (27.9)	52.8		[d]
8b	20.9 (18.6)	61.6 (27.1)	51.3	[e]	[e]
9b	17.1 (45.3)	58.0	53.4		[f]
10a	15.1 (14.0)	65.2 (29.0, 2.7[g])	53.9		[h]
10b	13.9 (45.8)	59.7	54.3		[i]
11a	19.3 (52.2)	57.8 (3.0)	51.8	[j]	[j]
11b	19.6 (52.5)	60.0 (2.2)	54.4		[k]
12b	15.4 (52.3)	57.4	50.9	[l]	[l]
12c	16.2 (52.3)	58.3	51.6	[m]	[m]
13a	23.8 (16.8)	61.5 (26.9)	50.3	[n]	[n]
13b	24.4 (17.1)	62.2 (27.5)	50.9	[o]	[o]

<sup>[a]</sup> Indizierung der C-Atome: C(3) $\text{Me}_2\text{N}$ -C(2)-C(1)-P. - <sup>[b]</sup> N-ständige Reste R: C(x)···C(4)-N( $\text{Me}_2$ )-. - <sup>[c]</sup> P-ständige Reste R', R": P-C(x=1)-C(x=2)···. - <sup>[d]</sup> C4, C5: 26.7 (13.0), 25.7 (12.9), C6: 31.2 (11.0), C7, C8: 29.2, 29.1, C9: 31.8, C10: 22.6, C11: 13.8. - <sup>[e]</sup> C4: 62.9, C5, C10, C18: 23.1, C6: 26.6, C7, C8, C15, C16: 29.6–29.9, C9: 32.2, C11: 14.4, C12, C13: 27.3 (13.5), 26.6 (13.4), C14: 31.8 (11.0), C17: 32.3, C19: 14.3. - <sup>[f]</sup> C4: 17.5 (52.0), C5: 15.4 (45.4), C6: 116.0 (86.9), C7: 134.4 (10.7), C8: 130.5 (13.0), C9: 135.3. - <sup>[g]</sup>  $^1\text{J}(\text{NC})$ . - <sup>[h]</sup> C4: 58.7 (10.7). - <sup>[i]</sup> C4: 53.6 (57.6), C5: 1.2 (47.3). - <sup>[j]</sup> C4: 65.8, C5: 23.3, C6: 26.6, C7, C8: 29.4, C9: 32.2, C10: 23.2, C11: 14.7, C12: 9.1 (54.5). - <sup>[k]</sup> C4: 9.1 (54.7). - <sup>[l]</sup> C4: 64.9, C5: 22.2, C6: 25.4, C7, C8: 28.3, C9: 30.9, C10: 21.8, C11: 13.2, C12: 5.1 (53.1). - <sup>[m]</sup> C4: 65.8, C5: 22.9, C6: 26.2, C7–C12: 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, C13: 31.9, C14: 22.6, C15: 13.9, C16: 5.9 (53.1). - <sup>[n]</sup> C4: 63.0, C5: 22.0, C6: 25.4, C7: 28.4, C8: 28.3, C9: 30.9, C10: 21.9, C11: 13.2, C12: 13.0 (13.3). - <sup>[o]</sup> C4: 63.7, C5: 22.6, C6: 26.0, C7–C12: 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, C13: 31.7, C14: 22.5, C15: 13.7, C16: 13.5 (13.5).

### P-Alkylierung der primären kationischen Phosphane $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2]^+ \text{X}^-$

Die primären kationischen Phosphane  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2]^+ \text{X}^-$  (**7b**, **7d**) reagieren mit langkettigen Olefinen wie 1-Octen in THF (dem im Falle der Umsetzung mit **7b** geringe Mengen an Wasser zugesetzt wurden) in Gegenwart von Radikalinitiatoren wie  $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) unter Addition der C=C-Doppelbindung an die PH-Gruppierungen glatt zu den tertiären Phosphanen **8a** bzw. **8b** (Gl. 8). **8a** und **8b** sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie quellen mit wenig Wasser zu einem Gel, das bei weiterer Verdünnung und Zugabe von Toluol eine stabile Emulsion bildet.

Für die C-Atome der Octylreste in **8a** werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum getrennte Signale gefunden, die sich mit Hilfe von Inkrementberechnungen<sup>[14a]</sup> der chemischen Verschiebung  $\delta\text{C}$  sowie der Größe der Kopplungskonstanten  $^nJ(\text{PC})$  ( $n = 1-3$ ) zuordnen lassen (Tab. 2).

Im Gegensatz zu der langsam verlaufenden Addition von 1-Octen werden aktivierte Doppelbindungssysteme, wie z. B. Acrylsäure und Vinyltriphenylphosphoniumbromid, rasch an **7a** bzw. **7b** addiert<sup>[15]</sup>. Im neutralen bis schwach sauren wässrigen Medium bilden sich die Phosphoniumsalze **9a** bzw. **9b** (Gl. 9). Sie zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das zentrale P-Atom Signale in dem für Phosphoniumsalze typischen Bereich<sup>[14b]</sup> von  $\delta\text{P}$  (**9a**: 36.0; **9b**: 42.8). Infolge der  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Wechselwirkung besitzt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **9b** bei 42.8 ( $-\text{CH}_2-\text{P}^+(\text{CH}_2)_3$ ) Quartett-, das der terminalen P-Atome bei 22.8 ( $-\text{PPh}_3^+$ ) Dublettfeinstruktur.

Mit Paraformaldehyd reagiert **7a** in analoger Weise wie primäre Alkyl- oder Arylphosphane  $\text{RPH}_2$ <sup>[13]</sup>. Es bildet sich das kationische Bishydroxymethylphosphan **10a** (Gl.

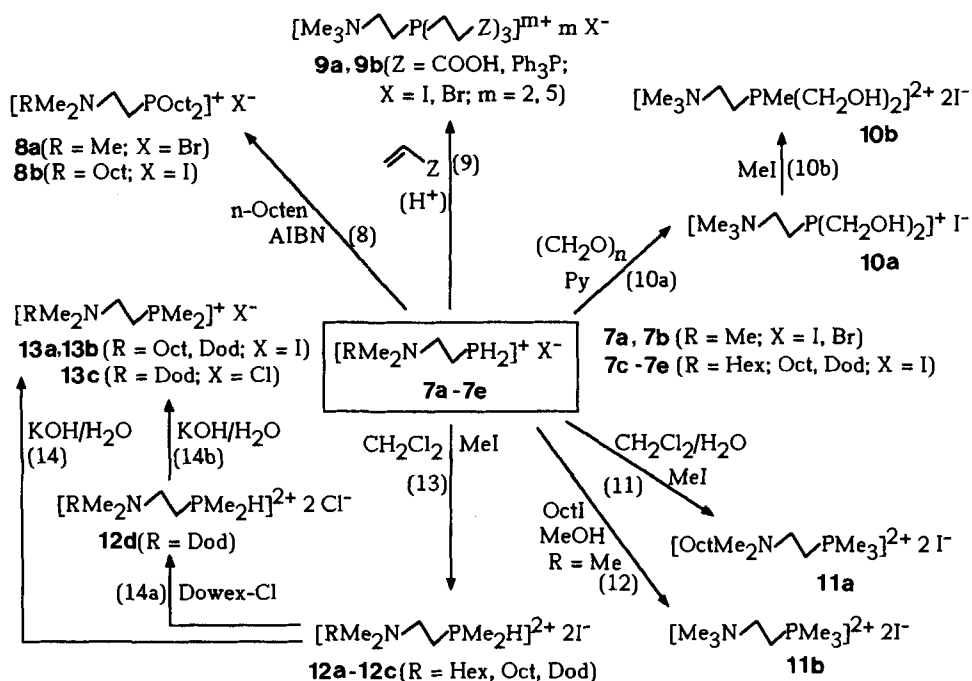
10a), das mit MeI in das Phosphoniumsalz **10b** überführt werden kann (Gl. 10b).

Nach Berichten in der Literatur<sup>[16a]</sup> lassen sich primäre und sekundäre Phosphane  $\text{RPH}_2$  bzw.  $\text{R}_2\text{PH}$  mit Alkylhalogeniden  $\text{R}'\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) alkylieren und durch nachfolgende HX-Abspaltung aus den intermediär gebildeten Phosphoniumsalzen  $\text{RR}'\text{PH}_2^+\text{X}^-$  bzw.  $\text{R}_2\text{R}'\text{PH}^+\text{X}^-$  in die sekundären bzw. tertiären Phosphane  $\text{RR}'\text{PH}$ ,  $\text{R}_2\text{R}'\text{P}$  überführen. Erneute Alkylierung und Dehydrohalogenierung der sekundären Phosphane liefert die tertiären Phosphane  $\text{RR}'_2\text{P}$ . Nach Angaben von Hays gelingt die Synthese tertiärer Phosphane  $\text{RPM}_2$  durch Alkylierung primärer Alkylphosphane  $\text{RPH}_2$  in alkoholischer Lösung mit Methyljodid in einer Eintopfreaktion<sup>[16b]</sup>.

Die Alkylierung der primären kationischen Phosphane  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2]^+ \text{I}^-$  in Methanol oder im Zweiphasensystem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  mit stöchiometrischen Mengen an MeI führt jedoch ausschließlich zu den quartären Phosphoniumsalzen, wie am Beispiel von **7d** gezeigt werden konnte (Gl. 11). Beim Versuch, **7b** durch Alkylierung mit *n*-Octyljodid in das tertiäre Phosphan **8a** zu überführen, erhält man überraschenderweise das Phosphoniumsalz **11b** mit  $\text{PMe}_3^+$ -Gruppierung (Gl. 12). Unter den verschärften Bedingungen (100°C im geschlossenen System) kommt es offensichtlich zur Bildung von MeI aus dem als Lösungsmittel eingesetzten Methanol, Octyljodid und dem bei der P-Alkylierung entstehenden HI.

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reagieren die primären Phosphane **7c**–**7e** mit den langkettigen Alkylresten R am Ammonium-Stickstoff mit überschüssigem MeI dagegen glatt unter Bildung der tertiären Phosphoniumsalze  $[\text{RMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PMe}_2\text{H}]^{2+} 2\text{I}^-$  (**12a**–**12c**, Gl. 13). Die Quaternisierung der P-Atome wird durch die Protonierung der intermediär gebildeten ter-

Schema 2



tiären Phosphane  $RMe_2N-(CH_2)_2-PMe_2$  unterdrückt. Mit KOH lassen sich die  $Me_2HP$ -Gruppen deprotonieren. Man erhält dabei die kationischen tertiären Phosphane **13a**, **13b** in guten Ausbeuten (Gl. 14). Die Alkylierung von **7c** mit MeI verläuft nicht vollständig unter Bildung von **12a**, sondern bleibt z.T. auf der Stufe des Hydroiodids des sekundären Phosphans  $[Me_2(C_6H_{13})N-(CH_2)_2-PH_2Me]^{2+} 2I^-$  (**12e**) stehen.

Während die Verbindungen **8a**, **8b** und **13a**, **13b** in  $CH_2Cl_2$  stabil sind, zersetzen sie sich in polaren Lösungsmitteln (Methanol, Wasser) in unübersichtlicher Weise unter Bildung von Verbindungen mit  $-PR_3^+$ -Gruppierungen wie die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsgemische anzeigt (Signale im Bereich von 30–40<sup>[14b]</sup>). Die durch Cl/I-Austausch und anschließende Deprotonierung aus **12c** erhaltene Cl-Verbindung **13c** ist dagegen in Wasser bzw. Methanol deutlich stabiler. Dies deutet darauf hin, daß die Anionen  $X^-$  ( $Cl^-$ ,  $I^-$ ) an der  $N \rightarrow P$ -Umalkylierung etwa unter intermediärer Bildung der Alkylhalogenide  $R-X$  bzw.  $Me-X$  durch nucleophilen Angriff an den  $\alpha$ -C-Atomen der  $RMe_2N^+$ -Gruppierung beteiligt sind. Das im Vergleich zum  $Cl^-$  stärker nucleophile  $I^-$  sollte dazu eher in der Lage sein.

Die Löslichkeit der kationischen Phosphane des Typs **13** in Wasser nimmt mit wachsender Kettenlänge von R ab (**13a**: 20, **13b**: 2g in 1l Wasser bei 20°C). Ähnlich wie im Falle der quartären Ammoniumhalogenide<sup>[17]</sup> ist die Löslichkeit der Chloride wesentlich größer als die der Iodide (vgl.: **13b**: 2, **13c**: ca. 1800g in 1l Wasser).

Im Gegensatz zu **8a**, **8b** und **13a–13c** ist das kationische Phosphan **10a** in Wasser im neutralen bis schwach sauren Bereich völlig stabil. Das P-Atom in diesem Phosphan ist aufgrund des elektronegativen Substituenten  $-OH$  in  $\alpha$ -Position weniger nucleophil und die Quaternisierung des Phosphors durch die Ammoniumgruppierung  $Me_3N^+$  bleibt aus.

Phosphane des Typs **8** bzw. **13** bilden mit Pd(II)- und Rh(I)-Halogeniden stabile Komplexe, die in polaren Lösungsmitteln ( $CH_3OH$  bzw.  $H_2O$ ) gut löslich und stabil sind. Durch die metallischen Schutzgruppen wird die Quaternisierung des Phosphors blockiert<sup>[18]</sup>.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.<sup>[1]</sup>. Die Phosphane **1**, **7a–7e** wurden nach den von uns beschriebenen Verfahren dargestellt<sup>[1]</sup>.

–*Darstellung von 2*: Zu einer Suspension von 196.4 g (3.5 mol) KOH in 500 ml DMSO wurden 34.7 g (0.33 mol) **1** gegeben. Im Verlauf von 3 h wurde eine Lösung von 47.5 g (0.33 mol) *N,N*-Dimethyl-2-chlorethylamin-Hydrochlorid in 250 ml DMSO zugegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch unter Kühlung in einem Eisbad mit 800 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über KOH getrocknet und anschließend bei Normaldruck

eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde i.Vak. fraktionierend destilliert; Ausb. 30.9 g (53%); Sdp. 46–47°C, 0.15 mbar. –  $C_8H_{21}N_2P$  (176.2): ber. C 54.52, H 12.01, N 15.90; gef. C 54.34, H 11.70, N 15.84.

–*Darstellung von 3*: 54.9 ml einer 1.6 molaren BuLi-Lösung in Hexan wurden innerhalb von 1 h bei  $-78^\circ C$  zu einer Lösung von 15.5 g (87.8 mmol) **2** in 250 ml THF getropft. Nach 30 min Rühren wurde eine Lösung von 9.45 g (87.8 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-chlorethylamin in 100 ml THF im Verlauf von 1 h bei  $-45^\circ C$  zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, der Rückstand in 100 ml Diethylether aufgenommen und die erhaltene Lösung von unlöslichem Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingengt und anschließend fraktionierend destilliert; Ausb. 10.2 g (47%), Sdp. 105–106°C, 0.1 mbar. –  $C_{12}H_{30}N_3P$  (247.4): ber. C 58.27, H 12.22, N 16.99; gef. C 58.47, H 12.20, N 17.06.

–*Darstellung von 4a*: 2.63 g (10.6 mmol) **3** wurden in 20 ml  $CH_2Cl_2$  vorgelegt und mit einer Suspension von 10.9 g (31.8 mmol) Triphenylphosphanhydrobromid in 80 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach 5 min Rühren wurden 50 ml Wasser zugegeben und weitere 5 min gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und viermal mit je 15 ml  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der verbleibende Rückstand aus wenig heißem Wasser umkristallisiert; Ausb. 4.93 g (94%). –  $C_{12}H_{33}Br_3N_3P$  (490.1): ber. C 29.41, H 6.79, N 8.57; gef. C 29.53, H 6.79, N 8.64.

–*Darstellung von 4b*: 2.09 g 30%ige  $H_2O_2$ -Lösung (18.4 mmol) wurden zu einer Lösung von 4.55 g (18.4 mmol) **3** in 30 ml Aceton getropft. Es wurde 1 h gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Acetonitril/Petrolether umkristallisiert; Ausb. 4.7 g (97%). –  $C_{12}H_{30}N_3OP$  (263.4): ber. C 54.73, H 11.48, N 15.96; gef. C 54.03, H 11.54, N 15.34.

–*Darstellung von 5a*: 0.99 g (3.8 mmol) **4b** und 2.81 g (19.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat wurden 1 h in 5 ml Acetonitril gerührt. Anschließend wurden 5 ml Wasser zugegeben und der ausgefallene Feststoff bei  $0^\circ C$  abfiltriert. Es wurde fünfmal mit je 3 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert und i.Vak. getrocknet; Ausb. 1.62 g (75%). –  $C_{15}H_{39}B_3F_{12}N_3OP$  (568.9): ber. C 31.67, H 6.91, N 7.39; gef. C 31.59, H 6.84, N 7.47.

–*Darstellung von 5b*: **5b** wurde durch Ionenaustausch in einer temperierbaren Säule mit dem basischen Anionenaustauscher Dowex  $1 \times 2$  (200–400 mesh, Cl-Form) in Wasser bei  $90^\circ C$  aus **5a** dargestellt. –  $C_{15}H_{39}Cl_3N_3OP$  (414.8): ber. C 43.43, H 9.48, N 10.13; gef. C 43.05, H 9.39, N 9.94.

–*Darstellung von 8a*: Zu einer Lösung von 22.4 g (0.2 mol) 1-Octen in 100 ml THF wurden 4.95 g (24.7 mmol) **7b** und 0.05 g AIBN gegeben. Durch Zugabe von 0.7 ml Wasser wurde ein kleiner Teil von **7b** in Lösung gebracht. Die Reaktionsmischung wurde 18 h am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit wurden weitere 0.05 g AIBN mit Hilfe eines Kühlfingers mit Überlaufschale kontinuierlich zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle flüchtigen Anteile i.Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand bei  $-78^\circ C$  aus  $CH_2Cl_2$ /Methanol (1:1) umkristallisiert; Ausb. 8.8 g (84%). –  $C_{21}H_{47}BrNP$  (424.5): ber. C 59.42, H 11.16, N 3.30; gef. C 58.51, H 11.07, N 3.18.

–*Darstellung von 8b*: 0.54 g (1.6 mmol) **7d**, 0.36 g (3.2 mmol) 1-Octen und 0.03 g AIBN wurden während 15 h in 5 ml THF am Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. ( $20^\circ C$ , 0.1 mbar) verbleibende Rückstand wurde bei  $-78^\circ C$  aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert und i.Vak. getrocknet; Ausb. 0.72 g (81%).

– C<sub>28</sub>H<sub>61</sub>INP (569.6): ber. C 59.03, H 10.79, N 2.46; gef. C 58.12, H 10.96, N 2.44.

– *Darstellung von 9b*: 1.5 g (7.3 mmol) **7b** und 8.2 g (22.1 mmol) Vinyltriphenylphosphoniumbromid wurden 4 d bei 50°C in 25 ml 25%iger HBr-Lösung gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand aus Wasser umkristallisiert; Ausb. 7.8 g (77%). – C<sub>65</sub>H<sub>70</sub>Br<sub>3</sub>NP<sub>4</sub> (1388.6): ber. C 56.22, H 5.08; gef. C 54.33, H 5.05.

– *Darstellung von 10a*: Zu einer Lösung von 12.75 g (51.6 mmol) **7a** in 80 ml Wasser wurden 3.10 g (103.2 mmol) Paraformaldehyd und 10 Tropfen Pyridin gegeben. Nach 3 d Rühren bei 40–45°C wurde von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus MeOH umkristallisiert; Ausb. 9.8 g (62%). – C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>INO<sub>2</sub>P (307.1): ber. C 27.38, H 6.24, N 4.56; gef. C 27.02, H 6.55, N 4.69.

– *Darstellung von 10b*: 1.50 g (10.6 mmol) Methyljodid wurden zu einer Lösung von 2.76 g (9.0 mmol) **10a** in 10 ml Methanol getropft. Nach 12 h Rühren wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 3.90 g (97%). – C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>P (449.0): ber. C 21.40, H 4.94, N 3.12; gef. C 21.65, H 5.00, N 2.81.

– *Darstellung von 11a*: 0.62 g (1.8 mmol) **7d** wurden im System CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (je 5 ml) mit 0.77 g (5.4 mmol) Methyljodid 2 d bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3 ml Wasser gewaschen und auf –78°C abgekühlt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 0.71 g (77%). – C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>I<sub>2</sub>NP (515.2): ber. C 34.97, H 7.04, N 2.72; gef. C 34.43, H 7.05, N 2.95.

– *Darstellung von 11b*: Eine Lösung von 0.15 g (0.75 mmol) **7b** in 5 ml Methanol wurde mit 0.36 g (1.50 mmol) 1-Iodoctan versetzt und das Reaktionsgemisch 4 d unter Rückfluß bei 100°C im geschlossenen System gerührt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisierte **11b** in Form farbloser Kristalle aus, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden; Ausb. 0.20 g (64%). – C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>NP (417.0): ber. C 23.04, H 5.32, N 3.36; gef. C 23.96, H 5.55, N 3.36.

– *Darstellung von 12a–12c*: Die Lösungen der Phosphane **7c** (15.3 g; 48.2 mmol), **7d** (15.0 g; 43.4 mmol) und **7e** (11.7 g; 29.1 mmol) wurden in 200–250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit je 34.2 g (241 mmol) MeI versetzt und im geschlossenen System 4–6 d auf 60–75°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Nach Abziehen des Wassers i. Vak. wurden **12b** und **12c** als honig- bzw. wachsartige Substanzen erhalten. Im Fall der Umsetzung von **7c** mit Methyljodid fiel ein im Reaktionsmedium unlösliches Gemisch von **12a** und [Me<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)N–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–PMe<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2 I<sup>–</sup> (**12e**) aus, das nicht weiter gereinigt werden konnte. **12a** und **12e** wurden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1); Ausb. 19.4 g (89%) **12b**, 14.4 g (89%) **12c**.

**12b**: C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>I<sub>2</sub>NP (501.2): ber. C 33.55, H 6.84, N 2.79; gef. C 33.68, H 6.92, N 2.78.

**12c**: C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>NP (557.3): ber. C 38.79, H 7.60, N 2.51; gef. C 39.17, H 7.91, N 2.50.

– *II/Cl-Austausch an 12c*: Eine Lösung von 12.5 g (22.4 mmol) **12c** in halbkonzentrierter HCl wurde auf eine mit der Cl-Form von Dowex (200–400 mesh) gefüllte Säule (4 × 30 cm) gegeben. Anschließend wurde mit 300 ml schwach HCl-saurem Wasser nachgespült. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile aus dem Eluat i. Vak. (20°C, 0.1 mbar) verblieb **12d** als kristallines farbloses Pulver, das

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde; Ausb. 7.7 g (92%).

– *Darstellung von 13a und 13b*: Die Lösungen von **12b** (18.1 g; 36.1 mmol) und **12c** (13.3 g; 23.9 mmol) im Zweiphasensystem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) und Wasser (200 ml) wurden mit konz. KOH-Lösung bis zum Neutralpunkt titriert. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase viermal mit je 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. **13a** und **13b** verblieben nach Einengen der vereinigten organischen Phasen als zähflüssige Öle; Ausb. 12.9 g (96%) **13a**, 10.0 g (97%) **13b**.

**13a**: C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>INP (373.3): ber. C 45.04, H 8.91, N 3.75; gef. C 45.06, H 8.72, N 4.43.

**13b**: C<sub>18</sub>H<sub>41</sub>INP (429.4): ber. C 50.35, H 9.62, N 3.26; gef. C 50.55, H 9.51, N 3.22.

– *Darstellung von 13c*: 7.5 g (20.0 mmol) **12d** wurden im Zweiphasensystem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (je 90 ml) mit konz. KOH bis zum Neutralpunkt titriert. Nach Sättigen der wäßrigen Phase mit KCl wurde die organische Phase abgetrennt und mit 25 ml gesättigter KCl-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus der organischen Phase verblieb **13c** als viskose Substanz; Ausb. 5.9 g (87%). – C<sub>18</sub>H<sub>41</sub>ClNP (337.9): ber. C 63.97, H 12.23, Cl 10.49, N 4.14; gef. C 60.64, H 12.28, Cl 11.45, N 4.17.

- [1] Wasserlösliche Phosphane, III: D. J. Brauer, J. Fischer, S. Kucken, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, *Zeitschr. Naturforsch.*, im Druck.
- [2] [2a] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1983**, *2*, 1138. – [2b] R. T. Smith, M. C. Baird, *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 197.
- [3] E. Renaud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 403.
- [4] I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 895.
- [5] [5a] L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies, DE 3 431 643 A1, 29. 8. 1984 (Hoechst AG). – [5b] C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 495.
- [6] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99; O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *22*, 1058–1059.
- [7] [7a] I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davies, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 913. – [7b] M. K. Markiewicz, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, 95.
- [8] [8a] R. T. Smith, R. K. Ungar, M. C. Baird, *Transition Met. Chem.* **1982**, *7*, 288. – [8b] E. Renaud, M. C. Baird, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2905.
- [9] [9a] R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 135. – [9b] G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan, B. Waegell, J. P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **1990**, *59*, 1.
- [10] U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1731.
- [11] K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme, I. Meißner, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3612.
- [12] A. Hercouet, M. Le Corre, *Synthesis* **1988**, 157.
- [13] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, Band 1, S. 1 (Herausg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**.
- [14] [14a] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, in *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, S. 93, 100, 530, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**. – [14b] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 3, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.
- [15] S. Kucken, O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] [16a] D. G. Gilheany, C. M. Mitchell in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* (Herausg.: F. R. Hartley), Bd. 1, S. 151, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1990**. – [16b] H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3817.
- [17] Fluka Chemika, *Quats, Crowns and Polyethers*, Edition **1991**, S. 8.
- [18] S. Kucken, W. S. Sheldrick, O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[277/94]