Wasserlösliche Phosphane, III [1]

Wasserlösliche primäre Phosphane mit Ammoniumgruppierungen $\text{NR}_2\text{R}'$ in der Seitenkette – donorfunktionalisierte Amphiphile

Water-Soluble Phosphanes, III [1]

Water-Soluble Primary Phosphanes with Ammonium Groups $\text{NR}_2\text{R}'$ in the Side Chain – Donor-Functionalized Amphiphiles

David J. Brauer, Jörg Fischer, Stefan Kucken, Klaus P. Langhans, Othmar Stelzer*

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

Norbert Weferling

Hoechst AG, Werk Knapsack, D-50531 Hürth

Herrn Prof. Dr. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1511–1524 (1994); eingegangen am 16. Mai 1994

Aminoalkylphosphanes, Protonation, Water Solubility, Complexes, Clusters

Primary and secondary aminoalkylphosphanes $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{PH}_2$ ($\text{R}_2 = \text{Me}_2, n\text{Bu}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, 2-(1\text{-Methyl-2-pyrrolidinyl})$; $m = 2, 3, 6, 10, 11$; **1–6**) or $[\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m]_2\text{PH}$ (**7**, $\text{R}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}$; $m = 2$) are accessible by aminoalkylation of PH_3 with ω -chloroalkylamines $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{Cl}$ in the superbasic medium DMSO/KOH (DMSO = dimethylsulfoxide). By selective N-quaternization of **1, 2, 4–6** with $\text{R}'\text{I}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n = 6–8, 12, 16, 18$) in the two-phase system $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ novel primary phosphanes $[\text{R}'\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{PH}_2]^+\text{I}^-$ (**11–16f**) with quaternary ammonium groups in the alkyl side chain are obtained. The water solubility of **11–16f** decreases with increasing chain length (n) of R' . **11** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $m = 2$) shows a *trans* conformation at the C_2H_4 bridge according to an X-ray structural analysis. Protonation of **1, 2, 4, 5** with HCl affords the water-soluble hydrochlorides $[\text{HR}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{PH}_2]^+\text{Cl}^-$ (**19–22**). The cationic primary phosphanes **11–16f** are stable towards oxygen. By oxidation of **11** with one or two equivalents of H_2O_2 the primary phosphane oxide $[\text{Me}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{O})\text{H}_2]^+\text{I}^-$ (**23**) or the phosphonous acid $[\text{Me}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}]^+\text{I}^-$ (**23a**) are formed. Hofmann degradation of **11** or **16c** with KOH yields phosphirane in good yields. Reaction of **1, 2, 4–6** (L) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ at ambient temperature yields stable complexes $(\text{CO})_4\text{FeL}$ (**26–30**). Under more rigorous conditions Fe_3 clusters (**31, 32**) with free R_2N groups are obtained.

Wasserlösliche Metallkomplexe haben in den letzten Jahren in der organischen Synthese als Katalysatoren zunehmend an Bedeutung gewonnen [2]. Die Wasserlöslichkeit der Komplexe wird durch die Koordination ionogener Phosphane, wie z. B. des Tris-(*m*-natriumsulfonatophenyl)-phosphans (TPPTS), an das katalytisch aktive Metallzentrum erreicht. Der Rhodium(I)-Komplex $\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{TPPTS})_3$ des anionischen Phosphanliganden TPPTS [3] wird in der großtechnisch durchgeführten Zweiphasen-Hydroformylierung

von Propen nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren als Katalysator eingesetzt [4]. Kationische Phosphane, wie z. B. das $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_3]^+\text{I}^-$ (AMPHOS, **I**) [5a] oder $[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PMe}_3]^+\text{X}^-$ ($n = 2, 3, 6, 10$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{PF}_6$) (PHOPHOS, **II**) [5b], haben bislang weniger Beachtung gefunden. Diese Phosphane fungieren einerseits als Komplexbildner und andererseits als Lösungsvermittler. Tragen die Ammoniumgruppen langkettige Alkylreste, so sollten diese Phosphane Tensidcharakter aufweisen und zur Bildung von Micellen [6] in der Lage sein.

Liganden dieses Typs sind daher von potentielllem Interesse zur Darstellung „dual“ wirkender Katalysatoren [7], z. B. in der micellaren Zweipha-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Stelzer.

1	-149,0 (193,4)	10b	22,4	23^b	8,9 (515,3)
2	-138,9 (193,7)	11	-149,5 (204,3)	23a^b	24,8 (571,1)
3a	-139,5 (188,8)	12	-142,1 (192,1)	24	18,5
3b	-139,7 (192,8)	13	-151,2 (197,1)	25	-307,7 (157,9)
3c	-139,5 (193,0)	14	-150,1 (203,6)	26	-41,8 (366,1)
4	-147,6 (191,7)	15	-138,2 (194,2)	27	-30,4 (359,6)
5	-148,0 (194,7)	16a	-149,4 (200,8)	28	-41,8 (366,0)
6	-134,8 (187,4)	16b	-149,5 (200,4)	29	-41,7 (365,9)
7	-81,3 (190,7)	16c	-149,5 (200,5)	30	-27,5 (356,9)
8a	11,4 (501,6)	16d	-149,8 (200,0)	31	335,6
8b	8,4 (485,0)	16e	-149,8 (200,2)	31a	75,4 ^c (362,9)
8c	6,0 (483,0)	16f	-150,3 (199,6)		(28,9) ^d (130) ^e Isomer A
9a	22,3 (528,0)	18	27,6		71,3 ^c (390,1; 385,4)
9b	22,3 (495,2)	19	-148,0 (196,7)		66,4 ^f (166,8) ^e Isomer B
9c	17,3 (505,0)	20	-138,5 (193,6)	32	338,4
9d	21,8 (536,8)	21	-149,5 (203,5)	32a	77,2 ^c (373,0)
10a	24,7	22	-150,2 (203,5)		(27,0) ^d (140) ^e Isomer A
					72,7 ^c (389,9; 387,4)
					68,1 ^f (167,5) ^e Isomer B

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1–32**. Chemische Verschiebung rel. zu 85-proz. H_3PO_4 , Kopplungskonstanten $^1J(\text{PH})$ [Hz] in Klammern^a.

^a Lösungsmittel D_2O (**18**), CD_2Cl_2 (**19**, **20**), C_6D_6 (**25–30**), CH_2Cl_2 (**16a–16f**), Methanol (**12**, **15**), Xylol (**31**, **31a**, **32**, **32a**), $i\text{PrOH}$ (**8c**, **9c**), H_2O (**8a**, **8b**, **9a**, **9b**, **9d**, **10a**, **10b**, **11**, **13**, **14**, **21–24**). Reinstanz (1–7); ^b deuteriert (P–D); **23**: $\delta\text{P} = 8,6$ ppm, q; $^1J(\text{PD}) = 79,1$ Hz; **23a**: $\delta\text{P} = 23,3$ ppm, t; $^1J(\text{PD}) = 84,2$ Hz; ^c P(A); ^d $^3J(\text{PH})$; ^e $^2J(\text{PP})$; ^f P(B).

Tab. II. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **1**, **5**, **10b**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS, Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern^{a, b}.

	PH_2	$(\text{CH}_2)_2$	R_2N
1	2,6 dm (186,9) ^c	1,4 m ^d 2,2 m ^e	2,0 s ^e
5	2,5 dm (191,4) ^c	1,3 m ^d 2,1 m ^e	2,0 m ^e (–12,6) ^g 3,5 m ^f (–13,8) ^g ; (5,5, 3,7) ^h
10b		2,0 m ^d 3,2 m ^e	3,0 dt ⁱ (–12,7, 12,3, 3,4) ^j 3,4 d ⁱ (0,8, 0,0) ^k 3,6 dt ^l (–13,3) ^l 3,9 dd ⁱ

^a Lösungsmittel C_6D_6 (**1**, **5**), D_2O (**10b**); ^b d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett; ^c $^1J(\text{PH})$; ^d $-\text{CH}_2-\text{P}$; ^e $\text{N}-\text{CH}_2-$; ^f $\text{O}-\text{CH}_2$; ^g $^2J(\text{HH})_{\text{gem}}$; ^h $^3J(\text{HH})_{\text{vic}}$; ⁱ ABCD-Spinsystem, A = H_a , B = H_b , C = H_c , D = H_d ; ^j $^2J(\text{H}_a\text{H}_b)_{\text{gem}}$; ^k $^3J(\text{H}_a\text{H}_c)_{\text{vic}}$; ^l $^3J(\text{H}_a\text{H}_d)_{\text{vic}}$; ^m $^2J(\text{H}_c\text{H}_d)_{\text{gem}}$.

Phosphonsäuren **10a** und **10b** überführt werden (Gl. (5)).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **10b** wird für den Morpholinosubstituenten das Linienmuster eines ABCD-Spinsystems beobachtet (Abb. 1), da durch die N-Protonierung eine Inversion am N-

Atom nicht mehr möglich ist [12c]. Analoge Befunde liegen für die zwitterionische Form der Piperidinomethylphosphonigsäure vor [12d]. Die vollständige Analyse des ^1H -NMR-Spektrums mit Hilfe von Homospinentkopplungsexperimenten $^1\text{H}\{^1\text{H}_{\text{A,B,C,D}}\}$ liefert die in Tab. II aufgeführten Werte für die geminalen und vicinalen H–H-Kopplungskonstanten $^2J(\text{H}_a\text{H}_b)$, $^2J(\text{H}_c\text{H}_d)$, $^3J(\text{H}_a\text{H}_c)$, $^3J(\text{H}_a\text{H}_d)$, $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$, $^3J(\text{H}_b\text{H}_d)$ des Morpholinorestes in **10b**.

Quaternisierung und Protonierung der primären Aminoalkylphosphane $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{PH}_2$ (**1**, **2**, **4–6**)

Die Aminoalkylphosphane besitzen ein weiches (P) und ein hartes Donorzentrum (N), die beide eine ausgeprägte Nucleophilie aufweisen. Bei der Umsetzung von **1–6** mit Alkylhalogeniden war neben der gewünschten Quaternisierung des N-Atoms mit dem Angriff des Elektrophils am P-Atom als Konkurrenzreaktion zu rechnen. Phosphane besitzen eine größere Nucleophilie als Amine mit gleichen Substituenten. So ist die nucleophile Reaktivitätskonstante gegenüber CH_3I für PET_3 in Methanol ($n_{\text{MeI}} = 8,72$) um mehr als zwei Einheiten größer als die von NET_3 ($n_{\text{MeI}} =$

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **10b**. a) Verunreinigung $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$; b) $\text{CH}_2(\text{N})$ -Gruppe des $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ -Fragments.

6,66) [15]. In den primären Phosphanen **1–6** ist jedoch die Nucleophilie des P-Atoms aufgrund des im Vergleich zur $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m$ -Gruppierung niedrigeren Alkylierungsgrads herabgesetzt. Der Angriff des Elektrophils MeI findet daher bevorzugt am N-Atom statt.

Die primären Phosphane **1** und **2** reagieren mit MeI in Diethylether in glatter Reaktion unter Bildung der Ammoniumsalze **11** und **12** (Gl. (6b)). Die analoge Reaktion der heterocyclisch substituierten Phosphane **4–6** liefert bei Raumtemperatur ebenfalls die Ammoniumsalze (**13–15**). Als Nebenprodukte bilden sich dabei jedoch in erheb-

	16a-f					
	11,19	17a-f	12,20	13,21	14,22	15
R_2	Me_2	Me_2	Me_2	C_5H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	b)
m	2	2	3	2	2	
R'	Me	a)	Me	Me	Me	Me

a) $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n = 6$ (a), 7 (b), 8 (c), 12 (d), 16 (e), 18 (f)

b) $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m = 2-(1\text{-Methyl-2-pyrrolidinyl})\text{ethyl}$

lichem Umfang Phosphoniumsalze uneinheitlicher Zusammensetzung. Wird **4** mit überschüssigem MeI in MeOH bei 65°C umgesetzt, so erhält man ausschließlich das quartäre Phosphoniumsalz **18** (Gl. (7)).

Die Bildung von Phosphoniumsalzen bei der N-Quaternisierung der primären Phosphane **1, 2, 4** und **6** läßt sich vollständig unterdrücken, wenn im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei $13-15^\circ\text{C}$ gearbeitet wird. Die unter kinetischer Kontrolle primär entsprechend Gl. (6b) in der organischen Phase gebildeten Ammoniumsalze **11–13, 15** lösen sich in der wäßrigen Phase und sind damit einem weiteren Angriff durch das Alkylierungsmittel entzogen.

Die N-Quaternisierung von **5** verläuft jedoch auch im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ unübersichtlich und ist mit der P-Alkylierung unter Bildung von quartären Phosphoniumsalzen mit PMe_3^+ -Gruppen verbunden, wie die Beobachtung von Signalen bei $\delta\text{P} = +24,8$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der wäßrigen Phase anzeigt (vgl. Me_4P^+ ; $\delta\text{P} = +25,1$ ppm; $[\text{Me}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Me}]^+$, $\delta\text{P} = +26,0$ ppm; $[\text{Me}_3\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, $\delta\text{P} = +26,0$ ppm) [14b]. Eine Trennung der Reaktionsprodukte durch Umkristallisation gelang nicht.

Das Iodid **11** läßt sich durch Ionenaustausch mit der Cl^- - bzw. Br^- -Form von Dowex (200–400 mesh) in das Chlorid (**11a**) bzw. Bromid (**11b**) überführen (Gl. (6c)). **11b** wurde auf unabhängige Weise durch Umsetzung von **1** mit MeBr im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt (Gl. (6a)).

Die N-Quaternisierung von **1** mit den langkettigen n -Alkyljodiden $\text{R}'\text{I}$ ($\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n = 6-8, 12, 16, 18$) im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von **16a–16f** (Gl. (6b)) verläuft langsam im Vergleich zur Umsetzung von **1**, **2**, **4–6** mit MeI. Die weitere Reaktion der Ammoniumsalze **16a–16f** mit $\text{R}'\text{I}$ unter Bildung der sekundären Phosphoniumsalze des Typs $[\text{R}'\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2\text{R}']^{2+}2\text{I}^-$ (**17a–17f**) (Gl. (6d)) ist von untergeordneter Bedeutung. Bei Durchführung der Umsetzung von **1** mit $\text{R}'\text{I}$ im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ befinden sich die lipophilen Ammoniumionen **16a–16f** in der CH_2Cl_2 -Phase. Die als Nebenprodukte gebildeten dikationischen sekundären Phosphoniumsalze $[\text{R}'\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2\text{R}']^{2+}2\text{I}^-$ (**17a–17f**; Gl. (6d)) reichern sich in der wäßrigen Phase an und lassen sich auf diese Weise abtrennen. Sie zeigen, wie die Phosphoniumsalze $\text{R}_2\text{PH}_2^+\text{X}^-$ [14c], im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale mit Triplettfeinstruktur ($\delta\text{P} = 10$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 500-520$ Hz). Versuche, die am N-Atom sperrig substituierten primären Aminoalkylphosphane **3a–3c** mit MeI selektiv in die Ammoniumsalze zu überführen, schlugen fehl. Bei Raumtemperatur tritt keine Reaktion ein. Unter verschärften Bedingungen kommt es in unübersichtlicher Weise zur Quaternisierung und Alkylierung der R_2N - bzw. PH_2 -Gruppierungen.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von C2 und C3 in **11** bzw. **12** zeigen infolge der Kopplungen $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ($n = 2, 3$) und Signalüberlappungen Quintettfeinstruktur (Intensitätsverhältnis etwa 1:1:2:1:1). Für die NMe_3 -Gruppen werden in beiden Fällen 1:1:1-Triplets [$^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C})$] beobachtet. Infolge der geringeren Lokalsymmetrie an den N-Atomen von **16a–16f** zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der N-ständigen C-Atome (C2, C1') keine ^{14}N – ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur [16a].

Die aus den ^{15}N -NMR-Spektren (INEPT) [16b] zu entnehmenden Werte von $\delta^{15}\text{N}$ der Aminoalkylphosphane und der Quaternisierungsprodukte liegen in dem für tertiäre Amine bzw. quar-

täre Ammoniumsalze typischen Bereich [16c], wie am Beispiel von **2** ($\delta\text{N} = -355,9$ ppm, relativ zu wäßriger NH_4NO_3 -Lösung) bzw. **12** ($\delta\text{N} = -338,7$ ppm, $^4J(^{15}\text{N}, ^{31}\text{P}) = 1$ Hz) gezeigt werden konnte.

Für die C-Atome der R' -Ketten $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 6-8, 12$) werden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16a–16d** getrennte Signale beobachtet, während für **16e**, **16f** die Resonanzen der medialen C-Atome C4–C13 (bzw. C15) nicht mehr vollständig aufgelöst werden konnten. Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den terminalen C-Atomen der $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Ketten gelingt durch Vergleich der Daten von **16a–16f** untereinander und auf der Basis von Inkrementberechnungen der chemischen Verschiebung δC [12a].

Die primären Phosphane mit quartären Ammoniumgruppen (**11–16f**) sind im festen Zustand gegenüber Luftsauerstoff stabil. In wäßriger Lösung wird **11** bei Luftzutritt nur sehr langsam oxidiert. Die Oxidation von **11** mit einem Äquivalent H_2O_2 liefert überraschenderweise selektiv das primäre Phosphanoxid **23** (Gl. (9a)), das in reiner Form isoliert werden konnte. Primäre Phosphanoxide sind nur mit sperrigen Resten wie z.B. 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ stabil [17]. Mit einem weiteren Äquivalent H_2O_2 erhält man die Phosphonige Säure **23a** (Gl. (9c)). Das primäre Phosphanoxid **23** läßt sich mit Silicochloroform zum primären Phosphan **11** reduzieren (Gl. (9b)). Die vollständige Oxidation von **11** zur Phosphonsäure **24** gelingt erst mit Br_2 im wäßrigen Medium (Gl. (10)).

In D_2O kommt es zum Austausch der P-ständigen Protonen in **23** und **23a**. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird dementsprechend ein 1:2:3:2:1-Quintett bzw. ein 1:1:1-Triplett beobachtet ($^1J(\text{PD})$) (Tab. I).

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der N-ständigen C-Atome in **23**, **23a** und **24** weisen Quintett- oder Quartett- (C2) bzw. Triplettaufspaltung ($-\text{NMe}_3^+$) auf [Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N})$, $^2J(\text{PC})$]. Während für C1 in **23** und **24** ein Dublett beobachtet wird [$^1J(\text{PC})$], zeigt die entsprechende Resonanz von **23a** Dublett von Triplett-Feinstruktur [$^1J(\text{PC}) = 84$, $^2J(\text{CD}) = 3,1$ Hz] [12a]. Neben dem Signal der deuterierten Verbindung tritt das der P–H-Verbindung [Dublett, $^1J(\text{PC}) = 83,7$ Hz] auf (Isotopenverschiebung 0,15 ppm).

Die thermische Zersetzung des quartären Ammoniums **11** in Gegenwart von KOH sollte

	C1		C2		C3	R (R ₂)	R'
1	12,5	(9,1)	62,0	(3,4)		44,9	
2	11,6	(8,3)	31,2	(3,5)	60,1 (5,9)	45,5	
3a	14,1	(8,2)	33,4	(3,7)	31,0 (5,7) ^a	54,4; 30,3; 21,0; 14,4 ^b	
3b	14,1	(8,4)	33,4	(3,5)	31,0 (5,6) ^a	54,4; 30,2; 21,0; 14,5 ^b	
3c	14,2	(8,5)	33,5	(3,5)	31,1 (5,7) ^a	54,4; 30,3; 21,1; 14,5 ^b	
4	11,1	(9,1)	61,5	(2,4)		53,6; 25,4; 24,0 ^c	
5	11,7	(9,4)	61,3	(2,9)		53,6; 66,9 ^d	
6	9,2	(8,4)	36,2	(3,5)	65,4 (6,1)	29,4; 21,2; 56,4; 39,5 ^e	
7	18,7	(11,6)	58,3	(12,0)		54,5; 26,4; 25,0 ^c	
10a^h	23,4	(134,0)	52,5			53,9; 23,8; 21,9 ^c	
10b^h	23,2	(134,1)	52,9	(1,2)		52,4; 64,7 ^d	
11^h	9,4	(15,4)	70,1	(1,9) (3,8) ⁱ		53,9 (4,0) ^j	
12^h	10,7	(5,7)	26,8		67,7 (8,5) (3,0) ⁱ	53,9 (4,1) ^j	
13	7,8	(17,3)	66,0			60,5; 19,8; 20,4 ^c	47,5
15	10,7	(10,6)	31,3	(3,0)	75,6 (5,1)	26,8; 19,1; 66,6; 51,0 ^e	45,4
16a	8,0	(16,9)	65,5	(2,0)		49,8	f
16b	7,7	(16,8)	65,0	(3,1)		49,4	f
16c	8,7	(17,9)	66,7	(3,0)		50,8	f
16d	8,6	(17,5)	66,5	(2,7)		50,7	f
16e	8,7	(17,5)	66,6	(2,6)		50,8	f
16f	8,7	(17,5)	66,7	(2,5)		50,8	f
18	18,6	(52,2)	57,6	(3,1)		62,7; 20,6; 21,4 ^c ; 9,1 (54,5) ^g	48,2
19	9,2	(15,2)	60,1	(0,6)		41,8	
20	10,7	(10,0)	27,1	(3,3)	57,4 (5,8)	42,3	
21^h	9,4	(12,8)	60,3			53,6; 23,8; 22,1 ^c	
22^h	9,1	(13,2)	60,6			52,2; 64,8 ^d	
23^h	21,5	(62,0)	60,7	(3,0; 3,6) ⁱ		54,0 (3,8) ^j	
23a^h	26,0	(83,9)	61,4	(5,2; 3,3) ⁱ		53,6 (3,9) ^j	
24^h	22,8	(132,5)	62,3	(3,0; 3,0) ⁱ		53,6 (3,8) ^j	
26	20,6	(33,5)	55,1	(5,6)		44,5	213,1 ^k (21,5)
27	20,4	(31,5)	26,3	(6,6)	58,9 (10,9)	45,0	213,0 ^k (21,5)
28	19,9	(33,6)	54,2	(5,3)		54,0; 25,9; 24,6 ^c	213,2 ^k (21,5)
29	19,1	(33,2)	53,8	(5,2)		53,1; 66,6 ^d	213,2 ^k (21,5)
30	18,3	(31,9)	32,0	(6,2)	65,3 (12,5)	29,8; 22,5; 57,2; 40,3 ^c	213,1 ^k (21,5)
31	34,0		57,7			44,7	207,3 ^k 214,5 ^k

^a **3a**: C4 27,5, C5 27,9, C6 54,6; **3b**: C4–C9; C10 54,7; **3c**: C4–C10, C11 54,7;
^b Bu₂N: N–C1–C2–C3–C4; ^c N(C1,C2)₂C3; ^d N(C1,C2)₂O; ^e 2-(1-Methylpyrrolidin-
 2-yl)-2-methylpropan-1-ol; ^f Indizierung –N(Me)₂–C1'–C18'; **16a**: 63,0, 21,7,
 24,7, 30,1, 21,3, 12,8; **16b**: 62,5, 21,4, 24,7, 27,3, 30,1, 21,1, 12,6; **16c**: 64,1, 22,7, 26,0,
 29,0, 28,9, 31,5, 22,4, 13,9; **16d**: 64,0, 22,6, 26,0, C4–C9: 29,0–29,4; 31,7, 22,5, 13,7;
16e: 64,1, 22,7, 26,1, C4–C13: 29,1–29,6, 31,8, 22,5, 13,8; **16f**: 64,2, 22,7, 26,1, C4–
 C15: 29,1–29,6, 31,8, 22,6, 13,8; ^g PMe₃⁺; ^h deuterierte Verbindung; ⁱ ¹J(¹⁴N–¹³C);
^j NMe₃; ¹J(¹⁴N–¹³C); ^k CO-Liganden.

Tab. III. ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen **1–31**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS, Kopplungskonstanten ¹J(PC) [Hz] in Klammern; Indizierung der C-Atome: P–C1–C2–...–C11–N. Lösungsmittel D₂O (**10a**, **10b**, **11**, **12**, **18**, **21–24**), C₆D₆ (**1–3c**, **5**, **7**, **26–30**, **31**), CD₂Cl₂ (**13**, **15–16b**, **16d–16f**, **19**, **20**), CDCl₃ (**4**, **6**, **16c**).

im Sinne der Hofmann-Eliminierung [18] zu Vinylphosphan [19] führen (Gl. (11a)). Erhitzt man **11** zusammen mit pulverisiertem KOH im Vakuum auf 150 °C, so erhält man jedoch das zu CH₂=CH–PH₂ isomere Phosphiran **25** [20], das zusammen mit NMe₃ und Wasser in einer mit

Stickstoff gekühlten Vorlage auskondensiert wurde (Gl. (11b)). Der Abbau von **11** gelingt auch im superbasischen Medium DMSO/KOH_(s). Das nach Gl. (11b) gebildete Phosphiran wurde anhand seiner ³¹P-NMR-Daten eindeutig charakterisiert (δP = –307,7 ppm, dtt, ¹J(PH) = 158,

$^2J(\text{PH}) = 16$ bzw. 5 Hz) [21]. Der Hofmann-Abbau von **16c** mit der längeren Alkylkette (*n*-Octyl) am N-Atom gelingt bereits mit konzentrierter wäßriger KOH-Lösung (Gl. (11c)) und liefert neben Phosphiran OctMe₂N, das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde [12a]. Nach den beiden letztgenannten Verfahren ist Phosphiran auf einfache Weise und in hoher Reinheit zugänglich.

Von **11** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Streuvermögen der Kristalle von **11** nahm ungewöhnlich rasch mit dem Beugungswinkel ab. Dies führte zu ungewöhnlich hohen Temperaturfaktoren der Atome (Abb. 2, Tab. IV) und als Folge davon zu einer geringen Genauigkeit der Strukturparameter (Tab. V). Die

Tab. IV. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der nicht-idealisierten Atome von **11**; $U = 1/3 \sum_i U_{ii}$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
I	0,2094(1)	0,09273(6)	0,2500	0,1062(5)
P	0,7190(8)	0,262(1)	0,479(2)	0,168(6)
N	0,276(2)	0,4090(8)	0,314(2)	0,073(5)
C(1)	0,491(5)	0,322(2)	0,450(4)	0,23(2)
C(2)	0,446(3)	0,356(1)	0,325(3)	0,14(1)
C(3)	0,235(4)	0,430(3)	0,166(3)	0,24(3)
C(4)	0,277(3)	0,503(1)	0,385(2)	0,101(7)
C(5)	0,094(2)	0,364(1)	0,357(3)	0,124(9)

Tab. V. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **11**.

P–C(1)	1,89(3)	P–C(1)–C(2)	120(3)
C(1)–C(2)	1,37(4)	C(1)–C(2)–N	117(3)
C(2)–N	1,45(3)	C(2)–N–C(3)	110(2)
C(3)–N	1,53(3)	C(2)–N–C(4)	115(2)
C(4)–N	1,52(2)	C(2)–N–C(5)	119(2)
C(5)–N	1,53(2)	C(3)–N–C(4)	105(2)
		C(3)–N–C(5)	101(2)
		C(4)–N–C(5)	104(2)

Röntgenstrukturanalyse zeigt jedoch sicher, daß die P–C–C–N-Einheit in der energetisch günstigen antiperiplanaren Konformation [22–24] vorliegt. Im Kristallverband ist das Anion I[−] von sechs Kationen umgeben. Vier Anion-Kation-Wechselwirkungen (4,35(2)–4,63(1) Å) lassen sich aufgrund der (I⋯N)-Abstände mit denen im NMe₄⁺I[−] (4,57 Å) [25] gut vergleichen. Die übrigen beiden Wechselwirkungen sind reine (PH₂⋯I)-Kontakte. Dabei sind die (I⋯P)-Abstände (4,87(1), 4,93(1) Å) deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (4,05 Å) von Phosphor- und Iodatomen.

Die Protonierung der primären Aminoalkylphosphane **1**, **2**, **4** und **5** mit etherischer HCl verläuft erwartungsgemäß glatt und liefert Ammoniumsalze des Typs [R₂N(H)–(CH₂)_{*m*}–PH₂]⁺Cl[−] (**19**–**22**) (Gl. (8)). Eine Protonierung am Phosphoratom findet nicht statt. Die chemische Verschiebung δP der ^{31}P -NMR-Signale mit Triplett-aufspaltung ($^1J(\text{PH}) = 194$ – 204 Hz) von **19**–**22** ist im Vergleich zu jenen der Ausgangsverbindungen nur wenig verändert.

Abb. 2. Molekülstruktur des Kations von **11**.

Die primären kationischen Phosphane mit quartären Ammoniumgruppierungen (**11–13, 15**) sind in Wasser hervorragend löslich (*ca.* 1900 g in 1 kg Wasser), wobei die molare Löslichkeit vom Iodid zum Chlorid zunimmt (vgl. **11**: 1900 g (7,7 mol); **11a**: 3500 g (22,4 mol); **11b**: 3850 g (19,2 mol) in 1 kg H₂O bei 20 °C). Mit wachsender Kettenlänge von R' nimmt die Wasserlöslichkeit von [R'Me₂N-(CH₂)₂-PH₂]⁺I⁻ (R' = C_nH_{2n+1}, *n* = 1 (1900 g), 6 (105 g), 7 (60 g), 8 (30 g), 12 (2 g), 16 (<1 g), 18 (~0,1 g pro kg H₂O)) rasch ab. Die ³¹P-NMR-spektroskopisch bei 20 °C bestimmten Verteilungskoeffizienten *K* = c(CH₂Cl₂)/c(H₂O) im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/H₂O betragen für **16a–16d** 11,5, 24,0, 32,3 und >100.

Die HCl-Addukte **19–22** sind, ähnlich wie die analogen quartären Ammoniumsalze **11–13, 15**, in Wasser hervorragend löslich. In 1 kg Wasser lösen sich *ca.* 1900 g Phosphan. **11–13, 15** und **19–22** zeigen das Verhalten von 1:1-Elektrolyten (auf unendliche Verdünnung extrapolierte Leitfähigkeit *A*₀[∞] (20 °C): 100–120 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm²).

Komplexierung der primären Aminoalkylphosphane **1, 2, 4–6**

Die Protonierung und Alkylierung ambidenter P,N-Ligandensysteme mit primären Phosphan-gruppierungen, wie z. B. dem 2-Py-PH₂, erfolgt am N-Atom; Metallcarbonylfragmente M(CO)_{*n*} werden dagegen bevorzugt am P-Atom gebunden [26]. Dementsprechend reagieren **1, 2, 4–6** mit Fe₂(CO)₉ bei Raumtemperatur oder wenig darüber glatt und unter Bildung der Komplexe **26–30** in befriedigenden Ausbeuten (Gl. (12a)).

26–30 zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum Signale mit Triplettfeinstruktur (¹*J*(PH) *ca.* 360–370 Hz), die im Vergleich zu denen der freien Liganden um *ca.* 100 ppm nach niederem Feld verschoben sind. Die Komplexierung der Phosphane bewirkt eine Tieffeldverschiebung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale der dem P-Atom benachbarten C-Atome (C1), während die Signale von C2 durch sterische Wechselwirkung mit dem gaucheständigen Fe-Atom um 4–7 ppm nach höherem Feld verschoben werden (γ-gauche-Effekt) [12a, 27]. Im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums zeigen **26–30** drei Banden, die auf eine axiale Position des Phosphanliganden im trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder am Fe hinweisen (Lokalsymmetrie C_{3v}) [28]. Eine breite Bande bei *ca.* 2350 cm⁻¹ wird den PH-Valenzschwingungen [29] zugeordnet, die gegenüber denen der freien Liganden um *ca.* 50 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben ist (vgl. **4**: 2308, 2288 cm⁻¹; **28**: 2355 cm⁻¹).

In den Massenspektren von **26–30** entsprechen die Peaks größter Masse den Fragmentionen M⁺-CO, aus denen sich durch sukzessive Abspaltung von CO-Liganden die Fragmentionen M⁺-*n*CO (*n* = 2–4) ableiten.

Die Umsetzung der primären Aminoalkylphosphane mit Fe₃(CO)₁₂ bei Temperaturen um 140 °C führt zu den Bis-μ₃-phosphinidenclustern **31, 32**, wie am Beispiel von **1** und **4** gezeigt werden konnte (Gl. (12b), (12c)).

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **31** und **32** (**31**: δP = 335,6, **32**: δP = 338,4 ppm) zeigt Signale in dem für Phosphinidencluster des Typs (μ₃-PR)₂Fe₃(CO)₉ typischen Bereich [30].

Die IR-Spektren von **31** und **32** weisen, ähnlich wie die Alkyl- und Arylderivate der (μ₃-PR)₂Fe₃(CO)₉-Cluster [31], fünf Banden im Bereich von 2050–1980 cm⁻¹ auf. Im Massenspektrum von **31** findet man neben dem Molekülpeak Fragmentationenpeaks, die sich durch sukzessive Abspaltung von bis zu neun CO-Liganden aus dem Molekülion ergeben.

Als Zwischenprodukte der Umsetzung von **1** bzw. **4** mit Fe₃(CO)₁₂ lassen sich Bis-μ₂-Phosphidokomplexe **31a** und **32a** ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisen. Phosphidokomplexe des Typs (μ₂-PRH)₂Fe₂(CO)₆ können in Form von drei Isomeren A, B, C vorliegen (R in *exo,exo*-(A), *exo,endo*-(B) und *endo,endo*-Position (C)) [32]. Die Isomeren A und B werden meist in vergleich-

baren Anteiligkeiten gebildet, C fällt nur in sehr kleinen Mengen an. A und C repräsentieren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Spinsysteme des Typs A_2 , für Isomer B mit den inäquivalenten P-Atomen ist das Linienmuster eines AB-Spinsystems zu erwarten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsgemische der Umsetzung von **1** bzw. **4** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = 75,4$ bzw. $77,2$ ppm, das dem Isomer A von **31a** bzw. **32a** zugeordnet wird. Das AB-Spinsystem mit $\delta\text{P}(\text{A}) = 71,3$ und $\delta\text{P}(\text{B}) = 66,4$ ppm ($^2J(\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})) = 166,8$ Hz) bzw. $\delta\text{P}(\text{A}) = 72,7$ und $\delta\text{P}(\text{B}) = 68,1$ ppm ($^2J(\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})) = 167,5$ Hz) entspricht dem Isomer B von **31a** bzw. **32a**. Aus der Analyse der ^{31}P -NMR-Spektren ergeben sich die in Tab. I aufgeführten Daten für $^nJ(\text{PH})$ ($n = 1, 3$) und $^2J(\text{PP})$ für beide Isomeren von **31a** und **32a**.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit. [1]. Die ω -Dibutylamino-1-chloralkane ($\omega = 6, 10, 11$) wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren aus den ω -Chlor-1-alkoholen dargestellt [33].

Darstellung von 1–7

Die Suspension von festem KOH-Pulver in DMSO wurde bei einem Überdruck von 100 mbar mit PH_3 gesättigt. Anschließend wurden die jeweiligen ω -Chloralkylamine oder die Lösung der Hydrochloride in DMSO im Verlauf von 2–3 h zuge tropft. Nach Beendigung der PH_3 -Absorption wurde 1 h nachgerührt und die Reaktionsgemische mit Wasser im Verhältnis 1,5:1 verdünnt. Die sich abscheidende organische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit 50 ml Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde bei reduziertem Druck fraktionierend destilliert. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. VI.

Oxidation von 1, 2 und 4

Durch die Lösung der Phosphane **1** (1,1 g, 10,5 mmol) bzw. **2** (1,2 g, 10 mmol) in 50 ml *i*PrOH wurde 2 d trockene Luft geleitet. Nach Einengen der Reaktionsmischungen zur Trockene i. Vak. (40°C , 0,01 mbar) verblieben die Phosphonig-säuren **9a**, **9b** als farblose hygroscopische Pulver. Die Oxidation von **4** verlief langsam und unüber-

sichtlich. Nach 10 d Einleiten von Luft in eine Lösung von 1,45 g (10 mmol) **4** in 50 ml *i*PrOH zeigte die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung, daß sich neben **8c** und **9c** einige bislang nicht identifizierte Produkte gebildet hatten.

Ausbeuten: 1,3 g (86%) **9a**, 1,5 g (97%) **9b**.

9a: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{P}$ (137,1)

Ber. C 35,04 H 8,82%,

Gef. C 35,99 H 8,88%.

9b: $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$ (151,1)

Ber. C 39,73 H 9,34%,

Gef. C 39,54 H 9,08%.

Oxidation von 4 bzw. 5 mit Brom

Zur Suspension von 1,75 g (12 mmol) **4** bzw. 2,0 g (14 mmol) **5** in 40 ml Wasser wurden 5,75 g (36,0 mmol) bzw. 6,71 g (42,0 mol) Brom gegeben. Der Reaktionsablauf wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Oxidation der Ausgangsverbindungen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand aus einem 10:1-Gemisch von Isopropanol/Methanol umkristallisiert.

Ausbeuten: 2,85 g (87%) **10a**, 3,4 g (91%) **10b**.

10a: $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{BrNO}_3\text{P}$ (274,1)

Ber. C 30,67 H 6,25 N 5,11%,

Gef. C 30,15 H 6,35 N 4,92%.

10b: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BrNO}_4\text{P}$ (276,1)

Ber. C 26,10 H 5,48 N 5,07%,

Gef. C 26,22 H 5,83 N 4,67%.

Darstellung von 11–16f

Die Lösungen von **1**, **2** bzw. **4–6** im System $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (200 ml CH_2Cl_2 , 160 ml H_2O pro 100 mmol Phosphan) wurden bei 10°C mit äquimolaren Mengen der entsprechenden Alkylidide versetzt und bei $10\text{--}20^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden **11–13**, **15** durch Abtrennen der wäßrigen Phase, die dreimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. eingengt wurde, isoliert. Im Falle von **16a–16f** wurde die wäßrige Phase viermal mit je 25 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml H_2O gewaschen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde dreimal mit insgesamt 60 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. VII.

Tab. VI. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten für die Darstellung von **1–7**.

	Halogenverb. g (mol)	KOH g (mol)	Ausb. g (%)	Sdp. °C mbar	Summenformel (Molmasse) ^a		Analyse		
						C	H	N (P)	
1	57,6 (0,4)	196,4	28,3	70–71	C ₄ H ₁₂ NP	Ber.	45,70	11,51	29,47 (P)
	Me ₂ N–(CH ₂) ₂ Cl·HCl	(3,5)	(67)	1013	(105,1)	Gef.	45,53	11,32	29,35
2	39,5 (0,25)	112,2	19,8	142–143	C ₅ H ₁₄ NP	Ber.	50,40	11,84	26,00 (P)
	Me ₂ N–(CH ₂) ₃ Cl·HCl	(2,0)	(67)	1013	(119,1)	Gef.	49,38	11,33	24,68
3a	59,7 (0,24)	122,7	49,6	80	C ₁₄ H ₃₂ NP	Ber.	68,52	13,14	5,71
	<i>n</i> Bu ₂ N–(CH ₂) ₆ –Cl	(2,2)	(84)	0,05	(245,4)	Gef.	68,23	13,01	5,64
3b	16,8 (0,055)	28,1	10,2	112	C ₁₈ H ₄₀ NP	Ber.	71,71	13,37	4,65
	<i>n</i> Bu ₂ N–(CH ₂) ₁₀ –Cl	(0,5)	(61)	0,05	(301,5)	Gef.	71,37	13,40	4,69
3c	54,4 (0,17)	84,2	48,0	–	C ₁₉ H ₄₂ NP	Ber.	72,33	13,42	4,44
	<i>n</i> Bu ₂ N–(CH ₂) ₁₁ –Cl	(1,5)	(89)		(315,5)	Gef.	72,37	13,47	4,43
4	92,1 (0,5)	224,5	42,6	26–27	C ₇ H ₁₆ NP	Ber.	57,91	11,11	9,65
	Pip–(CH ₂) ₂ Cl·HCl	(4,0)	(59)	3	(145,2)	Gef.	58,23	11,23	9,73
7			11,5		C ₁₄ H ₂₉ N ₂ P	Ber.	65,59	11,40	10,93
			(18)		(256,4)	Gef.	65,47	11,34	10,87
5	93,0 (0,5)	224,5	43,2	49–51	C ₆ H ₁₄ NPO	Ber.	48,97	9,59	9,52
	Morph–(CH ₂) ₂ Cl·HCl	(4,0)	(59)	4	(147,2)	Gef.	48,85	9,55	9,52
6	25,0 (0,14)	84,2	15,4	54–55	C ₇ H ₁₆ NP	Ber.	57,91	11,11	9,65
	R–(CH ₂) ₂ Cl·HCl ^b	(1,5)	(78)	5	(145,2)	Gef.	56,47	10,95	9,68

^a M⁺ (MS): **3a**: 245; **3b**: 301; **3c**: 315; **4**: 145; **5**: 147; **6**: 145; **7**: 256; ^b R = (CH₂)₃–N(Me)–CH–.

Tab. VII. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten für die Darstellung von **11–16f**.

	Phosphan g (mmol)	R'I g (mmol)	Reaktionsbed.		Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
			Zeit (d)	Temp. (°C)				C	H	N (P)
11	10,5 (100)	14,2 (100)	3 h	0–20	23,7	C ₅ H ₁₅ INP	Ber.	24,31	6,12	
1		MeI			(96)	(247,1)	Gef.	24,50	6,15	
12	11,9 (100)	14,2 (100)	3 h	0–20	24,5	C ₆ H ₁₇ INP	Ber.	27,60	6,56	11,86 (P)
2		MeI			(94)	(261,1)	Gef.	27,94	6,81	11,53
13	1,0 (7)	1,0 (7)	3 h	10–15	1,7	C ₈ H ₁₉ INP	Ber.	33,46	6,67	4,88
4		MeI			(86)	(287,1)	Gef.	33,02	6,61	4,06
14	1,5 (10)	1,5 (10)	3 h	10–15	2,5	C ₇ H ₁₇ INPO	^a			
5		MeI			(85)	(289,1)				
15	1,6 (11)	1,6 (11)	3 h	10–15	2,6	C ₈ H ₁₉ INP	Ber.	33,46	6,67	4,88
6		MeI			(82)	(287,1)	Gef.	33,24	6,86	4,63
16a	9,9 (94)	19,9 (94)	5	20	18,3	C ₁₀ H ₂₅ INP	Ber.	37,86	7,94	4,42
1		C ₆ H ₁₃ I			(62)	(317,2)	Gef.	37,22	7,81	4,48
16b	1,9 (18)	4,1 (18)	5	20	3,3	C ₁₁ H ₂₇ INP	Ber.	39,89	8,22	4,23
1		C ₇ H ₁₅ I			(56)	(331,2)	Gef.	39,33	8,01	3,85
16c	10,3	23,5 (98)	6	20	28,1	C ₁₂ H ₂₉ INP	Ber.	41,75	8,47	4,06
(98) 1		C ₈ H ₁₇ I			(83)	(345,2)	Gef.	41,04	8,35	3,71
16d	4,9 (47)	14,0 (47)	8	20	17,5	C ₁₆ H ₃₇ INP	Ber.	47,88	9,29	3,49
1		C ₁₂ H ₂₅ I			(93)	(401,3)	Gef.	47,16	9,44	3,63
16e	2,0 (19)	6,8 (19)	8	20	8,0	C ₂₀ H ₄₅ INP	Ber.	52,51	9,92	3,06
1		C ₁₆ H ₃₃ I			(91)	(457,4)	Gef.	52,17	9,96	3,05
16f	2,0 (19)	7,3 (19)	10	20	7,8	C ₂₂ H ₄₉ INP	Ber.	54,42	10,17	2,89
1		C ₁₈ H ₃₇ I			(84)	(485,5)	Gef.	54,78	10,10	2,61

^a Produktgemisch.

Darstellung von **11a** und **11b**

Eine Lösung von 3,0 g (12,0 mmol) **11** in 10 ml H₂O wurde auf eine mit der Cl[–]- oder Br[–]-Form von Dowex (200–400 mesh) gefüllte Säule (4×30 cm) gegeben und anschließend mit 150 ml

H₂O nachgespült. Nach Abziehen des Wassers i. Vak. verblieben **11a** bzw. **11b** als farblose kristalline Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde aus einem CH₂Cl₂/MeOH-Gemisch bei –78 °C umkristallisiert.

Ausbeuten: 1,8 g (95%) **11a**, 2,3 g (96%) **11b**.

11a: C₅H₁₅CINP (155,6)

Ber. C 38,59 H 9,72 N 9,00 Cl 22,78%,
Gef. C 38,38 H 9,59 N 8,41 Cl 22,44%.

11b: C₅H₁₅BrNP (200,1)

Ber. C 30,02 H 7,56 N 7,00%,
Gef. C 29,71 H 7,51 N 6,80%.

11b wurde alternativ durch Zugabe von 10,0 g (105 mmol) MeBr zu einer Lösung von 10,3 g (98,0 mmol) **1** im Zweiphasensystem CH₂Cl₂ (130 ml)/H₂O (80 ml) bei 0 °C und anschließendem Rühren (5 h) im geschlossenen System bei 13–15 °C dargestellt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie vorstehend beschrieben.

Ausbeute: 18,9 g (96%).

C₅H₁₅BrNP (200,1)

Ber. C 30,02 H 7,56 N 7,00%,
Gef. C 29,90 H 7,83 N 6,73%.

Darstellung von 18

Zu 0,5 g (3,4 mmol) **4**, gelöst in 50 ml CH₃OH, wurden 5,7 g (40,0 mmol) CH₃I gegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei 65 °C gerührt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (71%).

C₁₁H₂₆I₂NP (457,1)

Ber. C 28,90 H 5,73 N 3,06%,
Gef. C 28,51 H 5,80 N 3,10%.

Darstellung der Ammoniumsalze 19–22

Die Lösungen der Phosphane **1** (1,5 g; 14,0 mmol), **2** (1,4 g; 12,0 mmol), **4** (1,4 g; 10,0 mmol) bzw. **5** (3,5 g; 25,0 mmol) in je 10 ml Ether wurden mit überschüssiger etherischer Lösung von HCl versetzt. Nach 10 min Rühren bei 20 °C wurde der voluminöse Niederschlag abfiltriert und viermal mit je 5 ml Ether gewaschen.

Ausbeuten: 1,42 g (70%) **19**, 1,38 g (75%) **20**, 1,26 g (72%) **21**, 2,5 g (54%) **22**.

19: C₄H₁₃CINP (141,6)

Ber. C 33,93 H 9,25 N 9,89%,
Gef. C 32,79 H 9,01 N 9,65%.

20: C₅H₁₅CINP (155,6)

Ber. C 38,59 H 9,72 N 9,00%,
Gef. C 37,36 H 9,52 N 8,51%.

21: C₇H₁₇CINP (181,6)

Ber. C 46,28 H 9,43 N 7,71%,
Gef. C 45,41 H 9,29 N 7,37%.

22: C₆H₁₅CINOP (183,6)

Ber. C 39,25 H 8,23 N 7,63%,
Gef. C 38,59 H 8,09 N 7,33%.

Darstellung des primären Phosphanoxids 23 und der Phosphonigen Säure 23a

Die Lösungen von 6,3 g (25,5 mmol) bzw. 1,0 g (4,0 mmol) **11** in 60 bzw. 10 ml H₂O wurden innerhalb von 2 h mit 87 g (25,6 mmol) bzw. 9 g (8,0 mmol) einer 1- bzw. 3-proz. H₂O₂-Lösung versetzt und anschließend 1 h bei 20 °C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (20 °C, 0,01 mbar) verblieben **23** bzw. **23a** als farblose Pulver.

Ausbeuten: 6,6 g (99%) **23**, 1,0 g (90%) **23a**.

23: C₅H₁₅INOP (263,1)

Ber. C 22,83 H 5,75 N 5,32%,
Gef. C 22,76 H 5,74 N 5,39%.

23a: C₅H₁₅INO₂P (279,1)

Ber. C 21,52 H 5,42 N 5,02%,
Gef. C 21,63 H 5,48 N 5,10%.

Oxidation von 11 mit Brom

Zu einer Lösung von 0,38 g (1,5 mmol) **11** in 5 ml Wasser wurde unter kräftigem Rühren bis zum Auftreten einer leichten Braunfärbung Brom getropft. Nach 1 h Rühren wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. (20 °C, 0,01 mbar) abgezogen. Dabei verblieb **24** in Form eines leicht gelb gefärbten Pulvers.

Ausbeute: 0,35 g (77%).

C₅H₁₅INO₃P (295,1)

Ber. C 20,35 H 5,12 N 4,75%,
Gef. C 21,19 H 5,24 N 4,85%.

Hofmannscher Abbau von 11 und 16c

Eine Lösung von 4,94 g (0,02 mol) **11** in 50 ml Wasser wurde portionsweise mit 11,2 g (0,2 mol) KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. (20 °C, 0,1 mbar) zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde innerhalb von 2 h bis auf 150 °C erhitzt. Die dabei gebildeten gasförmigen Produkte (Phosphiran, NMe₃, H₂O) wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage auskondensiert. Im Kondensat konnten Phosphiran ($\delta P = -307,7$ ppm, dtt, $^1J(PH) = 158$, $^2J(PH) = 16$ Hz; $\delta C = 0,6$ ppm, $^1J(PC) = 34,9$ Hz), Wasser ($\delta H = 4,8$ ppm) und NMe₃ ($\delta H = 2,2$ ppm) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Pyrolyserückstand bestand ausschließlich aus KOH und KI.

Eine Lösung von 0,5 g (1,4 mmol) **16c** in 20 ml H₂O wurde mit 5,0 g (89,3 mmol) KOH versetzt und 2 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 ml C₆D₆ extrahiert und das bei der

Reaktion gebildete Phosphiran bzw. OctMe₂N³¹P- und ¹³C{¹H}-spektroskopisch charakterisiert.

Darstellung der Eisencarbonylkomplexe **26–30**

Zur Lösung der Phosphane **1** (3,7 g, 35 mmol), **2** (3,0 g, 25 mmol), **4** (1,4 g, 10 mmol), **5** (7,4 g, 50 mmol) und **6** (2,9 g, 20 mmol) in Petrolether 40/60 wurde Fe₂(CO)₉ (13,0 g (36 mmol); 9,5 g (26 mmol); 4,0 g (11 mmol); 18,5 g (51 mmol); 7,5 g (21 mmol)) gegeben und die Suspension bei 40 °C 4 h gerührt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile (20 °C, 0,1 mbar) verbleibende Rückstand wurde in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung von festen Anteilen abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats verblieben dunkelbraune zähflüssige Öle, die durch Destillation i. Vak. (70–120 °C, 0,025 mbar; Kurzwegdestillationsapparat) weiter gereinigt wurden. Dabei fielen **26–28** und **30** als leicht gelb gefärbte Öle, **29** als gelbe Kristalle an.

Ausbeuten: 6,4 g (67%) **26**, 5,9 g (82%) **27**, 2,2 g (73%) **28**, 11,5 g (73%) **29**, 3,8 g (61%) **30**.

26: C₈H₁₂FeNO₄P (273,0)
Ber. C 35,19 H 4,43%,
Gef. C 35,06 H 4,63%.
M⁺–CO: 245 (MS).

27: C₉H₁₄FeNO₄P (287,0)
Ber. C 37,66 H 4,92%,
Gef. C 37,79 H 4,90%.
M⁺–CO: 259 (MS).

28: C₁₁H₁₆FeNO₄P (313,1)
Ber. C 42,20 H 5,15%,
Gef. C 42,81 H 5,31%.
M⁺–CO: 285 (MS).

29: C₁₀H₁₄FeNO₅P (315,0)
Ber. C 38,12 H 4,48 N 4,45%,
Gef. C 37,59 H 4,38 N 4,31%.
M⁺–CO: 287 (MS).

30: C₁₁H₁₆FeNO₄P (313,1)
Ber. C 42,20 H 5,15%,
Gef. C 42,18 H 5,17%.
M⁺–CO: 285 (MS).

IR-Spektren (*n*-Hexan): **26:** 2057 s, 1986 s, 1951 br, s; **27:** 2058 s, 1987 s, 1953 s; **28:** 2057 s, 1985 s, 1951 br, s; **29:** 2058 s, 1986 s, 1951 br, s; **30:** 2058 s, 1987 s, 1952 br, s.

Darstellung der Cluster **31** und **32**

Die Lösung von 3,1 g (6,0 mmol) bzw. 2,8 g (5,5 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 25 ml Xylol wurde mit 0,63 g (6,0 mmol) **1** bzw. 0,8 g (5,5 mmol) **4** bzw.

40 h auf 140 °C erhitzt. Der Reaktionsablauf wurde im Falle der Umsetzung von **1** mit Fe₃(CO)₁₂ ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bereits nach wenigen Minuten konnten im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die Signale von **26** und **31** neben denen der beiden Isomeren von **31a** beobachtet werden. Nach 3 h Reaktionsdauer verschwanden die Signale von **26** und **31a**. Die Reaktionsmischung wurde auf R.T. abgekühlt und über Kieselgel 60 (ICN Silica DCC, 60 Å) abfiltriert. Die nach Einengen des Filtrats anfallenden öligen Rückstände wurden aus *o*-Xylol bei -20 °C umkristallisiert.

Ausbeuten: 0,7 g (37%) **31**, 0,62 g (32%) **32**.

31: C₁₇H₂₀Fe₃N₂O₉P₂ (625,8)
Ber. C 32,62 H 3,22%,
Gef. C 32,70 H 2,60%.
M⁺: 626 (MS).

32: C₂₃H₂₈Fe₃N₂O₉P₂ (705,9)
Ber. C 39,13 H 4,00%,
Gef. C 38,97 H 4,02%.

IR-Spektren (Xylol): **31:** 2048 w, 2033 s, 2013 s, 1993 sh, 1988 s; **32:** 2048 sh, 2034 s, 2013 s, 1995 sh, 1989 br, s.

Kristallstrukturanalyse von **11**

Die kristallographischen Daten von **11** (Tab. VIII) wurden an einem in Markröhrchen montierten Kristall mit einem Siemens-AED-1-

Tab. VIII. Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **11**.

Formel	C ₅ H ₁₅ INP
M _r	247,06
Raumgruppe	Pbc2 ₁ (Nr. 29)
<i>a</i>	7,258(1) Å
<i>b</i>	14,428(3) Å
<i>c</i>	9,902(2) Å
<i>V</i>	1036,9(3) Å ³
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{ber}	1,583 g/cm ³
<i>t</i>	22 °C
λ (Mo–K _α)	0,71073 Å
2θ–Grenzen	5–50°
Quadranten	<i>hkl</i> , <i>h̄kl</i> , <i>h̄k̄l</i> , <i>h̄k̄l̄</i>
Gemessene Reflexe	4239
Unabhängige Reflexe	971
Mit F _o ≥ 4σ(F _o)	784
Kristallgröße	0,11×0,16×0,52 mm ³
μ(Mo–K _α)	31,4 cm ⁻¹
Transmission	0,765–0,465
Parameter	73
<i>R</i>	0,060
<i>R</i> _w	0,072
Δρ	0,74 bis -0,90 e/Å ³

Diffraktometer ermittelt. Nachdem ein Lösungsversuch in der Raumgruppe *Pbcm* fehlschlug, wurde die Struktur im nicht-zentrosymmetrischen Gegenstück mit der Schweratommethode gelöst. Obwohl eine Differenz-Fourier-Synthese nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren die Lagen der H-Atome nicht offenbarte, wurden die Positionen der CH₂- und CH₃-Gruppen nach dem Reitermodell eingesetzt. Die Atomkoordinaten

sowie ausgewählte Strukturparameter sind in Tab. IV und V zusammengestellt [34]. Zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde das Programm SHELX-76 [35] eingesetzt.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

-
- [1] Wasserlösliche Phosphane II: O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.*, **475**, 99 (1994).
- [2] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.*, **389**, 85 (1993); W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, *DE 3921295 A1*, 26.6.1989 (Hoechst AG).
- [3] E. G. Kuntz, *Chemtech.* **1987**, 570; E. Kuntz (Rhône-Poulenc), *FR-B 2314910* (1975) [*C.A.* **87**, 101944n (1977)].
- [4] W. A. Herrmann, J. Kulpe, W. Konkol, H. W. Bach, W. Gick, E. Wiebus, T. Müller, H. Bahrmann (Ruhchemie AG), *DE-B 3822036* (1988) [*C.A.* **113**, 100262g (1990)].
- [5] a) M. K. Markiewicz, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **113**, 95 (1986); R. T. Smith, M. C. Baird, *Trans. Met. Chem.* **6**, 197 (1981); R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **2**, 1138 (1983);
b) E. Renaud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **419**, 403 (1991).
- [6] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **100**, 117 (1988).
- [7] W. A. Herrmann, *Hoechst High Chem. Magazin* **13**, 15 (1992).
- [8] B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **66**, 143 (1991).
- [9] Die Ergebnisse sind zum Teil Gegenstand einer Patentanmeldung: S. Kucken, O. Stelzer, N. Weferling (Hoechst AG), *HOE 94/49*.
- [10] E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, 198.
- [11] K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svara, N. Weferling, *Z. Naturforsch.* **45 b**, 203 (1990); *EP 307,702* (22. 3. 1989) (Hoechst AG); *EP 307,717* (22.3.1989) (Hoechst AG); *US 5003108* (26.3.1991) (Hoechst AG).
- [12] a) H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, in: ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 93, 100, 315, 530, Thieme Verlag, Stuttgart (1984);
b) H. Günther, *Angew. Chem.* **84**, 907 (1972); B. Dischler, *Z. Naturforsch.* **20a**, 888 (1965);
c) A. T. Bottini, M. K. O'Rell, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 429;
d) I. Lukes, K. Bazakas, P. Herrmann, P. Vojtisek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 939.
- [13] Die ¹H-NMR-Daten sind bei den Autoren abrufbar.
- [14] a) A. W. Frank, in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausg.): *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 255, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972);
b) P. Beck, in G. M. Kosolapoff, L. Maier (Herausg.): *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 2, S. 189, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972);
c) S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, ¹³P-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag (1993), G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **34**, 1832 (1969).
- [15] R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 319 (1968).
- [16] a) S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 2, ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag (1992);
b) W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **98**, 381 (1986);
c) G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard, *¹⁵N NMR Spectroscopy*, p. 127, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
- [17] M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4227 (1983); M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima, N. Inamoto, *Phosphorus Sulfur* **18**, 11 (1983).
- [18] E. V. Dehmlov, S. S. Dehmlov, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., S. 73, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993); C. Ferri, *Reaktionen der organischen Synthese*, S. 353, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1978).
- [19] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, A. J. Thuillier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1988**, 99.
- [20] F. Mathey, *Chem. Rev.* **90**, 997 (1990).
- [21] H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Manatt, *Org. Magn. Reson.* **21**, 494 (1983).
- [22] E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **84**, 779 (1972).
- [23] W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960).
- [24] W. Bähr, H. Theobald, *Organische Stereochemie – Begriffe und Definitionen*, S. 52, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973).
- [25] G. Kabisch, *Raman Spectr.* **9**, 279 (1980).
- [26] G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **123**, 989 (1990).
- [27] J. R. Lambert, A. R. Vagenas, *Org. Magn. Reson.* **17**, 265, 270 (1981).

- [28] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967).
- [29] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, S. 87, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966).
- [30] A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone, in J. G. Verkade, L. D. Quin (Herausg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, S. 559, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, Florida (1987).
- [31] K. Evertz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **120**, 937 (1987), H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282**, 23 (1985).
- [32] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **222**, 263 (1981).
- [33] a) T. D. Perrine, *J. Org. Chem.* **18**, 1356 (1953);
b) C. E. Coulthard, H. H. L. Levene, F. L. Pyman, *Biochem. J.* **27**, 735 (1933); R. F. A. Altman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **57**, 941 (1938); T. Schinzel, G. Benoit, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 501 (1939).
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401168, der Autoren und des Zeitschriftentitzats angefordert werden.
- [35] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Cambridge (1976).