

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE VON PHOSPHONAT-PHOSPHANEN DURCH REDUKTION

JÖRg Gloede^a; Sigrid Ozegowski^a; Angela Kökritz^a; Iris Keitel^a

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Berlin, Germany

To cite this Article Gloede, JÖRg , Ozegowski, Sigrid , Kökritz, Angela and Keitel, Iris(1997) 'SYNTHESE VON PHOSPHONAT-PHOSPHANEN DURCH REDUKTION', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 131: 1, 141 — 145

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708031602

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031602>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE VON PHOSPHONAT-PHOSPHANEN DURCH REDUKTION

JÖRG GLOEDE*, SIGRID OZEGOWSKI, ANGELA KÖCKRITZ and
IRIS KEITEL

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, D-12489
Berlin, Germany*

(Received 27 May 1997)

Aliphatic and aromatic phosphonate-phosphanes **2** and **4**, especially calix [4]arene derivatives, were obtained by PhSiH₃ reduction of phosphonate-phosphane oxides **1** and **3**. The phosphonate group is stable under reducing conditions.

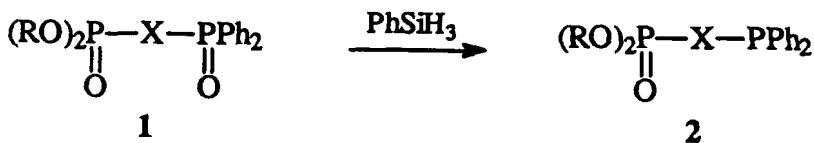
Keywords: phosphonate-phosphanes; calix[4]arene phosphanes

Phosphonat-phosphane vom Typ **2** (z.B. **2a**) sind in den letzten Jahren mit Erfolg als hemilabile Liganden für katalytische Carbonylierungen eingesetzt worden.^[1] Die Synthese der Verbindungen gelang vorwiegend durch Austauschreaktionen, bei denen ein Halogenatom durch einen Phosphanrest ersetzt wurde. Die Methode wird sowohl von der Halogen- als auch von der Phosphankomponente stark beeinflußt und führt oft nicht zum erwarteten Produkt.^[1,2]

Uns interessierte nun, ob Phosphonat-phosphane auch durch Reduktion von Phosphonat-phosphinoxiden **1** zugänglich sind. Dabei wird vorausgesetzt, daß nur die Phosphorylgruppe des Phosphinoxids reduziert und daß die Phosphorylgruppe des Phosphonatrests unter den Reaktionsbedingungen vom Reduktionsmittel nicht angegriffen wird. Entsprechende Untersuchungen waren bisher nicht beschrieben.

Wir setzten das Phosphinoxid **1b**, das leicht zugänglich ist,^[3] mit Phenylsilan um und verfolgten den Reaktionsablauf ³¹P-NMR-spektroskopisch. Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet; im Spektrum war das Signal der Phosphinoxidgruppe (32,0 ppm) verschwunden und ein neues Signal (–12,7 ppm) sicht-

*Corresponding author.



1,2	X	R
a	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Me
b	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Et
c	$-\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{o})-$ OCOCH ₃	Me

FIGURE 1 Gleichung (1 zu 2)

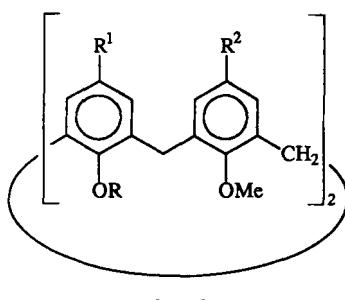
bar, das einem Phosphan zugeordnet werden kann. Das Signal der Phosphonat-gruppe (31,1 ppm) veränderte sich nur minimal. Das Rohprodukt reinigten wir säulenchromato-graphisch und isolierten **2b** in analysesreiner Form. Zur weiteren Charakterisierung überführten wir **2b** in ein Methoiodid.

2a ist auf gleichem Weg zugänglich; der Nachweis erfolgte nur ³¹P-NMR-spektroskopisch. Aus dem o-substituierten aromatischen Phosphanoxid **1c** erhielten wir in ebenso glatter Reaktion das Phosphan **2c**.

Weiterhin untersuchten wir die Reduktion der Calix[4]arenderivate **3a–3c**, die am 'upper rim' des Calixarengerüsts Phosphonat- und Phosphanoxidgruppen tragen.^[4] Es entstehen in sehr guten Ausbeuten die substituierten Phosphane **4a–4c**.^[5] Sie liegen amorph vor, Kristallisationsversuche waren erfolglos. Zur weiteren Charakterisierung methylierten wir die Derivate mit Methyliodid und erhielten die entsprechenden Phosphoniumsalze **5a–5c**.

Das keine Phosphonatgruppe besitzende Calixarenderivat **3d** reagierte völlig analog. Die Reduktion zu **4d** verlief in 94 prozentiger und die anschließende Methylierung zu **5d** in 93 prozentiger Ausbeute.

Beim Betrachten der ³¹P-NMR-Werte (s. Tabelle I) der Calixarenderivate fällt auf, daß für Verbindungen mit gleichwertigen Phosphonat-, Phosphan- oder Phosphoniumgruppen zwei, drei oder vier Signale zu beobachten sind. Beim Erwärmen in Toluol auf 90° vereinfachen sich die Spektren, wir finden nur noch ein Signal für die entsprechende Gruppierung (s. Tabelle I, Fußnoten b–e). Demnach liegen die makrocyclischen Verbindungen **4** und **5** als Konformerengemische vor, deren Dynamik durch Temperaturänderungen beeinflußt werden kann. Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir auch bei den Phosphanoxiden **3**.^[4]



	R ¹	R ²	R
3a	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ P(O)Ph ₂	Me
3b	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ P(O)Ph ₂	C ₁₂ H ₂₅
3c	CH ₂ P(O)(OEt) ₂	P(O)Ph ₂	Me
3d	H	P(O)Ph ₂	Me
4a	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ PPh ₂	Me
4b	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ PPh ₂	C ₁₂ H ₂₅
4c	CH ₂ P(O)(OEt) ₂	PPh ₂	Me
4d	H	PPh ₂	Me
5a	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ PPh ₂ Me [⊕] J [⊖]	Me
5b	P(O)(O <i>i</i> Pr) ₂	CH ₂ PPh ₂ Me [⊕] J [⊖]	C ₁₂ H ₂₅
5c	CH ₂ P(O)(OEt) ₂	PPh ₂ Me [⊕] J [⊖]	Me
5d	H	PPh ₂ Me [⊕] J [⊖]	Me

FIGURE 2 Formel 3,4,5

Das vorgestellte Reduktionsverfahren verläuft selektiv. In keinem Fall beobachteten wir einen Angriff an der Phosphonatgruppierung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die NMR-Untersuchungen wurden folgende Geräte benutzt: Varian Unity_{plus} 300 und Varian Unity_{plus} 500 (³¹P: in CHCl₃/D₂O-Kapillare/85%ig. H₃PO₄, extern; ¹H und ¹³C: in CDCl₃/TMS, intern). Die δ -Werte sind in ppm angegeben. Bei den ¹H- und ¹³C-Spektren wurden nur die δ -Werte von charakteristischen Gruppen bzw. Bausteinen aufgelistet. Für die MS-Messungen wurden folgende Geräte benutzt: Finnigan SFQ 7000 (EI,CI) und VG Auto Spec (FAB). Die Synthese der Phosphanoxide **1b** und **3a-d** erfolgte nach Literaturverfahren.^[3,4]

TABELLE I Substituierte Phosphane (**2** und **4**) und Phosphoniumsalze (**5**); Ausbeuten und ³¹P-NMR-Werte

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausbeute [%]	δ (P) [ppm]
1b	2b	67	31,1 (d); -12,7 (d); J = 61 Hz ^a
1c	2c	55	20,3; -20,6
3a	4a	85	18,4; 17,7; -11,5; -11,8 ^b
3b	4b	90	18,1; 18,0; -11,5 ^c
3c	4c	78	26,5; -5,5; -5,9 ^d
3d	4d	94	-4,8; -5,8; -6,1 ^e
4a	5a	79	22,0; 17,4; 17,1
4b	5b	87	22,2; 16,4
4c	5c	94	26,7; 20,7; 20,1; 19,8
4d	5d	93	20,9; 20,6; 20,5; 19,5

^aEntsprechende Lit.-Werte für **2a**: 34,5 (d); -12,1 (d); J = 62 Hz¹; ^b δ (P/90°) 17,6; -11,1 ppm; ^c δ (P/90°) 17,7; -11,5 ppm; ^d δ (P/90°) 26,5; -4,4 ppm; ^e δ (P/90°) -4,9 ppm

die Phosphanoxide **1a** und **1c** wurden durch H_2O_2 -Oxidation der Phosphane **2a** und **2c** erhalten.

- 1a:** Fp. 106–108°C; ^{31}P -NMR: 33,1 (d); 32,1 (d), ($J = 66,0$ Hz).
- 1b:** Fp. 105–106°C; Lit. Fp. 106–108°C³; ^{31}P -NMR: 32,3 (d, Ph_2PO); 30,3 [d, $(\text{EtO})_2\text{PO}$], ($J = 66,6$ Hz).
- 1c:** farbloser Sirup; MS (FAB): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 459; ^{31}P -NMR: 29,6 (d); 19,7 (d), ($J = 2,7$ Hz); $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{P}_2$ (458,39), ber. C 60,27, H 5,28%, gef. C 59,94, H 5,26%.

Synthese der Phosphane **2** und **4** (allgemeine Vorschrift)

Eine Mischung von 1 mmol Phosphanoxid und 20 mmol (2,16 g) Phenylsilan in 15 ml absolutem Toluol wurde unter Argon 20–30 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand unter Argon über Kieselgel 60 chromatographiert. Die Ausbeuten und ^{31}P -NMR-Werte s. Tabelle I.

- 2b:** Laufmittel: Aceton/Hexan 1:3; farblose Flüssigkeit; MS (FAB): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 351; $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2$ (350,3), ber. C 61,71, H 6,90%, gef. C 61,54, H 7,06%. Methiodid: gelbes Öl, 73% Ausbeute; $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{JO}_3\text{P}_2$ (492,3), ber. C 46,36, H 5,53%, gef. C 46,12, H 5,66%.
- 2c:** Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4; farbloses Öl; MS (FAB): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 443; ^1H -NMR: 2,10 (s, 3H, CH_3); 3,33 (2d, 6H, OCH_3 , $J = 10,8$ Hz); ^{13}C -NMR: 20,6 (CH_3), 53,0; 53,6 (2d, OCH_3 , $J = 6,8$; 6,9 Hz); 68,1 (dd, PCH, $J = 172,9$; 35,5 Hz).
- 4a:** Laufmittel: Aceton/Hexan 1:1; amorphe Substanz; MS (CI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1205; $\text{C}_{70}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{P}_4$ (1205,29), ber. C 69,76, H 6,69%, gef. C 69,38, H 6,73%.
- 4b:** Laufmittel: Aceton/Hexan 1:3; amorphe Substanz; MS (CI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1514; $\text{C}_{92}\text{H}_{124}\text{O}_{10}\text{P}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1549,92), ber. C 71,29, H 8,32%, gef. C 70,96, H 8,63%.
- 4c:** Laufmittel: Aceton; amorphe Substanz; MS (CI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1149; $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{P}_4$ (1149,19), ber. C 68,98, H 6,32%, gef. C 69,20, H 6,30%.
- 4d:** Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4; amorphe Substanz, MS (CI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 849; $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (848,99), ber. C 76,00, H 5,94%, gef. C 76,20, H 5,87%.

Synthese der Phosphonium-iodide **5** (allgemeine Vorschrift)

Eine Mischung von 1 mmol Phosphan **4** und 100 mmol Methyliodid in 2 ml absolutem Chloroform wurde nach 24 Stunden im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ethanol/Ether umkristallisiert. Die Ausbeuten und ^{31}P -NMR-Werte s. Tabelle I.

5a: Fp. > 265°C; $C_{72}H_{86}J_2O_{10}P_4 \cdot 2 H_2O$ (1525,20), ber. C 56,70, H 5,95%, gef. C 56,69, H 5,72%.

5b: Fp. 123–124°C; $C_{94}H_{130}J_2O_{10}P_4 \cdot 2 H_2O$ (1833,79), ber. C 61,57, H 7,37%, gef. C 61,57, H 7,13%.

5c: Fp. 150–152°C; $C_{68}H_{78}J_2O_{10}P_4 \cdot 2 H_2O$ (1469,07), ber. C 55,60, H 5,63%, gef. C 55,69, H 5,48%.

5d: Fp. 185–187°C; $C_{58}H_{56}J_2O_4P_2$ (1132,84), ber. C 61,50, H 4,98%, gef. C 61,39, H 5,03%.

Herrn Dr. M. Kant, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., danken wir für die Bereitstellung von **1c**.

Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland und durch die Senatsverwaltung für Wissenschaft und Kultur des Landes Berlin (Projekt 03C3005).

References

- [1] a) J. Freiberg, A. Weigt und H. Dilcher, *J. Prakt. Chem.*, **335**, 337, (1993); b) A. Weigt, J. Freiberg und H. Dilcher, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 831, (1993); c) A. Weigt und S. Bischoff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **102**, 91, (1995); S. Bischoff, A. Weigt, H. Mießner und B. Lücke, *J. Mol. Catalysis A*, **107**, 339, (1996).
- [2] a) A. Köckritz und A. Weigt, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **111**, 176, (1996); b) A. Köckritz, A. Weigt und M. Kant, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **117**, 287, (1996).
- [3] J. Gloede, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 281, (1972).
- [4] S. Ozegowski, B. Costisella und J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
- [5] Reduktionen von Calix[4]arenderivaten, die am 'lower rim' Alkyl-diphenylphosphinoxid-Gruppen tragen, wurden bereits beschrieben.^[6]
- [6] a) C. Loeber, D. Matt und A. De Cian und J. Fischer, *J. Organometallic Chem.*, **475**, 297, (1994); b) C. Dielemann, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian und J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3097; c) C. Loeber und C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer und L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 159, (1995).