

## Wasserlösliche Phosphane

### II \*. Ein neuer Syntheseweg für wasserlösliche sekundäre und tertiäre Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten – Kristallstruktur von $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Oliver Herd, Antonella Heßler, Klaus P. Langhans und Othmar Stelzer

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal (Deutschland)

William S. Sheldrick

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum (Deutschland)

Norbert Weferling

Hoechst AG, Werk Knapsack, D-50351 Hürth (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Januar 1994)

#### Abstract

Water soluble tertiary phosphanes **2**, **7**, **10–17** with sulfonated aromatic substituents  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$  and  $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$  can be obtained in good yields by nucleophilic aromatic substitution of fluorine in  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$  (**1**) or  $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2$  (**5**) with  $\text{PH}_3$  or primary and secondary phosphanes in the superbasic medium dimethyl sulfoxide (DMSO)/KOH(solid). The first water-soluble secondary phosphane  $\text{HP}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2]_2$  (**6**) having sulfonated aromatic substituents can be obtained if **5** is reacted under similar conditions with  $\text{PH}_3$ . Highly sulfonated phosphanes (**7–9**) with remarkable solubilities in water are formed upon reaction of **6** with  $\text{F-C}_6\text{H}_5$ ,  $^n\text{BuBr}$  or  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br}$ , respectively, in the superbasic medium. The resulting compounds have been identified by their  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra. X-Ray structural analysis of  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  shows  $\text{C}_3$  symmetry for the trianion of **2** with the P–C–P bond angles ( $103.5(2)^\circ$ ) and P–C bond lengths ( $1.843(4) \text{ \AA}$ ) being almost identical to those in  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

#### Zusammenfassung

Wasserlösliche Phosphane **2**, **7**, **10–17** mit sulfonierten aromatischen Resten  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$  und  $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$  lassen sich durch nucleophile Substitution des Fluors in  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$  (**1**) oder  $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2$  (**5**) mit  $\text{PH}_3$ , primären oder sekundären Phosphanen im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid (DMSO)/KOH(fest) in guten Ausbeuten darstellen. Durch Umsetzung von **5** mit  $\text{PH}_3$  in DMSO/KOH gelangt man zu  $\text{HP}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2]_2$  (**6**), dem ersten wasserlöslichen sekundären Phosphan mit sulfonierten aromatischen Substituenten. Die Reaktion von **6** mit  $\text{F-C}_6\text{H}_5$ ,  $^n\text{BuBr}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br}$  führt zu hochsulfonierten Phosphanen (**7–9**) mit ungewöhnlich hoher Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindungen wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  besitzt das Trianion  $[P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_3]^{3-}$   $\text{C}_3$ -Symmetrie. P–C–P-Bindungswinkel ( $103.5(2)^\circ$ ) und P–C Bindungslängen ( $1.843(4) \text{ \AA}$ ) in **2** sind mit denen in  $\text{Ph}_3\text{P}$  nahezu identisch.

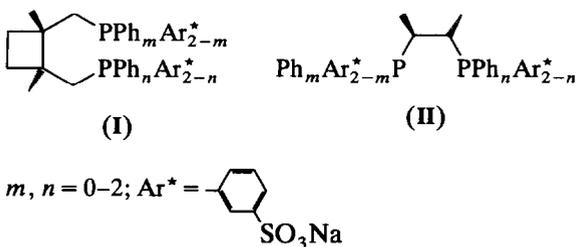
**Key words:** Phosphine; Catalysis; Nuclear magnetic resonance; Water soluble phosphine; Phase transfer; Hydroformylation

Correspondence to: Prof. Dr. O. Stelzer.

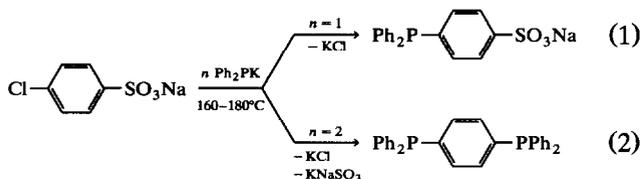
\* I. Mitteilung siehe Lit. [1].

## 1. Einleitung

Wasserlösliche Komplexe ionischer Phosphanliganden haben in den letzten Jahren als Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen im technischen und Laboratoriumsmaßstab zunehmend an Bedeutung gewonnen [2a,2b]. Bei Durchführung der Reaktionen in Zweiphasensystemen organisches Lösungsmittel/Wasser kann der wasserlösliche Katalysator auf einfache Weise durch Extraktion von Substrat und Produkt abgetrennt werden. Als Katalysatoren für Hydroformylierungs- [2,3] und Hydrierungsreaktionen [4–6] in Zweiphasensystemen werden bevorzugt  $Rh^I$ -Komplexe der sulfonierten Derivate des Triphenylphosphans, z.B.  $P(m-C_6H_4-SO_3Na)_3$  (TPPTS) [2,7a], eingesetzt. Die Synthese des TPPTS [2b,7a] und des seit längerer Zeit bekannten  $Ph_2P-m-C_6H_4SO_3Na$  (TPMS) [7b] gelingt durch Direktsulfonierung von  $Ph_3P$  mit Oleum. In analoger Weise lassen sich wasserlösliche zweizählige chirale Phosphane wie CYCLOBUTANDIOP (I) oder CHIRAPHOS (II) darstellen [8]. Dieses Verfahren ist jedoch nur wenig selektiv und liefert Produkte unterschiedlichen Sulfonierungsgrads sowie Phosphanoxide und Phosphansulfide. Die Isolierung einheitlicher Produkte aus den Reaktionsgemischen erfordert aufwendige Trennoperationen [9].

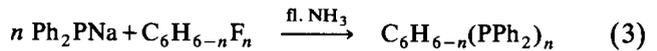


Als synthetische Alternative bot sich die nucleophile Substitution des Halogens in sulfoniertem Chlorbenzol durch Alkalimetallorganophosphide an (Gl. (1)). Diese Reaktion ist jedoch, wie die Umsetzung des Na-Salzes der 4-Chlorbenzolsulfonsäure mit  $Ph_2PK$  bei 160–180°C zeigte, von der nucleophilen Verdrängung der Sulfonsäuregruppierung begleitet [10] (Gl. (2)).



Die Fluoratome der elektronenarmen Fluoraromaten und -heteroaromaten  $C_6H_{6-n}F_n$  bzw. 2,6- $C_5H_3F_2N$  lassen sich dagegen bereits unter sehr milden

Bedingungen durch die stark nucleophilen Phosphid-anionen in  $MPR_2$  ( $M = Na, K; R = Ph$ ) vollständig substituieren (Gl. (3)). Dabei erhält man die tertiären aromatischen Phosphane  $C_6H_{6-n}(PR_2)_n$  bzw. 2,6- $C_5H_3N(PR_2)_n$  in guten Ausbeuten [11].

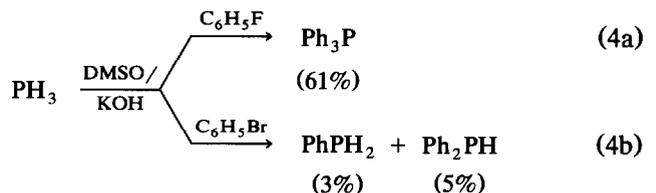


Es war daher zu erwarten, daß auch die sulfonierten Derivate der Fluoraromaten, wie z.B. 4-F- $C_6H_4-SO_3K$  oder F- $C_6H_3-2,4-(SO_3K)_2$ , nucleophilen Substitutionsreaktionen dieses Typs zugänglich waren.

In Fortführung eigener Arbeiten [12–14] sollten dabei jedoch anstelle der Alkalimetallphosphide  $PH_3$ , primäre oder sekundäre Phosphane im Zweiphasensystem oder im superbasischen Medium eingesetzt werden. Zunächst war an einfachen Fluoraromaten, wie z.B. Fluorbenzol, zu untersuchen, inwieweit dieses Verfahren zur Arylierung von Phosphan  $PH_3$  geeignet war.

## 2. Arylierung von $PH_3$ durch nucleophile Substitutionsreaktionen an Fluoraromaten im superbasischen Medium DMSO/KOH

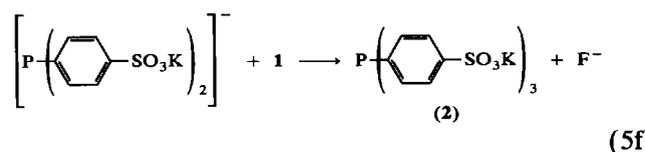
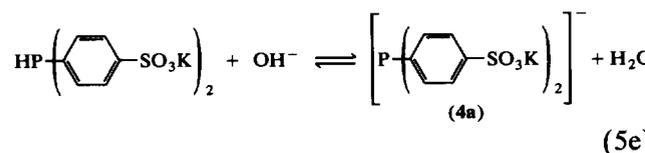
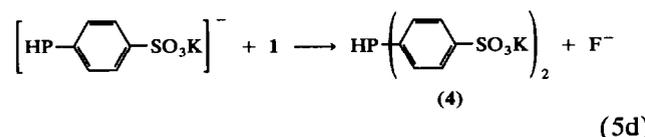
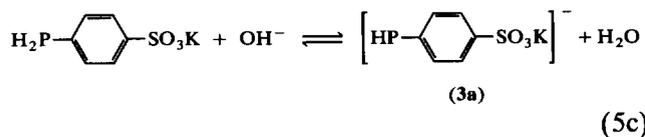
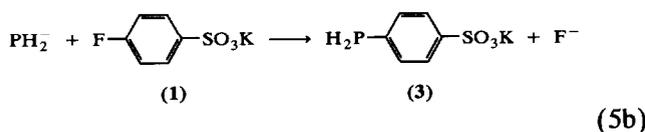
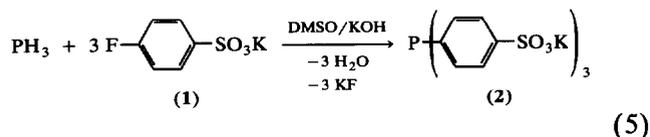
Fluorbenzol reagiert mit  $PH_3$  im superbasischen Medium DMSO/KOH unter Bildung von Triphenylphosphan in über 60%iger Ausbeute (Gl. (4a)). Wird Brombenzol anstelle des Fluorbenzols eingesetzt, so erhält man nur geringe Mengen  $PhPH_2$  (3%) und  $Ph_2PH$  (5%) [15] (Gl. (4b)). Mit Chlorbenzol bleibt die Reaktion aus.



Bei nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen ist das Fluoridion eine bessere Abgangsgruppe als Chlorid und Bromid [16]. Sulfonsäuregruppierungen in 2- und 4-Position des Fluorbenzols erleichtern die nucleophile Verdrängung des Fluors durch die Phosphid-anionen. Die nucleophile Phosphinierung sollte daher in diesen Derivaten unter milden Bedingungen und in selektiver Weise, ohne gleichzeitige Ablösung der Sulfonsäuregruppierungen, ablaufen.

Phosphan,  $PH_3$ , reagiert mit dem Kaliumsalz der *p*-Fluorbenzolsulfonsäure 1 [17a] im superbasischen Medium DMSO/KOH glatt unter Bildung des Tri-

kalium-tris-*p*-sulfonatophenylphosphans **2** in ca. 60 prozentiger Ausbeute. Kaliumhydroxid wurde in pulverisierter Form mit einem Wassergehalt von ca. 15% eingesetzt (Gl. (5)).



Die Arylierung von  $\text{PH}_3$  wird von der nucleophilen Substitution des Fluors in **1** durch das  $\text{PH}_2^-$ -Ion eingeleitet (Gl. (5b)), das sich durch Deprotonierung von  $\text{PH}_3$  durch die im aprotisch dipolaren Lösungsmittel starke Base  $\text{OH}^-$  bildet [18] (Gl. (5a)).

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer bei 20°C gesättigten Lösung von  $\text{PH}_3$  in DMSO zeigt ein Quartett bei  $\delta\text{P} = -233 \text{ ppm}$  [ $^1J(\text{PH}) = 220 \text{ Hz}$ ] (Abb. 1(a)), das auf Zugabe von festem KOH zu einem stark verbreiterten Singulett kollabiert (Halbwertsbreite 76 Hz) (Abb. 1(c)). Seine chemische Verschiebung ( $\delta\text{P} = -231.5 \text{ ppm}$ ) unterscheidet sich nur wenig von der des  $\text{KPH}_2$  ( $\delta\text{P} = -231.4 \text{ ppm}$ ) [19a], das durch Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit Kaliumhydrid in DMSO dargestellt wurde (Abb. 1(d)).

Die Koaleszenz der  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungsfeinstruktur des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals der Lösung von  $\text{PH}_3$  im System  $\text{DMSO}/\text{KOH}_{(s)}$  ist auf einen im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden Protonenaustausch entsprechend Gl. (5a) zurückzuführen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der Lösung von  $\text{PH}_3$  im superbasischen Medium wird auf Zusatz von Wasser stark verbreitert (Halbwertsbreite 160 Hz) und geringfügig nach höherem Feld ( $\delta\text{P} = -232 \text{ ppm}$ ) verschoben (Abb. 1(b)).

Die nucleophile Substitution des Fluoratoms in **1** liefert zunächst das primäre Phosphan **3** (Gl. (5b)), das durch eine Folge von Deprotonierungs- (Gl. (5c), (5e)) und Substitutionsreaktionen (Gl. (5d), (5f)) unter intermediärer Bildung des sekundären Phosphans **4** in das Trikalium-trisulfonatophenylphosphan **2** überführt wird. Die PH-Acidität nimmt, ähnlich wie bei den entsprechenden Phenylderivaten innerhalb der Reihe von  $\text{PH}_3$  über **3** nach **4** zu ( $\text{p}K_a$ -Werte:  $\text{PH}_3$  27 [19b];  $\text{PhPH}_2$  24.5;  $\text{Ph}_2\text{PH}$  21.7 [19c]). Dies begünstigt die Bildung des tertiären Phosphans **2** bei der Arylierung von  $\text{PH}_3$  mit **1** unter den in Gl. (5) angegebenen Bedingungen. Mit fortschreitender Umsetzung nimmt dabei jedoch die Konzentration an Wasser im Reaktionsmedium zu. Dies führt, wie in einem getrennten Experiment gezeigt werden konnte, über die Verschiebung des Deprotonierungsgleichgewichts (5a) zur

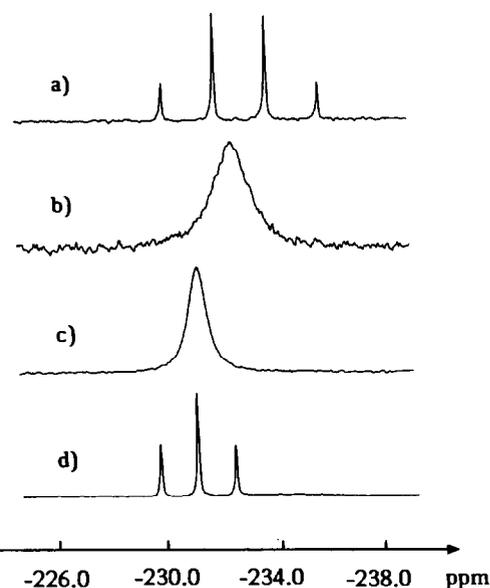


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. (a)  $\text{PH}_3$  in DMSO (20°C). (b) Lösung von  $\text{PH}_3$  in DMSO/KOH nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$ . (c) Lösung von  $\text{PH}_3$  in DMSO/KOH-Pulver. (d) Lösung von  $\text{KPH}_2$  in DMSO (20°C).

Abnahme der  $\text{PH}_2^-$ -Konzentration unter Abgabe von  $\text{PH}_3$ . Dabei entfärbt sich die ursprünglich intensiv gelbe Lösung. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ermittelte Gesamtkonzentration an Phosphor einer mit  $\text{PH}_3$  gesättigten 1 m Lösung von festem KOH (kommerziell erhältliches KOH-Pulver enthält 15% Wasser) in DMSO nimmt bei Zugabe von drei Äquivalenten Wasser unter  $\text{PH}_3$ -Abgabe bis auf den Wert der Sättigungskonzentration von  $\text{PH}_3$  in wasserhaltigem DMSO ab (ca. 0.1 mol/l bei 20°C) (Abb. 2). Wird NaOH anstelle von KOH eingesetzt, so ist die maximal erreichbare Gesamtkonzentration an Phosphor ( $\text{PH}_3$  und  $\text{PH}_2^-$ ) in einer mit  $\text{PH}_3$  gesättigten DMSO-Lösung deutlich niedriger. Bei Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel mit der im Vergleich zum DMSO geringeren Polarität ( $\epsilon$ ) und Donorstärke (DN) (DMSO:  $\epsilon = 45.0$ , DN = 29.8 [20a]; DME:  $\epsilon = 7.2$ , DN = 20) ist die maximal erreichbare Gesamtkonzentration an Phosphor deutlich niedriger, da hier die Basizität des  $\text{OH}^-$ -Ions durch die Stabilisierung des Kontaktionenpaars  $\{\text{K}^+ \cdots \text{OH}^-\}$  niedriger ist [20a].

Aus thermodynamischen Daten läßt sich nach Jolly [21a] für die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierung einer schwachen Säure HA durch festes KOH ( $\text{KOH}_{(s)}$ ) bzw. NaOH ( $\text{NaOH}_{(s)}$ ) entsprechend Gl. (6) ein Wert von  $10^{31-pK_a}$  bzw.  $10^{23-pK_a}$  abschätzen; dabei ist  $K_a$  die Dissoziationskonstante der Säure HA im Aquosystem. Danach ist plausibel, daß die Gesamtkonzentration an Phosphor bei Verwendung von festem KOH zur Deprotonierung der schwachen Säure  $\text{PH}_3$  wesentlich größer ist als beim Einsatz von NaOH. Auch im Falle der N-Arylierung

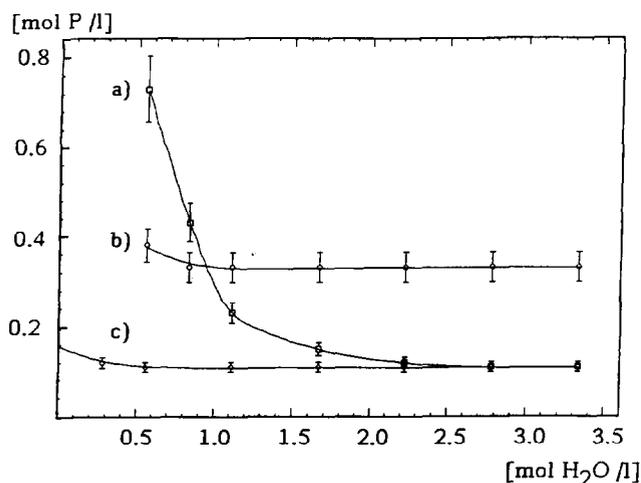
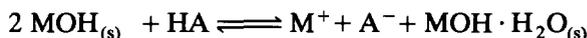


Abb. 2. Gesamt-P-Konzentration [mol P/l] in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration an  $\text{H}_2\text{O}$  [mol/l] bei 20°C. (a) DMSO/KOH. (b) DME/KOH. (c) DMSO/NaOH.

TABELLE 1.  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR-Daten der Phosphane 2–4, 6–17, TPPTS und TPPMS. Chemische Verschiebung  $\delta\text{P}$  rel. zu 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern), Kopplungskonstanten in Hz (in Klammern)

2	-8.9	11	-10.8
2a	31.4	11a	40.1
3	-148.3	12	-19.4
4	-43.2 (228)	13	-8.1
6	-46.5 (245)	14	-24.0
6a	1.6 (620.4)	15	-8.4
6b	19.4	16	-7.3
7	-13.2	17	-13.0
8	-23.9	TPPTS	-5.76 [7a]
9	-16.0		-5.5 [9b]
10	-7.9	TPPMS	-5.9 [7c]

von Benzamid im Zweiphasensystem Toluol/ $\text{KOH}_{(s)}$  erwies sich festes KOH als wesentlich stärkere Base als  $\text{NaOH}_{(s)}$  [21b].



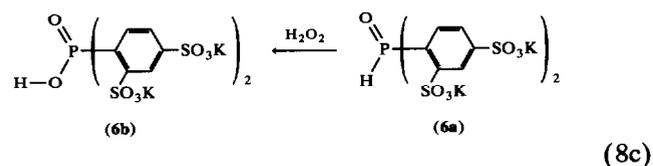
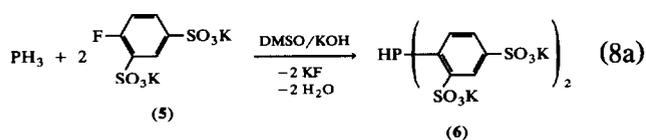
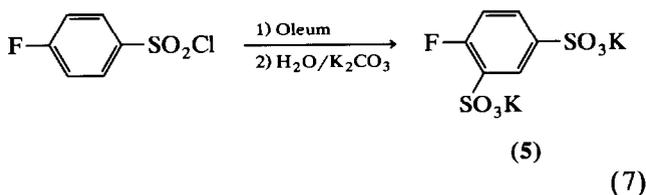
M = K, Na

(6)

Wird bei der Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit 1 überschüssiges Kaliumhydroxid eingesetzt (molares Verhältnis 1:  $\text{KOH}_{(s)}$  etwa 1:5), so zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben dem Signal von 2 ( $\delta\text{P} = -8.9$  ppm, Tab. 1) ein Dublett bei  $-43.2$  ppm [ $^1J(\text{PH}) = 228$  Hz], das bei  $^1\text{H}$ -Entkopplung zu einem Singulett kollabiert. Wir ordnen dieses Signal, dessen  $\delta\text{P}$ -Wert dem von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  ( $\delta\text{P} = -41.1$  ppm,  $^1J(\text{PH}) = 214$  Hz) [15a] vergleichbar ist, dem sekundären Phosphan 4 zu. Bei weiterer Steigerung des  $\text{KOH}$ -Überschusses (molares Verhältnis 1:  $\text{KOH}$  ca. 1:7) tritt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben den Resonanzen von 2 und 4 ein zusätzliches, stark verbreitertes Signal bei  $-148.3$  auf, das dem primären Phosphan 3 zugeordnet wird (vgl.  $\text{PhPH}_2$ :  $\delta\text{P} = -122$ ) [15] (Tab. 1). Versuche, die in Wasser hervorragend löslichen Phosphane 2, 3 und 4 durch Umkristallisation voneinander zu trennen, waren erfolglos.

Setzt man bei den Arylierungsreaktionen von  $\text{PH}_3$  nach Gl. (5) anstelle von 1 das Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat 5 [17a,b] ein, so bildet sich 6, das erste wasserlösliche sekundäre Phosphan mit sulfonierten aromatischen Resten, in selektiver Weise (Gl. (8a)). Das Fluorbenzoldisulfonat 5 läßt sich durch Sulfonierung von *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid mit Oleum und anschließende Neutralisation mit Kaliumcarbonat in guten Ausbeuten darstellen (Gl. (7)). Der Trimethylsilylester der Fluorbenzol-2,4-disulfonsäure wurde von Johannsen und Sartori [17a] durch elektrophile Sulfonierung von Fluorbenzol mit  $\text{SO}_3$  und

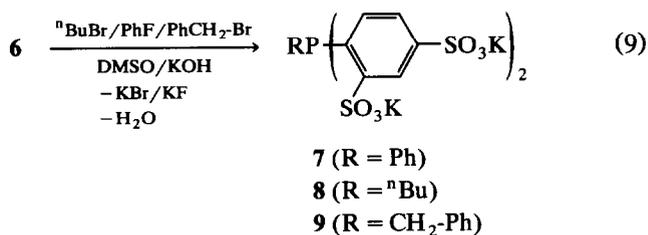
anschließende Umsetzung der dabei gebildeten Sulfonsäure mit Trimethylchlorosilan erhalten. Nach den Ergebnissen von Cerfontain *et al.* führt auch die Sulfonierung von *p*-Fluorbenzolsulfonsäure mit 98.1 prozentiger  $H_2SO_4$  bei 150–170°C ausschließlich zur Fluorbenzol-2,4-disulfonsäure [17b].



Das sekundäre Phosphan **6** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett [ $\delta\text{P} = -46.5$  ppm,  $^1\text{J}(\text{PH}) = 245$  Hz], dessen chemische Verschiebung der von **4** [ $\delta\text{P} = -43.2$  ppm,  $^1\text{J}(\text{PH}) = 228$  Hz] und  $\text{Ph}_2\text{PH}$  [ $\delta\text{P} = -41.1$  ppm,  $^1\text{J}(\text{PH}) = 214$  Hz] [15] vergleichbar ist (Tab. 1). In  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung unterliegt **6** einem langsamen H/D-Austausch unter Bildung von  $\text{DP}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,4\text{-(SO}_3\text{K)}_2]_2$  [ $\delta\text{P} = -44.6$  ppm;  $^1\text{J}(\text{PD}) = 38.1$  Hz].

**6** wird in neutraler wässriger Lösung von Luftsauerstoff nur sehr langsam oxidiert. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  läßt es sich glatt in die Phosphinsäure **6b** ( $\delta\text{P} = 19.4$  ppm; vgl.  $\text{Ph}_2\text{P(O)OH}$ ;  $\delta\text{P} = 16.9$  ppm [15b]) überführen (Gl. (8b), (8c)). Als Zwischenprodukt bildet sich dabei das Phosphanoxid **6a**, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde ( $\delta\text{P} = 1.6$  ppm;  $^1\text{J}(\text{PH}) = 620.4$  Hz; vgl.  $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ :  $\delta\text{P} = 22.9$  ppm;  $^1\text{J}(\text{PH}) = 490$  Hz [15c]).

Durch weitere Arylierung von **6** mit Fluorbenzol im superbasischen Medium erhält man das tetrasulfonierte Triphenylphosphan **7**, das sich durch eine ungewöhnlich hohe Wasserlöslichkeit (1.3 kg/l Wasser) auszeichnet. Die Alkylierung von **6** mit *n*-Butylbromid bzw. Benzylbromid entsprechend Gl. (9) liefert **8** bzw. **9**, sulfonierte tertiäre Phosphane mit Alkylseitenketten.



### 3. Kristall- und Molekülstruktur von **2**

Über die Struktur freier wasserlöslicher Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten existieren bislang keine Berichte in der Literatur. Casalnuovo und Calabrese [22] beschrieben als erste einen  $\text{Pd}^0$ -Komplex ( $\text{Pd}[\text{Ph}_2\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})]_3$ ) des monosulfonierten Triphenylphosphans. Obwohl mittlerweile die Koordinationschemie des TPPTS gut untersucht wurde [9b,c], gelang es erst kürzlich, eine Komplexverbindung  $\{[\text{Na-Kryptofix-221}]_3[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3)_3]\}$  dieses Liganden durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren [23].

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit KCl-haltigem *p*- $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$ , das durch Hydrolyse von *p*- $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  mit  $\text{KOH}$  dargestellt wurde, fällt das tertiäre Phosphan in Form wohl ausgeprägter Kristalle der Zusammensetzung  $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (Raumgruppe  $Fd\bar{3}$ ) an [1].

Die Einheitszelle enthält 32 Formeleinheiten. Die ersten Koordinationssphären der Kaliumionen sind durch acht Sauerstoff- und neun Cl-Atome besetzt. Das Anion von **2** besitzt kristallographische  $C_3$ -Symmetrie (Abb. 3). Die P–C-Bindungen [1.843(4) Å] in **2**

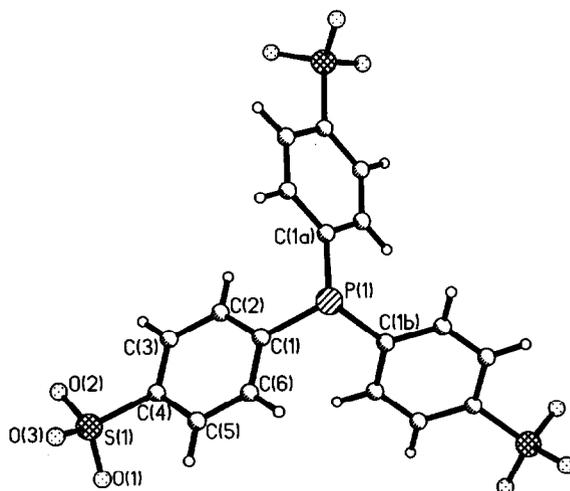


Abb. 3. Struktur des Anions von **2**.

TABELLE 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions  $(C_6H_4-p-SO_3^-)_3$  in  $2 \cdot KCl \cdot 0.5H_2O$ 

P(1)–C(1)	1.843(4)	C(1)–P(1)–C(1a)	103.5(2)
C(4)–S(1)	1.776(4)	P(1)–C(1)–C(2)	124.6(3)
S(1)–O(1)	1.413(4)	P(1)–C(1)–C(6)	116.3(3)
S(1)–O(2)	1.406(4)	O(1)–S(1)–O(2)	113.5(3)
S(1)–O(3)	1.440(5)	O(1)–S(1)–O(3)	109.1(3)
		O(2)–S(1)–O(3)	110.8(3)

$KCl \cdot 0.5H_2O$  sind nur wenig länger als die in  $Ph_3P$  (Mittelwert: 1.828(3) [24] bzw. 1.831(2) Å [25]). Für die C–P–C-Valenzwinkel in **2** (103.5(2)°) und  $Ph_3P$  (Mittelwert 103.0(8) [24] bzw. 102.8(9)° [25]) werden nahezu identische Werte gefunden (Tab. 2).

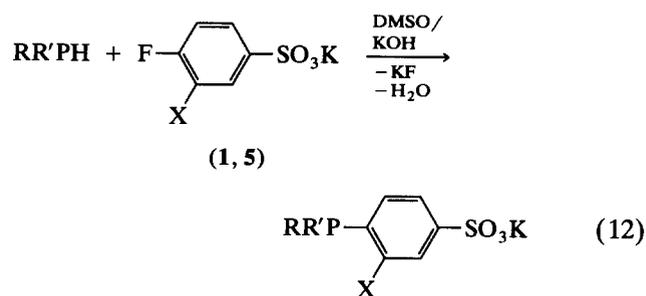
Die aromatischen Reste sind im gleichen chiralen Sinn gegeneinander verdreht. Der Winkel  $\omega$  zwischen der Ebene, die von den drei *ipso*-C-Atomen [C(1), C(1a), C(1b)] aufgespannt wird, und der Ebene der aromatischen Ringsysteme beträgt 65.7°. In festem  $Ph_3P$  sind die Ph-Ringe dagegen so angeordnet, daß das Gesamtmolekül keine Symmetrie besitzt ( $\omega_1 = 67.8$ ,  $\omega_2 = 36.5$ ,  $\omega_3 = 64.8^\circ$ ) [24]. Die Konformationsanalyse des isolierten  $Ph_3P$ -Moleküls mit  $C_3$ -Symmetrie liefert für  $\omega$  die Werte 59.3, 57.3 und 58.1°. Ausgehend von den Röntgenstrukturdaten [25] erhält man für  $\omega_1$  bis  $\omega_3$  70.5, 41.0 und 61.0° [26].

Die repulsive Wechselwirkung der endständigen H-Atome an C(2), C(2a), C(2b) der benachbarten aromatischen Ringsysteme führt zur Aufweitung der Winkel P–C(1)–C(2) [bzw. P–C(1a,b)–C(2a,b)] (124.6(3)°) im Vergleich zu P–C(1)–C(6) [bzw. P–C(1a,b)–C(6a,b)] (116.3(3)°). Die  $C_6H_4-SO_3^-$ -Ringe werden in Richtung auf das freie Elektronenpaar gekippt.

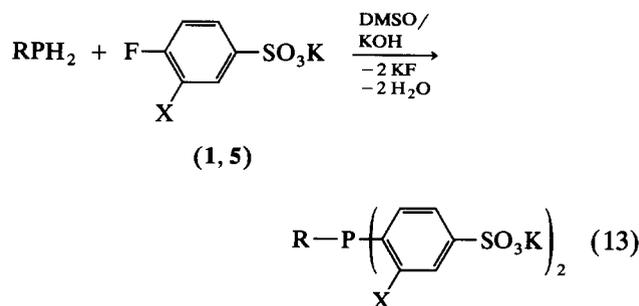
#### 4. Arylierung primärer und sekundärer Phosphane im superbasischen Medium mit den Fluorbenzolsulfonaten **1** bzw. **5**

In analoger Weise wie  $PH_3$  lassen sich auch primäre und sekundäre Phosphane nach dem von uns entwickelten Verfahren mit den Fluorbenzolsulfonaten **1** bzw. **5** arylieren und in wasserlösliche Derivate (**7**, **10–17**) überführen (Gl. (12), (13)).

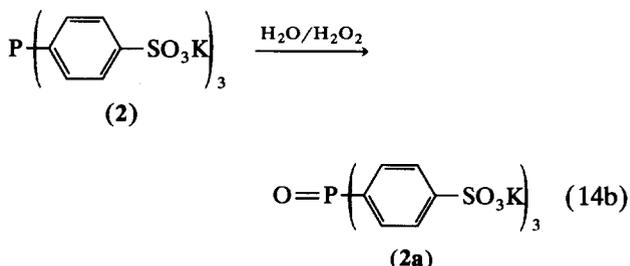
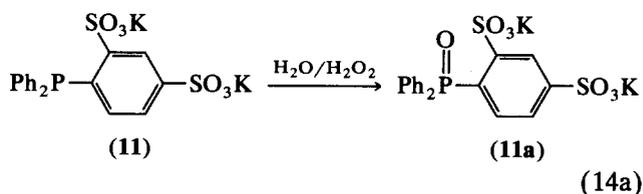
Auf diese Weise gelingt es auch, tertiäre Phosphane mit heterozyklischen oder sperrigen Substituenten (**12–17**) ausgehend von den entsprechenden Phosphanen  $R(2,4,6-^iPr_3C_6H_2)PH$  ( $R = Me, Ph$ ), (2-Pyridyl) $PH_2$  [27] und (3-Pyridyl) $_2PH$  [28] in guten bis befriedigenden Ausbeuten darzustellen.



- (10:  $R = R' = Ph, X = H$ ;  
 11:  $R = R' = Ph; X = SO_3K$ ;  
 12:  $R = R' = 3\text{-Py}, X = H$ ;  
 13:  $R = \text{TIPP}, R' = Ph; X = H$ ;  
 14:  $R = \text{TIPP}, R' = Me; X = H$ )



- (15:  $R = Ph, X = H$ ;  
 7:  $R = Ph, X = SO_3K$ ;  
 16:  $R = 2\text{-Py}, X = H$ ;  
 17:  $R = 2\text{-Py}, X = SO_3K$ )



Die Phosphane **2**, **6–17** zeigen in wässriger Lösung das Verhalten von 1:1- (**10**, **13**, **14**), 2:1- (**11**, **15**, **16**), 3:1- (**2**) bzw. 4:1-Elektrolyten (**6–9**, **17**). Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigender Zahl der  $SO_3K$ -Gruppen pro Molekül von 85 g (**11**) bis auf 1.3 kg/l Wasser (**7**) zu. **7** ist unseres Wissens derzeit das Phosphan mit der größten Löslichkeit in Wasser und übertrifft darin das bei der großtechnisch durchgeführ-

ten Hydroformylierung von Propen nach dem Rhône-Poulenc-Ruhrchemie-Verfahren eingesetzte TPPTS (1.2 kg/l) [2].

Die tertiären Phosphane **2**, **7–17** sind stabil gegenüber Luftsauerstoff. Mit 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt Oxidation unter Bildung der Phosphanoxide, wie am Beispiel von **2** und **11** gezeigt werden konnte (Gl. (14a), (14b)).

## 5. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **1**, **2**, **5–18**

Die Einführung einer SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe bei Bildung von **1** aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F hat eine Tieffeldverschiebung des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signals von C4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F/**1**: 124.1/139.5 ppm) um ca. 15 ppm zur Folge, während die δC-Werte der übrigen C-Atome nur wenig beeinflusst werden

TABELLE 3. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2**, **5–12** und **15–17**. Chemische Verschiebung δC rel. zu TMS, Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J(PC) bzw. <sup>n</sup>J(FC) in Hz (in Klammern); Lösungsmittel D<sub>2</sub>O

	C1 <sup>a</sup>	C2	C3	C4	C5	C6	C7 <sup>b,c</sup>	C8	C9	C10	C11
<b>1</b>	164.9 (248.7)	116.8 (22.6)	128.9 (9.3)	139.5 (3.4)	128.9 (9.3)	116.8 (22.6)					
<b>1a</b>	161.4 (249.1)	132.5 (14.7)	131.1	127.3 (3.7)	136.7 (8.8)	119.5 (22.0)					
<b>2</b>	140.1 (11.0)	135.1 (19.8)	126.9 (7.1)	144.5	126.9 (7.1)	135.1 <sup>d</sup> (19.8)					
<b>5</b>	160.4 (255.2)	130.6 (17.6)	131.6 (9.8)	139.2 (1.2)	126.5 (1.9)	118.1 <sup>d</sup> (23.3)					
<b>6</b>	137.8 (23.0)	147.4 (19.2)	138.7 (1.3)	144.0	128.7	125.0 <sup>d</sup> (2.5)					
<b>6b</b>	137.5 (139.2)	148.0 (8.0)	137.7 (11.0)	148.0 (3.0)	129.9 (12.5)	128.2 (10.2)					
<b>7</b>	139.7 (26.9)	148.4 (25.5)	137.7	144.4	128.5	125.6 (3.8)	137.5 (9.3)	134.6 (21.4)	129.8 (7.5)	130.2	
<b>8</b>	141.1 (31.0)	148.2 (24.5)	135.6	143.8	128.4	125.7 (3.6)	29.1 (16.1)	27.0 (12.8)	24.5 (13.4)	13.9	
<b>9</b>	139.8 (31.1)	148.5 (25.2)	136.1	144.4	128.7 <sup>e</sup>	125.8 (3.8)	139.1 <sup>e</sup> (10.3)	130.3 <sup>e</sup> (8.6)	127.3 <sup>e</sup> (2.4)	127.3 <sup>e</sup>	34.2 <sup>f</sup> (15.8)
<b>10</b>	142.0 (12.0)	134.5 (19.2)	126.9 (6.7)	145.8	126.9 (6.7)	134.5 (19.2)	137.3 (8.8)	134.9 (20.0)	130.0 (7.2)	130.6	
<b>11</b>	139.5 (25.7)	148.9 (25.9)	137.6	144.5	128.4	125.3 (4.3)	137.0 (9.3)	134.4 (20.0)	129.7 (6.9)	130.0	
<b>11a</b>	130.8 (110.4)	149.2 (6.8)	137.8 (13.3)	148.0 (2.7)	128.1 (8.4)	127.6 (12.6)	132.4 (111.0)	132.8 (10.2)	129.7 (12.8)	133.5 (2.6)	
<b>12</b>	139.0 (9.8)	134.6 (19.8)	126.7 (7.2)	144.5	126.7 (7.2)	134.6 (19.8)	132.4 (13.1)	153.7 (27.8)	150.4 (4.2)	125.5 (4.2)	143.3 (14.3)
<b>15</b>	141.0 (10.9)	134.7 (19.3)	126.5 (7.0)	144.0	126.5 (7.0)	134.7 (19.3)	135.4 (7.6)	134.9 (20.1)	129.9 (7.6)	130.7	
<b>16</b>	139.4 (10.7)	135.3 (19.9)	126.7 (7.4)	144.4	126.7 (7.4)	135.3 (19.9)	161.1 (5.0)	150.8 (12.1)	124.9	138.6 (3.0)	129.9 (16.1)
<b>17</b>	138.1 (26.0)	148.9 (25.9)	137.7	144.9	128.9	125.8 (4.1)	162.9 (6.2)	150.6 (13.9)	124.9	138.5 (1.9)	130.7 (13.0)

<sup>a</sup> Indizierung der C-Atome C1–C6: **1**, **2**, **10**, **12–16**: C1 (*ipso*, P), C2/6 (*o*), C3/5 (*m*), C4 (*p*, SO<sub>3</sub>K), C5 (*m*), C6 (*o*). <sup>b</sup> Indizierung der C-Atome der Ph-Reste: C7 (*ipso*), C8 (*o*), C9 (*m*), C10 (*p*). <sup>c</sup> Indizierung der C-Atome in den 2-Py-, 3-Py- und <sup>n</sup>Bu-Resten: C7 (*ipso*), C8 (*o*, 3-Py; *m*, 2-Py), C9 (*p*), C10 (*m*), C11 (*o*); <sup>n</sup>Bu: C7–C10 (CH<sub>3</sub>). <sup>d</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett): **2**: 140.1 ppm, m [C1, <sup>2</sup>J(PC) = 11.0 Hz]; 135.1 ppm, ddd [C2, <sup>2</sup>J(PC) = 19.8, <sup>1</sup>J(CH) = 163.7, <sup>3</sup>J(CH) = 7.1 Hz]; 126.7 ppm, dt [C3, <sup>2</sup>J(PC) = 7.1, <sup>1</sup>J(CH) = 165.7, <sup>3</sup>J(CH) = 6.1 Hz]; 144.5 ppm, t [C4, <sup>3</sup>J(CH) = 8.0 Hz]; **5**: 161.2 ppm, dm [C1, <sup>1</sup>J(CF) = 255.2, <sup>3</sup>J(CH) = 9.1, 10.9, <sup>2</sup>J(CH) = 4.6 Hz]; 130.6 ppm, qt [C2, <sup>2</sup>J(CF) = 16.3, <sup>3</sup>J(CH) = 4.9, <sup>2</sup>J(CH) = <sup>4</sup>J(CH) ≈ 1.7 Hz]; 131.6 ppm, ddd [C3, <sup>3</sup>J(CF) = 9.8, <sup>1</sup>J(CH) = 168.1, <sup>3</sup>J(CH) = 7.2 Hz]; 139.2 ppm, qt, [C4, <sup>3</sup>J(CH) = 8.5, <sup>2</sup>J(CH) = 3.7, 1.1, <sup>4</sup>J(CF) = 1.2 Hz]; 126.5 ppm, dm [C5, <sup>3</sup>J(CF) = 1.9, <sup>1</sup>J(CH) = 170.3, <sup>3</sup>J(CH) = 6.7, <sup>2</sup>J(CH) = 0.9 Hz]; 118.8 ppm, ddt [C6, <sup>1</sup>J(CH) = 169.0, <sup>2</sup>J(CH) = 1, <sup>4</sup>J(CH) = 1, <sup>2</sup>J(CF) = 23.2 Hz]; **6**: 137.8 ppm, dm [C1, <sup>1</sup>J(PC) = 23.0, <sup>3</sup>J(CH) = 8.5, 6.5, <sup>2</sup>J(CH) = 1.5 Hz]; 147.4 ppm, dd [C2, <sup>2</sup>J(PC) = 19.2, <sup>3</sup>J(CH) = 8.2 Hz]; 138.7 ppm, dd [C3, <sup>1</sup>J(CH) = 166.2, <sup>3</sup>J(PC) = 1.3 Hz]; 144.0 ppm, d [C4, <sup>3</sup>J(CH) = 8.5 Hz]; 128.7, ddd [C5, <sup>1</sup>J(CH) = 166.6, <sup>3</sup>J(CH) = 6.1, <sup>2</sup>J(CH) = 2.1 Hz]; 125.0 ppm, ddd [C6, <sup>2</sup>J(PC) = 2.5, <sup>1</sup>J(CH) = 168.6, <sup>2</sup>J(CH) = 5.5 Hz]. <sup>e</sup> Zuordnung unsicher. <sup>f</sup> –CH<sub>2</sub>-Ph-Rest.

( $C_6H_5F/1$ :  $\delta C1 = 163.3/164.9$ ;  $\delta C(2/6) = 115.5/116.8$ ;  $\delta C(3/5) = 130.1/128.9$  ppm) [30a] (Tab. 3). Die Kopplungskonstanten  ${}^nJ(CF)$  ( $n = 1-4$ ) in **1** und  $C_6H_5F$  unterscheiden sich nur wenig. Die zusätzliche  $SO_3^-$ -Gruppierung in **5** befindet sich in *o*-Position zum F, wie die Tieffeldverschiebung des  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signals von C2 beim Gang von **1** ( $\delta C2 = 116.8$  ppm) nach **5** ( $\delta C2 = 130.6$  ppm) und der Vergleich mit den  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von *o*-F- $C_6H_4-SO_3K$  (**1a**) ( $\delta C2 = 132.5$  ppm,  ${}^2J(CF) = 14.7$  Hz) [17c,d] zeigen. Die Größe der  ${}^{19}F-{}^{13}C$ -Dublettaufspaltung des Signals von C2 in **5** ( ${}^2J(CF) = 17.6$  Hz) und **1a** ( ${}^2J(CF) = 14.7$  Hz) liegt in dem für  ${}^2J(CF)$  in mono- und disubstituierten aromatischen Systemen typischen Bereich ( $C_6H_5F$ : 21.0; **1**: 22.6 Hz). Die  $\delta C$ -Werte der Atome C1, C3 und C6 von **5** sind denen von **1** und **1a** gut vergleichbar, während das  ${}^{13}C$ -NMR-Signal des *p*-ständigen C-Atoms (C4) von **1a** im Vergleich zu **1** und **5** nach höherem Feld verschoben ist. Seine chemische Verschiebung  $\delta C$  entspricht der von C4 im Fluorbenzol ( $\delta C = 124.1$  ppm,  ${}^4J(CF) = 3.2$  Hz) [30a]. Die Zuordnung der  ${}^{13}C$ -NMR-Signale von **1**, **1a** und **5** wird durch die  ${}^1H-{}^{13}C$ -Kopplungsfeinstruktur  ${}^nJ(CH)$  ( $n = 1-3$ ) in den  ${}^{13}C$ -NMR-Spektren gestützt (Tab. 3, Abb. 4). Die  ${}^{13}C$ -NMR-Linienmuster für C1–C6 lassen sich

mit den aus den  ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren zu entnehmenden Kopplungskonstanten  ${}^nJ(CF)$  ( $n = 1-4$ ) sowie unter der Annahme  ${}^4J(CH) \approx 0$  und  ${}^2J(C(m)H) < {}^3J(C(m)H)$  ( $m = 1-6$ ) [30a] näherungsweise simulieren.

Während **1** im 400 MHz- ${}^1H$ -NMR-Spektrum das Linienmuster eines AA'BB'X-Spinsystems [31a] zeigt (A, A' =  $H_a$  (*ortho*); B, B' =  $H_b$  (*meta*); X = F) werden für **5** drei Signalgruppen bei  $\delta H = 7.38$ , 7.97 und 8.17 ppm beobachtet. Aus der Analyse des  ${}^1H$ - bzw.  ${}^1H\{^{19}F\}$ -NMR-Spektrums (Spinsysteme ABCX bzw. ABC [31a]; A =  $H_a$ ; B =  $H_b$ ; C =  $H_c$ ; X =  ${}^{19}F$ ) ergeben sich die Werte für die Kopplungskonstanten  ${}^nJ(HH)$  und  ${}^nJ(FH)$  ( $n = 3, 4$ ) (Abb. 5). Das  ${}^1H$ -NMR-Signal mit der größten  ${}^1H-{}^{19}F$ -Dublettaufspaltung [ ${}^3J(H_aF) = 9.9$  Hz] wird dem *o*-ständigen H-Atom  $H_a$  ( $\delta H = 7.38$  ppm) zugeordnet. Das Achtlinienmuster bei 7.97 ppm im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum entspricht dem zu  $H_a$  benachbarten H-Atom  $H_b$  [ ${}^3J(H_aH_b) = 8.6$ ,  ${}^4J(H_bH_c) = 2.3$ ,  ${}^4J(H_bF) = 4.6$  Hz]. Bei  ${}^{19}F$ -Entkopplung kollabiert es zu einem Dublett von Dubletts [ ${}^3J(H_aH_b)$ ,  ${}^4J(H_bH_c)$ ]. Für  $H_c$ , das im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts erscheint [ ${}^4J(H_bH_c) = 2.3$ ,  ${}^4J(H_cF) = 6.6$  Hz], wird im  ${}^1H\{^{19}F\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett [ ${}^4J(H_bH_c) = 2.3$  Hz] beobachtet.

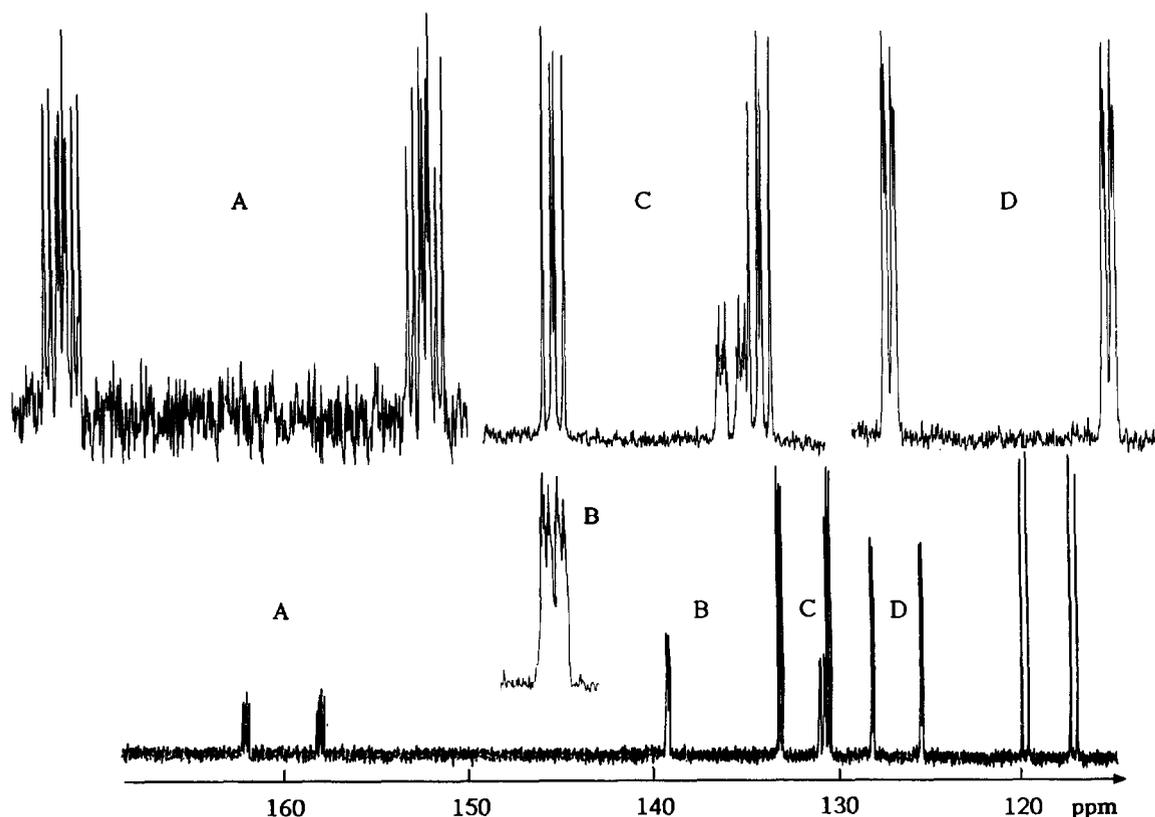


Abb. 4. 62.9 MHz- ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum von **5** (Lösungsmittel  $D_2O$ ).

Die chemische Verschiebung  $\delta P$  der vom  $PPh_3$  abgeleiteten Phosphanliganden **2**, **7**, **10**, **11** und **15** liegt in einem engen Bereich ( $-7.9$  bis  $-13.2$  ppm) und ist vom Sulfonierungsgrad (1–4) nahezu unabhängig (Tab. 1). Auch die Position des Sulfonatrestes  $SO_3M$  hat keinen signifikanten Einfluß auf den Wert von  $\delta P$ , wie der Vergleich der Daten von **2** ( $-8.9$  ppm) und TPPTS ( $-5.76$ ,  $-5.3$  ppm) [7a,9b] mit *m*-ständiger  $SO_3Na$ -Gruppe zeigt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta P$  von **6** und  $Ph_2PH$  ( $\delta P = -43.5$  ppm;  $^1J(PH) = 237.6$  Hz [15]) unterscheiden sich nur wenig. Dies trifft in analoger Weise auch für die Salze der Phosphinsäuren  $Ph_2P(O)O^- M^+$  ( $M = K, Na$ ) ( $\delta P = 16.9$  ppm) [32] und **6b** ( $\delta P = 19.4$  ppm) bzw. die Phosphanoxide  $Ph_3P(O)$  ( $\delta P = 27$  ppm) [33a],  $O = P(p-C_6H_4-SO_3K)_3$  (**2a**;  $\delta P = 31.4$  ppm),  $O = P(m-C_6H_4-SO_3Na)_3$  ( $\delta P = 33.4$  ppm) [7c],  $Ph_2P(O)-C_6H_3-2,4-(SO_3K)_2$  (**11a**;  $\delta P = 40.1$  ppm) und  $Ph_2P(O)-m-C_6H_4SO_3Na$  ( $\delta P = 33.9$  ppm) [7c] zu.

Die mono- bzw. disulfonierten Phenylreste in den Phosphanliganden **2** bzw. **6** zeigen vier bzw. sechs  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signale, deren Zuordnung durch die Analyse der  $^1H-^{13}C$ -Kopplungsfeinstruktur in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren (Abb. 6) und durch Vergleich ihrer  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten mit denen von  $Ph_3P$  [30b] und **1** bzw. **5** abgesichert wurde. Die  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signale von C4 bzw. C2 und C4 in **2** bzw. **6** sind infolge des *-I*-Effekts der  $SO_3$ -Gruppierungen im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des  $Ph_3P$  um 10–15 ppm nach niedrigem Feld verschoben. Entsprechende Be-

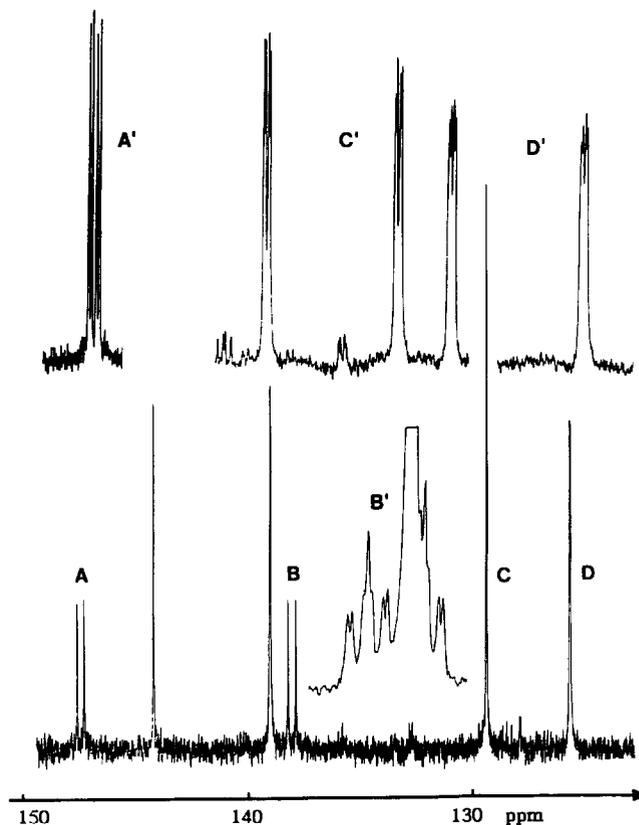


Abb. 6. 62.9 MHz- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (A', B', C', D') von **6** (Lösungsmittel  $D_2O$ ).

funde liegen für das  $P(m-C_6H_4-SO_3Na)_3$  vor [ $\delta C(SO_3Na) = 145.65$  ppm;  $^3J(PC) = 6.0$  Hz] [7a,c]. Während die Signale von C4 im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** und **6** keine  $^{31}P-^{13}C$ -Kopplungsfeinstruktur aufweisen, zeigen die Resonanzen von C2 Dublettaufspaltung [ $^2J(PC) = 19.8$  bzw.  $19.2$  Hz]. Beim Gang von **6** zur Phosphinsäure **6b** nimmt  $^1J(PC)$  für C1 von 23.0 auf 139.2 Hz zu. Die übrigen PC-Kopplungskonstanten in **6b** sind wie in analogen Derivaten des fünfwertigen Phosphors [30a,33b] entsprechend  $^3J(PC) > ^2J(PC) > ^4J(PC)$  abgestuft.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **2** (Spinsystem  $AA'BB'X$  [31]; A, A' =  $H_a$ ; B, B' =  $H_b$ ; X =  $^{31}P$ ) beobachtet man ein Triplett ( $H_a$ ) und ein Dublett von Dubletts ( $H_b$ ) höherer Ordnung. Die Analyse des Spektrums liefert Werte für die  $^1H-^1H$ - und  $^1H-^{31}P$ -Kopplungskonstanten [ $^3J(H_aH_b) = 8.4$ ;  $^4J(H_aH_a') = 1.8$ ;  $^4J(H_bH_b') = 1.7$ ;  $^5J(H_aH_b) \approx 0.1$ ;  $^3J(PH_a) = 8.0$ ;  $^4J(PH_b) = 1.3$  Hz], die den von Taddei *et al.* [31b] für eine Serie von Triphenylphosphanderivaten  $P(C_6H_4-p-X)_3$  (X = D, Cl, Br, OMe, Me, NMe<sub>2</sub>) gefundenen Daten entsprechen.

In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **6** das Linienmuster des ABC-Teils eines ABCX-Spinsystems (A =

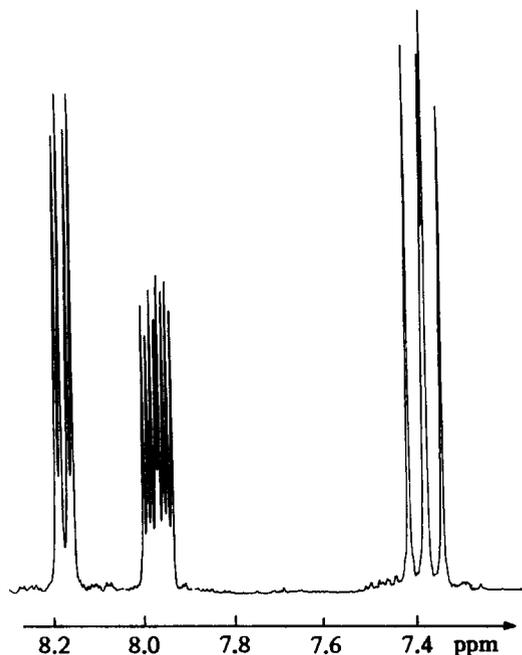


Abb. 5. 250 MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum von **5** (Lösungsmittel  $D_2O$ ).

$H_a$ ,  $\delta H_a = 7.36$  ppm, dd;  $B = H_b$ ,  $\delta H_b = 7.71$  ppm, dd;  $C = H_c$ ,  $\delta H_c = 8.26$  ppm, t;  $X = {}^{31}\text{P}$ ; Indizierung der H-Atome wie in 5). Die Analyse des  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums liefert für die Kopplungskonstanten  ${}^3J(H_aH_b)$ ,  ${}^4J(H_bH_c)$ ,  ${}^3J(H_aP)$  und  ${}^4J(H_cP)$  die Werte 8.0, 1.8, 3.9 und 2.3 Hz. Für die PH-Gruppierung wird ein Dublett bei 5.71 ppm [ ${}^1J(\text{PH}) = 239.0$  Hz] beobachtet.

Die Zuordnung der  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von 10, 12, 15 und 16 bzw. 7, 8, 11 und 17 zu den C-Atomen der mono- bzw. disulfonierten aromatischen Reste gelingt durch Vergleich mit den  $\delta\text{C}$ -Werten der C-Atome in den Muttersubstanzen 2 bzw. 6 und den Oxidationsprodukten 6b und 11a. Entsprechendes gilt für die Signale der übrigen C-Atome in 8–12 und 15–17. Hierzu dienen  $\text{Ph}_3\text{P}$  [30b],  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$  [33b], 2-PyPH<sub>2</sub> [27] und 3-Py<sub>2</sub>PH [28] als Vergleichssubstanzen.

## 6. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit. [13]. Die Phosphane  $\text{Ph}_2\text{PH}$  [15],  $\text{PhPH}_2$  [15], 3-Py<sub>2</sub>PH [28], 2-PyPH<sub>2</sub> [27], 2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(R)PH (R = Me, Ph) [29] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Zur Ermittlung der Gesamtkonzentration an P in den  $\text{PH}_3/\text{OH}^-$ -Deprotonierungsgleichgewichten entsprechend Gl. (5a) wurden 100 ml DMSO bzw. DME vorgelegt, mit 6.6 g 85%igem KOH-Pulver (0.1 mol) bzw. 4.0 g NaOH (0.1 mol) versetzt und die Lösungen mit  $\text{PH}_3$  bei 1.1 bar gesättigt. Die Gesamtkonzentration an Phosphor in diesen Lösungen (und nach Zugabe steigender Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch durch Integration gegen einen externen Standard (1.0 M Lösung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  in DMSO bzw. DME) ermittelt.

### 6.1. Darstellung von 1

93.3 ml (96.1 g, 1.0 mol) Fluorbenzol wurden im Verlauf von 1 h unter intensivem Rühren in 200 ml (349.5 g, 3.0 mol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch auf 300 g Eis gegossen und die wäßrige Lösung anschließend mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C, 1.0 mbar) wurde der verbleibende Rückstand (*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl) i. Vak. destilliert (Kp. 86–88°C, 0.1 mbar). Ausbeute: 175.0 g (90%); Schmelzp. 35–38°C.

Zur Darstellung von reinem 1 wurden 100 g (0.51 mol) des *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl mit 250 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und die Reaktionslösung mit 350 ml Wasser versetzt. Nach 2 h Erhitzen am Rückfluß wurden alle flüchtigen Anteile abgezogen. Dabei blieb

*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H als farblose Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 84 g (94%).

84.6 g (0.48 mol) *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H wurden in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und portionsweise mit 33.2 g (0.24 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt, der dabei ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Dabei fiel 1 in Form farbloser Kristalle an. Ausb. 88.0 g (86%).

Gef.: C, 32.45; H, 1.65. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FKO<sub>3</sub>S (214.3) ber.: C, 33.6; H, 1.88%.  ${}^1\text{H}$ -NMR:  $\delta H_a = 7.68$ ;  $\delta H_b = 7.1$  ppm;  ${}^3J(H_aF) = 8.9$ ;  ${}^3J(H_aH_b) = 8.7$ ;  ${}^4J(H_aH_a) = 0$ ;  ${}^4J(H_bF) = 5.7$ ;  ${}^4J(H_bH_b) = 3.0$  Hz;  ${}^{19}\text{F}$ -NMR (CCl<sub>3</sub>F): –121 ppm.

### 6.2. Darstellung von 5

29.2 g (0.15 mol) *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl wurden in 25 ml 17%igem Oleum gelöst und 5 h auf 200°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 ml Eis gegossen und anschließend mit 20 g (0.14 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt. Das dabei ausgefallene Reaktionsprodukt wurde aus 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Ausbeute: 48.0 g (87%). Das in 5 gebundene Wasser wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA) quantitativ ermittelt. Die DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Peaks bei 220 und 355°C. Die TGA-Kurve einer bei 100°C i. Vak. getrockneten Probe zeigt eine Gewichtsabnahme von 8–9% (theoretisch zu erwarten: 9.7%).

Gef.: C, 19.31; H, 1.71. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>FK<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (368.4) ber.: C, 19.56; H, 1.91%.  ${}^{19}\text{F}$ -NMR (CCl<sub>3</sub>F): –119 ppm.

### 6.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Arylierung von $\text{PH}_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (X = F, Br), *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>K, *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl und *F*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>

Die Suspension von KOH-Pulver in DMSO wurde bei Raumtemp. mit  $\text{PH}_3$  gesättigt und anschließend mit den in Tab. 4 angegebenen Mengen der Halogenverbindungen im Verlauf von 0.5–2 h versetzt. Bei konstantem geringem  $\text{PH}_3$ -Überdruck (0.1 bar) wurde 15 h bei 20–100°C gerührt. Die intensiv gelben bis orangeroten Reaktionsgemische der Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  mit  $\text{PH}_3$  wurden mit entgastem Wasser versetzt. Nach Extrahieren mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. aus den Extrakten erhielt man die Rohprodukte ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ,  $\text{PhPH}_2$ ), die zur weiteren Reinigung fraktionierend destilliert bzw. umkristallisiert wurden. Zur Isolierung von 2 und 6 wurden die Reaktionsgemische mit Isopropanol (200 bzw. 60 ml) versetzt, der dabei ausgefallene Feststoff abfiltriert und mehrmals mit je 50 ml Methanol gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Wasser fielen 2 und 6 als Hydrate der Zusammensetzung 2 · 2H<sub>2</sub>O bzw. 6 · 2H<sub>2</sub>O in Form farbloser Kristalle an.

2: Gef.: C, 33.26; H, 2.50. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>K<sub>3</sub>O<sub>9</sub>PS<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (652.8) ber.: C, 33.12; H, 2.47%.

TABELLE 4. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten von 2, 6–17

	g (mmol) Phosphan	DMSO ml	g (mmol) R-X	g (mmol) KOH	Ausb. g (%)
Ph <sub>3</sub> P	PH <sub>3</sub>	100	9.6 (100) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	26.4 (400)	5.3 (61)
PhPH <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	500	78.5 (500) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	132 (2000)	1.4 (3)
Ph <sub>2</sub> PH					2.3 (5)
2	PH <sub>3</sub>	100	21.4 (100) 1	19.8 (300)	14.0 (64)
2 <sup>a</sup>	PH <sub>3</sub>	100	21.4 (100) 1 <sup>b</sup>	26.4 (400)	12.4 (53)
6	PH <sub>3</sub>		22.1 (60) 5	12.0 (182)	8.1 (39)
7	2.8 (25) PhPH <sub>2</sub>	50	18.4 (50) 5	3.5 (53)	12.0 (60)
7	3.0 (4.3) 6	30	0.4 (4.3) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	0.3 (4.5)	1.5 (45)
8	6.0 (8.6) 6	40	1.2 (8.6) <sup>n</sup> BuBr	0.6 (9.1)	2.6 (38)
9	1.0 (1.5) 6	30	0.26 (1.5) Ph-CH <sub>2</sub> Br	0.11 (1.7)	0.55 (45)
10	9.3 (50) Ph <sub>2</sub> PH	40	10.7 (50) 1	3.5 (53)	12 (60)
11	4.7 (25) Ph <sub>2</sub> PH	50	9.2 (25) 5	1.75 (26.5)	7.7 (58)
12	2.3 (12.2) (3-Py) <sub>2</sub> PH	40	2.6 (12.2) 1	1.65 (25)	2.6 (53)
13	6.2 (20) Ar*(Ph)PH <sup>c</sup>	50	4.3 (20) 1	1.4 (21.2)	6.1 (58)
14	6.3 (25) Ar*(Me)PH <sup>c</sup>	50	5.4 (25) 1	1.75 (26.5)	4.6 (40)
15	5.5 (50) PhPH <sub>2</sub>	50	21.4 (100) 1	7.0 (106)	14.4 (54)
16	5.0 (45) (2-Py)PH <sub>2</sub>	80	19.3 (90) 1	6.5 (98.5)	12.5 (56)
17	0.84 (7.5) (2-Py)PH <sub>2</sub>	60	4.9 (15) 5	1.2 (18.2)	2.0 (35)

<sup>a</sup> 2 · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O. <sup>b</sup> KCl-haltig; dargestellt durch Umsetzung von 19.5 g (0.1 mol) *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl mit wässriger KOH (50 ml, 2 *n*).  
<sup>c</sup> Ar\* = 2,4,6-<sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

6: Gef.: C, 21.14; H, 1.67; P, 3.95. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>K<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PS<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (694.8) ber.: C, 20.74; H, 1.60; P, 4.46%.

#### 6.4. Darstellung von 7–9

Die in Tab. 4 angegebenen Mengen des sekundären Phosphans 6 wurden in DMSO gelöst und mit KOH versetzt. Nach 1 h Rühren wurden Fluorbenzol bzw. 1-Brombutan bzw. Benzylbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60°C gerührt. Nach Zugabe von 30 bzw. 40 ml Isopropanol fielen die Phosphane 7–9 als farblose Niederschläge aus dem Reaktionsgemisch aus, die mit 30 ml Methanol gewaschen und anschließend aus Wasser umkristallisiert wurden. 7–9 fielen dabei als Hydrate an. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 4.

7: Gef.: C, 26.98; H, 2.37; P, 3.84. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>K<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PS<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (807.0) ber.: C, 26.79; H, 2.37; P, 3.84%.

8: Gef.: C, 24.74; H, 2.94. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>K<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PS<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (786.9) ber.: C, 24.42; H, 2.95%.

9: Gef.: C, 26.63; H, 2.58. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>K<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PS<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (821.0) ber.: C, 27.80; H, 2.58%.

#### 6.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Arylierung primärer und sekundärer Phosphane mit 1 und 5

Die in Tab. 4 angegebenen Mengen an PhPH<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>PH, 2,4,6-<sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(R)PH (R = Me, Ph), 2-PyPH<sub>2</sub> und 3-Py<sub>2</sub>PH wurden in DMSO gelöst und mit der entsprechenden Menge an KOH-Pulver umgesetzt. Nach 1 h Rühren wurden 1 bzw. 5 zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 50–60°C erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Dabei erhielt man die Phosphane als farblose Pulver. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 4.

10: Gef.: C, 54.31; H, 3.91. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>KO<sub>3</sub>PS · H<sub>2</sub>O (398.5) ber.: C, 54.26; H, 4.05%.

11: Gef.: C, 40.89; H, 3.58. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>K<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (534.6) ber.: C, 40.44; H, 3.21%.

12: Gef.: C, 50.13; H, 3.35. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS · H<sub>2</sub>O (400.4) ber.: C, 47.99; H, 3.52%.

13: Gef.: C, 61.46; H, 6.49. C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>KO<sub>3</sub>PS · H<sub>2</sub>O (524.7) ber.: C, 61.81; H, 6.53%.

14: Gef.: C, 57.00; H, 6.99. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>KO<sub>3</sub>PS · H<sub>2</sub>O (462.6) ber.: C, 57.12; H, 6.97%.

15: Gef.: C, 40.04; H, 3.50. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>K<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (534.6) ber.: C, 40.44; H, 3.21%.

16: Gef.: C, 40.94; H, 2.74. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>K<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>PS<sub>2</sub> (499.6) ber.: C, 40.87; H, 2.42%.

17: Gef.: C, 26.72; H, 2.11. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>K<sub>4</sub>NO<sub>12</sub>PS<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (772.9) ber.: C, 26.42; H, 1.96%.

#### 6.6. Oxidation von 2, 6 bzw. 11 mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Lösungen von 0.65 (1.0 mmol) 2, 0.56 g (0.8 mmol) 6 bzw. 0.4 g (0.8 mmol) 11 in 10 ml H<sub>2</sub>O wurden mit jeweils 0.5 g (4.4 mmol) 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und bei 20°C 12 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 2a, 6b und 11a als farblose hygroskopische Pulver. Ausbeuten: 0.58 g (92%) 2a, 0.4 g (66%) 6b, 0.43 g (98%) 11a.

2a: Gef.: C, 34.02; H, 2.05. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>K<sub>3</sub>O<sub>10</sub>PS<sub>3</sub> (632.7) ber.: C, 34.17; H, 1.91%.

6b: Gef.: C, 17.96; H, 1.80. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>K<sub>4</sub>O<sub>14</sub>PS<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (762.9) ber.: C, 18.89; H, 1.98%.

11a: Gef.: C, 39.46; H, 3.07. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>K<sub>2</sub>O<sub>7</sub>PS<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (550.6) ber.: C, 39.26; H, 3.11%.

#### 6.7. Kristallstrukturanalyse von 2 · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O

Die experimentellen Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2 · KCl · 0.5 H<sub>2</sub>O sind in Tab. 5 zusammen-

TABELLE 5. Kristallographische Daten von  $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClK}_4\text{O}_{9,5}\text{PS}_3$
Molmasse	700.3
Kristallgröße [mm]	$0.60 \times 0.58 \times 0.62$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}$ , kubisch
Gitterkonstanten $a$ [Å]	27.948(5)
Formeleinheiten $Z$	32
Dichte $d_{\text{ber}}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.702
Temperatur [K]	296
$F(000)$	11264
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	10.7
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Strahlung	Mo-K $\alpha$
Monochromator	Graphit
Gerät	Siemens P4
Scan	$\bar{\omega}$
$2\theta$ -Meßbereich [°]	3.0–50.0
$\bar{\omega}$ -Scanbreite [°]	1.50
Scangeschwindigkeit [° min <sup>-1</sup> ]	2.0–15.0
Reflexe, gemessen	2782
Reflexe, unabhängig	1650
Reflexe, beobachtet	1332 [ $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$ ]
Parameter, verfeinert	111
$R$ [%]	5.43
$R_w$ [%]	5.06
$\Delta\delta_{\text{max}}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	+0.78/–0.63

mengefaßt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Gewichtung erfolgte nach  $w^{-1} = \sigma^2(F) + pF^2$  ( $p = 0.00001$ ). Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen (Reitermodell, C–H = 0.95 Å) angenommen. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [34].

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- Teil I: O. Herd, K.P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling und W.S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1097.
- (a) M. Barton und J.D. Atwood, *J. Coord. Chem.*, 24 (1991) 43; P. Kalck, *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 967; (b) E.G. Kuntz, *Fr. Pat. 2314190* (20. 6. 1975), Rhône-Poulenc; *Chem. Tech.*, (1987) 570.
- W.A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner und H. Riepl, *DE 3921295* (3. 1. 1991).
- T. Okano, Y. Moriyama, H. Konishi und J. Kiji, *Chem. Lett.*, (1986) 1463.
- W.A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner und H. Riepl, *DE 3840600* (7. 6. 1990), Hoechst AG.
- Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth und B. Heil, *Organometallics*, 8 (1989) 542.
- (a) C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont und J.F. Valdor, *Synth. Commun.*, 21 (1991) 495; (b) S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies und A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1958) 276; (c) C. Larpent und H. Patin, *Tetrahedron*, 44 (1988) 6107.
- L. Lecomte und D. Sinou, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 53 (1990) 239.
- (a) L. Bexten, B. Cornils und D. Kupies, *DE 3431643 A1* (13. 3. 1986), Ruhrchemie AG; (b) W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, W. Konkol und H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 85; (c) W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann und W. Konkol, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 408.
- H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 2009.
- H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *Polyhedron*, 7 (1988) 1875; H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und A.S. Muir, *Polyhedron*, 9 (1990) 1757.
- O. Stelzer, K.P. Langhans, J. Svava und N. Weferling, *EP 0307717* (31. 8. 1988); *EP 0307702* (29. 8. 1988); *US 5,003,108* (26. 3. 1991), Hoechst AG.
- O. Stelzer, K.P. Langhans, J. Svava und N. Weferling, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 203; K.P. Langhans, O. Stelzer und N. Weferling, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 995.
- O. Stelzer, K.P. Langhans und N. Weferling (Hoechst AG), *DE 4141299 A1* (14. 12. 1991).
- (a) L. Maier, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 1, Wiley Interscience, New York, 1972, S. 4; (b) A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch., Teil B*, 23 (1968) 1529; (c) D.G. Gorenstein und D.O. Shak, in D.G. Gorenstein (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR-Principles and Applications*, Academic Press, Orlando, 1984, S. 550.
- J. March, *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanism and Structure*, 3. Aufl., Wiley Interscience, New York, 1985, S. 576.
- (a) H. Johannsen und P. Sartori, *Synthesis*, (1988) 675; (b) H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder und W.A. Zwart Voorspuys, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1574; (c) O. Herd, O. Stelzer, unveröffentlichte Arbeiten; A.P. Zarskii, O.I. Kachurin, *Ukr. Khim. Zhur.*, 39 (1973) 117; *Chem. Abstr.*, 78 (1973) 147064t.
- W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartmess, F.G. Bordwell, F.J. Cornforth, G.E. Drucker, Z. Margolin, R.J. McCallum, G.J. McCollum und N.R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7006.
- (a) F. Knoll und J.R. van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2623; (b) R.E. Weston und J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3078; (c) K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 84.
- (a) V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychora, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 460; U. Mayer und V. Gutmann, *Struct. Bonding*, 12 (1972) 113; (b) D. Martin, A. Weise und H.J. Niclas, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 340.
- (a) W.L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 44 (1967) 304; (b) E.V. Dehmlow und B. Lipka, *J. Chem. Res. (S)*, (1985) 107.
- A.L. Casalnuovo und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4324.
- D.J. Darensbourg, C.J. Bischoff und J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1144.
- J.J. Daly, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3799.
- B.J. Dunne, R.B. Morris und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 653.
- C.P. Brock und J.A. Ibers, *Acta Cryst., Teil B*, 29 (1973) 2426.
- G.U. Spiegel und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 989.
- O. Herd, K.P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling und W.S. Sheldrick, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- G. Heßler, F. Bitterer und O. Stelzer, unveröffentlichte Arbeiten.
- (a) H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, in <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984;

- (b) T. Bungaard und H. Jakobsen, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 2548.
- 31 (a) J.W. Emsley, J. Feeney und L. Sutcliffe, in *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1967, S. 92; (b) R. Benassi, M.L. Schenetti, F. Taddei, P. Vivarelli und P. Dembeck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1974) 1338.
- 32 A. Schmidpeter und H. Brecht, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 946.
- 33 (a) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark und J.R. van Wazer, in *<sup>31</sup>P-Nuclear Magnetic Resonance*, Bd. 5, Interscience Publishers, New York, 1967, S. 227; (b) G.A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7736.
- 34 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56854, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.