

Wasserlösliche Phosphane, XIV [1]

Hydrophile Derivate des Triphenylphosphans mit NH₂-, COOH- und P(O)(OR)₂-funktionalisierten Seitenketten

Water Soluble Phosphanes, XIV [1].

Hydrophilic Derivatives of Triphenylphosphane with NH₂, COOH and P(O)(OR)₂ Functionalized Side Chains

Christian Liek, Peter Machnitzki, Thomas Nickel, Stefan Schenk, Michael Tepper und Othmar Stelzer

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Stelzer. Fax: (049) 20 24 39 25 17.

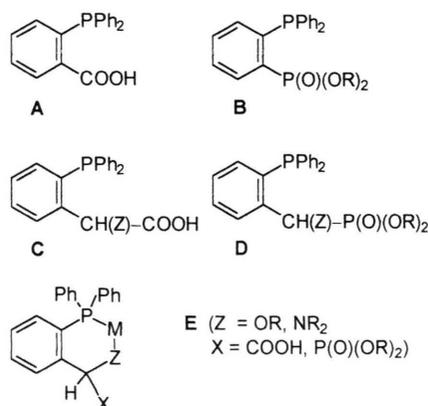
Z. Naturforsch. **54 b**, 1532–1542 (1999); eingegangen am 7. Juli 1999

Aminomethyl, Carboxymethyl, Phosphanomethyl Derivatives, α -Amino- and α -Hydroxymethyl Phosphonic Acid and Phosphane Oxide Derivatives, 2-Diphenylphosphano Cinnamic Acid

Nucleophilic phosphorylation of *ortho*-fluorophenylacetic acid or *ortho*-fluorobenzylamine with PhPH₂ using KOtBu as the base affords the hydrophilic tertiary phosphanes **3** and **4a** with terminal CH₂-COOH and CH₂-NH₂ substituents. The corresponding secondary phosphane ligands **2** or **5** may be obtained by Pd-catalyzed P-C coupling of *ortho*-iodophenylacetic acid with PhPH₂ or selective nucleophilic phosphorylation of *ortho*-fluorophenylacetic acid. Novel phosphonomethyl derivatives **7a**, **7b** of triphenylphosphane have been obtained in a two stage synthesis using *ortho*-iodobenzylchloride or *meta*-iodobenzylbromide as starting materials. Arbusov reaction with P(OEt)₃ and Pd-catalyzed P-C coupling reactions with Ph₂PH gave the esters **7a**, **7b**. Purification of **7a** was achieved via its BH₃ adduct **8a**. Deprotection, hydrolysis and neutralisation with NaOH affords the water soluble sodium salts **9a,9b**. α -Hydroxy and α -benzylamino derivatives **12** and **14** of *ortho*-diphenylphosphanobenzyl phosphonate (e.g. **7a**) and the corresponding Me₂P(O) analogs **13** and **16** are accessible in a straightforward manner by addition of (MeO)₂P(O)H or Me₂P(O)H to *ortho*-phosphanobenzaldehyde **11a** or its benzaldimino derivative **15**, respectively. An improved synthesis for **11a-11c** has been developed. Reaction of **11a** with the Wittig reagent Ph₃P=C(H)COOEt and subsequent hydrolysis of the intermediate ester **17a** affords *ortho*-diphenylphosphano cinnamic acid **17**. The catalytical activity of **1**, **9a, 9b** and related ligands in Suzuki-type coupling reactions has been investigated.

Derivate des Triphenylphosphans mit COOH- und P(O)(OR)₂-Gruppen (z.B. **A** [2], **B** [3]) sind als Katalysatorliganden für die Hydroformylierung und Oligomerisation von Olefinen [4] sowie die Carbonylierung von Benzylhalogeniden in Zweiphasensystemen [3] von Bedeutung. Durch Immobilisierung aromatischer Phosphane mit P(O)(OR)₂-Resten (**B**) an anorganischen Materialien (Zirkonium(IV)-phosphat, -phosphonat, -phosphit) wurden geträgerte Katalysatoren erhalten, die für Hydroformylierungs- und Heck-Reaktionen in heterogenen Systemen mit Erfolg eingesetzt wurden [5, 6].

Die Einschlebung einer CH(Z)-Brücke in **A** und **B** führt zu Liganden **C** bzw. **D** mit flexibler



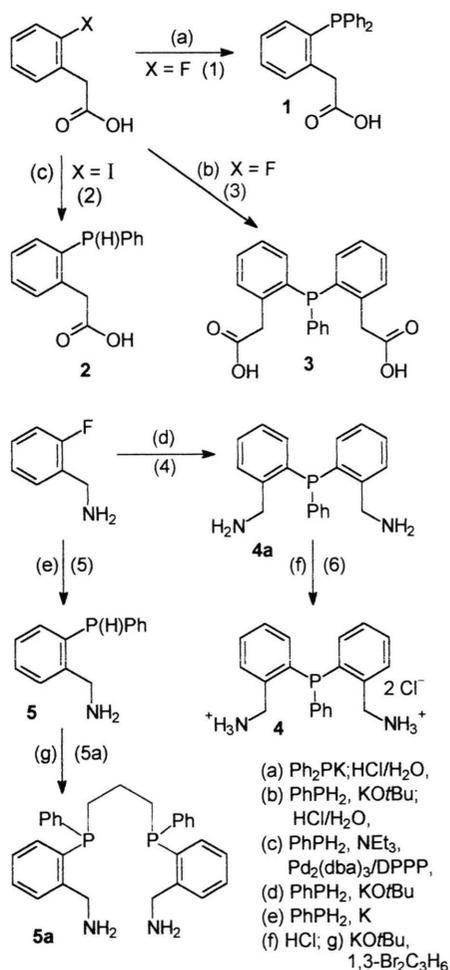
Verknüpfung der peripheren polaren Gruppierungen mit dem starren aromatischen Ph_3P -Gerüst und einer zusätzlichen Funktionalität in α -Position. Durch diese strukturelle Änderung wird die Zugänglichkeit der polaren Gruppierungen bei Solvationsprozessen (und damit die Löslichkeit der Phosphanliganden) sowie die Salzbildung und Komplexierung beeinflusst. Mit $Z = \text{OH}$, NR_2 gelangt man im Falle der *ortho*-Isomeren zu chiralen, potentiell hemilabilen P,O- bzw. P,N-Hybridliganden [7], die bei katalytischen Prozessen freie Koordinationspositionen im aktiven Komplex (**E**) reversibel zu besetzen in der Lage sind.

Für die Synthese von Liganden des Typs **C** und **D** boten sich prinzipiell zwei verschiedene Synthesewege an: 1) die Einführung der Phosphanogruppierung in Derivate der Halogenphenyllessigsäuren, Halogenbenzylamine oder Halogenbenzylphosphonsäuren durch nucleophile Phosphanierung mit Alkalimetallphosphiden [8] oder durch metallkatalysierte P-C-Kupplung mit primären oder sekundären Phosphanen [9] sowie 2) die Addition von Phosphiten oder sekundären Phosphanoxiden an Formyl- oder Acetyl-derivate des PPh_3 . Die große Anwendungsbreite der beiden unter Punkt 1 aufgeführten Verfahren konnte im Rahmen eigener Arbeiten an zahlreichen Beispielen demonstriert werden.

Synthese von Phosphanophenyllessigsäuren und -benzylaminen durch nucleophile Phosphanierung und Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen

Phosphanophenyllessigsäuren sind als multifunktionelle wasserlösliche Phosphane für den direkten Einsatz als Katalysatorliganden in der Zweiphasenkatalyse [10, 11] von Bedeutung. Ihre vielfältige Reaktivität macht sie zu interessanten Ausgangsverbindungen für die Synthese maßgeschneiderter Liganden. Monofunktionelle Derivate, z.B. **1**, sind, wie wir jüngst zeigen konnten [8d], auf einfache Weise durch nucleophile Phosphanierung von Fluorphenyllessigsäure in hohen Ausbeuten zugänglich (Gl. (1)). Das dabei angewandte Verfahren läßt sich jedoch nicht auf die Synthese des sekundären Phosphans **2** oder des tertiären bifunktionellen Derivats **3** übertragen. Das tertiäre Phosphan **3** läßt sich selektiv durch Umsetzung von Phenylphosphan mit *ortho*-Fluorphenyllessigsäure im Sinne einer

nucleophilen Phosphanierung unter Verwendung von KOtBu als Base erhalten (Gl. (3)). Die Synthese des sekundären Phosphans **2** gelingt in befriedigender Weise durch Pd-katalysierte P-C-Kupplung [9] von *ortho*-Iodphenyllessigsäure (oder ihres NEt_3H^+ -Salzes) [12] mit Phenylphosphan im molaren Verhältnis von *ca.* 1:1. Als Katalysator wird dabei ein 1:2-Gemisch von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (*dba* = Dibenzylidenacetone) und 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan eingesetzt [9a] (Gl. (2)), das als Präkatalysator im Gegensatz zu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [13] bei P-C-Kupplungsreaktionen am PhPH_2 stets zu homogenen katalytisch aktiven Systemen führt.



Phosphanylbenzylamine mit primären Aminogruppen sind als Ausgangsverbindungen für die Synthese polymerisierbarer Phosphane durch Acylierung mit Acryl- oder Methacrylsäurechlorid von

Interesse [14]. Das sekundäre Phosphanylbenzylamin **5** [8d] bzw. das tertiäre bifunktionelle Phosphan **4a** erhält man durch nucleophile Phosphanierung von *ortho*-Fluorbenzylamin mit PhPHK oder Phenylphosphan unter Verwendung von KO^tBu als Base (Gl. (4), (5)). Durch geeignete Wahl des molaren Verhältnisses der Reaktanden kann die Produktbildung zugunsten von **4a** und **5** gesteuert werden. **4a** wurde als Bis-ammoniumsalz **4** in analytisch reiner Form isoliert. Seine Löslichkeit in Wasser zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (20°C: 27 g/l, 70°C: 182 g/l).

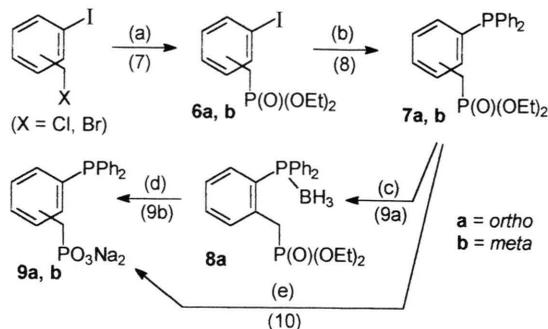
Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen **4a** und **5** für die CH₂-Gruppierungen mit den inäquivalenten H-Atomen die teilweise entarteten Linienmuster des AB-Teils von ABX-Spinsystemen (A, B = ¹H; X = ³¹P) [15]. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **2-4** zeigen erwartungsgemäß zehn Resonanzen im aromatischen Bereich. Für die CH₂-Gruppierungen werden Signale bei *ca.* 40 mit Dublettfeinstruktur (³J(P-C)) beobachtet.

Das gut zugängliche sekundäre Phosphan **5** stellt einen interessanten Baustein für die Synthese chiraler und zweizähliger Phosphane dar, wie wir am Beispiel von **5a** zeigen konnten. Es ist auf einfache Weise durch Umsetzung von **5** mit 1,3-Dibrompropan unter Verwendung von KO^tBu als Base zugänglich. **5a**, das als Diastereomerengemisch (Mesoform, Racemat) anfällt, ist ein potentiell vierzähliger P₂N₂-Hybridligand, dessen Koordination an Übergangsmetalle sich durch den pH-Wert der Lösung (Protonierung der NH₂-Donorgruppen) steuern läßt.

Aufbau von (2-Diphenylphosphano)-benzylphosphonsäuren durch Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen

Derivate des Triphenylphosphans mit Phosphonatogruppierungen des Typs **B** [3] erwiesen sich als aktive Katalysatorliganden für Carbonylierungsreaktionen [3b], Telomerisationsreaktionen von 1,3-Dienen und Suzuki-Kupplungsreaktionen [16] in Zweiphasensystemen. Sie lassen sich an anorganischen Trägermaterialien immobilisieren und so in aktive heterogene Katalysatorsysteme überführen [5, 6, 17]. In diesem Zusammenhang schien es interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die Einschlebung eines Methylenspacers zwischen den aromatischen Grundkörper und die Phosphonato-

gruppierung auf die katalytische Aktivität der Metallkomplexe der resultierenden Phosphane ausübt.



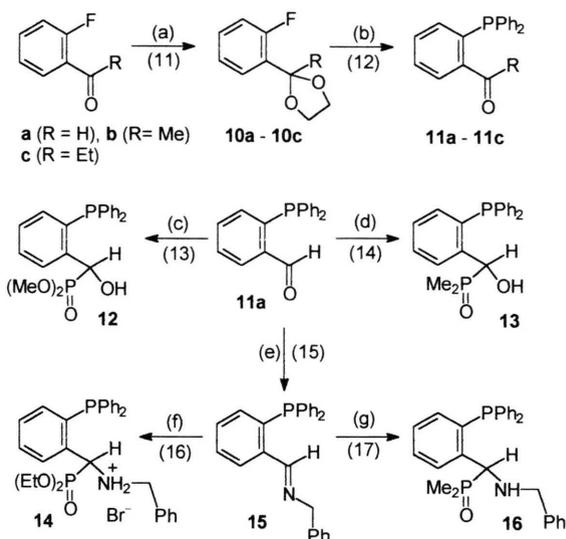
(a) P(OEt)₃; (b) Ph₂PH, NEt₃, Pd(PPh₃)₄; (c) THF-BH₃;
(d) Morpholin, Me₃SiBr, H₂O/NaOH; (e) Me₃SiBr, H₂O/NaOH

Die Synthese von **7a, 7b** gelingt durch Pd-katalysierte P-C-Kupplung der 2- bzw. 3-Iodobenzylphosphonsäurediethylester **6a, 6b** mit Ph₂PH unter Verwendung von Triethylamin als Base und Pd(PPh₃)₄ [13] als Katalysator (Gl. (8)). **7a** und **7b** zeigen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum getrennte Signale für die Ph₂P- und P(O)(OEt)₂-Gruppierung (**7a**: δP = -14.6, 27.1; **7b**: δP = -4.0, 26.8). Die Vorstufen **6a** und **6b** (**6a**: δP = 26.4; **6b**: δP = 26.5) für die Synthese von **7a, 7b** sind durch Arbusov-Reaktion [18] zwischen *ortho*- bzw. *meta*-Iodobenzylchlorid oder -bromid und Triethylphosphit in hohen Ausbeuten zugänglich (Gl. (7)). Zur Reinigung wird **7a**, das bei der Umsetzung nach Gl. (8) als viskoses Öl anfällt, in das entsprechende Boran-Addukt **8a** (δP = -14.6, 27.1) überführt (Gl. (9a)). **8a** erhält man als farblosen Festkörper, der sich zur weiteren Reinigung aus Aceton umkristallisieren läßt. Abspaltung der BH₃-Schutzgruppe in **8a** gelingt mit Morpholin. Die Esterverseifung von **8a** und **8b** mit Me₃SiBr [19] und anschließende Hydrolyse und Neutralisation mit NaOH führen zu den Na-Phosphonaten **9a, 9b** (Gl. (9b, 10)). Die Koordination des BH₃ bei der Bildung von **8a** erfolgt an der Ph₂P-Gruppierung, wie die Analyse des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrens zeigt (**8a**: δP = 21-22, breit, 26.6; **7a**: δP = -14.6, 27.1). Die Verbindungen **6a, 6b-9a, 9b** wurden analytisch und anhand ihrer ¹H-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert. Die Löslichkeit der isomeren Phosphane **9a, 9b** in Wasser unterscheidet sich in signifikanter Weise (**9a**: 20 g/l, **9b**: 240 g/l, 20°C). Die geringere Löslichkeit von **9a** ist möglicherweise auf

die Behinderung der Solvation der polaren PO₃-Gruppe durch den sperrigen *ortho*-ständigen PPh₂-Rest zurückzuführen.

Additionsreaktionen an *ortho*-Diphenylphosphanobenzaldehyd

Für die Synthese von *ortho*-Diphenylphosphanobenzaldehyd (**11a**) wurden in der Literatur zwei Verfahren ausgehend von Brom- oder Fluorbenzaldehyd beschrieben [20a,20b]. Das Verfahren nach [20a] liefert **11a** nur in einer Gesamtausbeute von 32 %. Die Synthese von **11a** nach [20b] durch Umsetzung von Fluorbenzaldehyd mit KPPH₂ konnte von uns nicht reproduziert werden. Wird anstelle des freien Fluorbenzaldehyds jedoch das auf einfache Weise zugängliche Acetal **10a** eingesetzt, so erhält man **11a** in einer Ausbeute von ca.75 % (Gl. (11), (12)). Dieses Verfahren läßt sich auch für die Synthese von **11b** [20c] und **11c** [20d] mit Erfolg einsetzen. Als Ausgangsmaterialien dienen dabei kommerziell erhältliches 2-Fluoracetophenon bzw. 2-Fluorpropiophenon.



(a) HO-C₂H₄-OH, *p*-MeC₆H₄SO₃H, cat.; (b) Ph₂PK;
(c) (MeO)₂P(O)H, NH₃; (d) Me₂P(O)H, NH₃; (e) PhCH₂NH₂;
(f) (EtO)₂P(O)H; HBr; (g) Me₂P(O)H

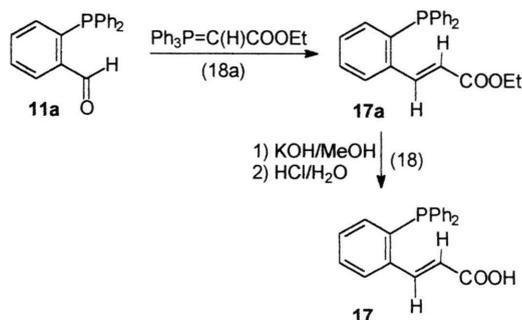
Die Addition von Diethylphosphit oder Dimethylphosphanoxid an **11a** in Gegenwart katalytischer Mengen Ammoniak führt zum α-Hydroxyphosphonsäuredimethylester **12** bzw. dem α-Hydroxyphosphanoxid **13** (Gl. (13), (14)). Eine

zu **12** analoge Verbindung erhielten Kant *et al.* [21] durch Addition von P(OSiMe₃)₃ an **11a** und nachfolgende Hydrolyse.

Durch Kondensation von *ortho*-Diphenylphosphanobenzaldehyd (**11a**) mit primären Aminen ist eine breite Palette ein- und mehrzähliger sowie chiraler Schiff-Basen [22] zugänglich, die als Katalysatorliganden zunehmende Bedeutung erlangt haben.

Das von **11a** abgeleitete Benzaldimin **15** (Gl. (15)) reagiert mit (EtO)₂P(O)H unter Bildung des α-Benzylaminophosphonsäurediethylsters, der als Hydrobromid (**14**) isoliert wurde (Gl. (16)). Mit Me₂P(O)H erhält man das α-Benzylaminophosphanoxid **16** (Gl. (17)). Auf analoge Weise erhielten Maier und Diel [23] eine ganze Palette kernsubstituierter Aminoarylmethylphosphonsäuren.

Infolge der asymmetrischen Substitution am α-C-Atom sind die Methylgruppen der Me₂P(O)-Gruppierung in **16** diastereotop, wie die Beobachtung von zwei Signalen im ¹H-NMR-Spektrum (δH = 1.63 (²J(PH) = 12.7 Hz), 1.11 (²J(PH) = 12.5 Hz) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt (δC = 14.2 (¹J(PC) = 66.6, ⁵J(PC) = 4.1 Hz), 15.3 (¹J(PC) = 68.3, ⁵J(PC) = 2.9 Hz)). Entsprechendes gilt für die H-Atome der CH₂-Ph-Gruppe, für die das Vierlinienmuster eines AB-Spinsystems beobachtet wird (δH(A) = 3.47, δH(B) = 3.16, ²J(HH) = 13.2 Hz).

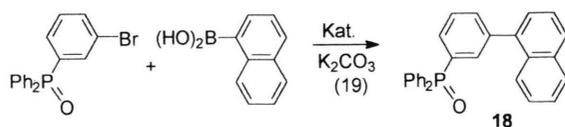


Eine weitere Möglichkeit, zu Derivaten des PPh₃ mit peripheren COOH-Gruppierungen (z.B. **17**) zu gelangen, stellt die Umsetzung von *ortho*-Diphenylphosphanobenzaldehyd **11a** mit COOR-funktionalisierten Yliden, z.B. (Triphenylphosphoranyliden)-essigsäureethylester, im Sinne einer Wittig-Reaktion [24] dar (Gl. (18)). Die sterische Abschirmung der C=O-Doppelbindung in **11a** und die im Vergleich zu Ph₃P=CH₂ verminderte Reaktivität von Ph₃P=C(H)COOEt bewirken, daß

die Umsetzung erst unter drastischen Bedingungen erfolgt. Die vollständige Abtrennung des bei der Wittig-Reaktion gebildeten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ vom primär gebildeten Ester **17a** [25] bereitete Schwierigkeiten. Nach Verseifung und Fällung mit HCl konnte die Säure **17** in reiner Form erhalten werden. Sie fällt als *trans*-Isomer an, wie die Größe der Kopplungskonstanten $^3J(\text{HH})$ mit 15.7 Hz im $\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ -Fragment zeigt, die in dem für *trans*-ständige H-Atome an olefinischen Doppelbindungen typischen Bereich von $^3J(\text{HH})$ liegt [26]. Natrium- und Kaliumsalz von **17** zeichnen sich durch ungewöhnlich große Löslichkeit in Wasser aus.

Suzuki-Kupplungsreaktionen im Zweiphasensystem

Neben der Pd(0)-katalysierten C-C-Kupplung zwischen Olefinen und Aryl- oder Vinylhalogeniden (Heck-Reaktion) spielt die als Suzuki-Reaktion [27] bezeichnete Pd-assistierte C-C-Verknüpfung von Arylboronsäuren mit Aryl- und Heteroarylhalogeniden in der organischen Synthesechemie für den Aufbau mehrkerniger aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen eine bedeutende Rolle. Als Modellreaktion zur Überprüfung des katalytischen Potentials der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Phosphane **1**, **9a**, **9b** wurde die Umsetzung von *meta*-Bromphenyldiphenylphosphanoxid [16] ($\delta\text{P} = 23.3$) und 1-Naphthalinboronsäure im Zweiphasensystem Toluol/Wasser, Ethylenglykol gewählt, die das Phosphanoxid **18** mit dem sperrigen 3-Phenyl-(1-naphthyl)-Rest liefert (Gl. (19)) und deren Ablauf $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Zu Vergleichszwecken wurden die Phosphane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{COOH}$ (**A**) [2] und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-3-\text{PO}_2\text{Na}_2$ (**A'**) [3] in die Untersuchungen einbezogen, um den Effekt der CH_2 -Spacergruppierung auf die katalytische Aktivität aufzuzeigen. Der Katalysator wurde separat durch Zugabe von acht Äquivalenten der jeweiligen Phosphanliganden zu Palladium(II)-acetat in Ethylenglykol gebildet.



Der Vergleich des nach einer Reaktionsdauer von 20 h erreichten Umsatzes weist **1**

(47 %) als den am wenigsten aktiven Phosphanliganden aus, gefolgt vom Na-Salz der *ortho*-Diphenylphosphanobenzoessäure (63 %). Die Aktivitäten der Phosphonatophosphane **9a** (83 %) und **9b** (89 %) unterscheiden sich nur wenig von der des $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-3-\text{PO}_2\text{Na}_2$ (88 %) mit direkt an den aromatischen Rest gebundener PO_3^{2-} -Gruppe.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit. [1]. Phenylphosphan [28], Diphenylphosphan [29] und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [13] wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 2-Fluorbenzaldehyd, 2-Fluorbenzylamin, 2-Fluoracetophenon, 2-Fluorpropiophenon 2-Fluorphenylessigsäure, 2-Iodobenzylchlorid wurden von der Fa. Fluorochem GmbH und Aldrich GmbH bezogen. Die Verbindungen **10a-10c** wurden ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Fluorbenzaldehyd, 2-Fluoracetophenon und 2-Fluorpropiophenon nach bekannten Verfahren dargestellt.

Darstellung von 2

Zu einer Lösung von 5.00 g (19.1 mmol) 2-Iodphenylessigsäure in 80 ml Acetonitril wurden unter Rühren 2.10 g (19.1 mmol) PhPH_2 und 5.79 g (57.24 mmol) NEt_3 gegeben. Nach Zugabe des Katalysators [0.175 g (0.19 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 0.16 g (0.38 mmol) 1,3-Bis(diphenylphosphano)-propan] wurde die Reaktionsmischung 18 h auf 90°C erhitzt. Nach Abziehen aller flüchtiger Anteile i. Vak. wurden 60 ml 0.5 m NaOH zugegeben und die Mischung dreimal mit je 30 ml Ether und *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden verworfen. Auf Zugabe von 15 ml conc. HCl zur wässrigen Phase schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Ether extrahiert wurde. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. verblieb **2** als cremefarbenes Pulver.

Ausbeute: 2.95 g (63 %).

2: Mol.-Gew. 244.2, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , *m/e*) 244.

Ber. C 64.12 H 5.77 % (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}\cdot\text{H}_2\text{O}$),
Gef. C 64.61 H 5.56 %.

^1H -NMR (C_6D_6 , δ): 6.85-7.35 (arom. H), 5.45 (PH, $J = 220.7$ Hz), 3.68 (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , δ): 177.4, 138.2 ($J = 18.6$ Hz), 136.2 ($J = 7.4$ Hz), 135.0 ($J = 12.9$ Hz), 134.4 ($J = 17.0$ Hz), 134.3 ($J = 9.9$ Hz), 131.2 ($J = 3.6$ Hz), 129.3, 128.8 ($J = 6.4$ Hz), 128.6, 127.7 ($J = 3.3$ Hz), 40.3 ($J = 15.5$ Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , δ): -48.2 ($J = 221$ Hz).

Darstellung von 3

Zu einer Lösung von 8.15 g (52.9 mmol) 2-Fluorphenylessigsäure in 40 ml Methanol wurden 6.53

g (58.2 mmol) KO t Bu gegeben und die Reaktionsmischung bei 20°C 1 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) aufgenommen, 2.90 g (26.4 mmol) PhPH₂ und 6.53 g (58.2 mmol) KO t Bu zugegeben und die Reaktionsmischung 4 d bei 60°C gerührt. Anschließend wurde mit 10 ml Wasser versetzt und der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibende Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Der auf Zugabe von 10 ml conc. HCl gefällte Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhielt **3** als farblosen Rückstand.

Ausbeute: 8.29 g (83 %).

3: Mol.-Gew. 378.4, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 378.

Ber. C 66.66 H 5.34 % (ber. für C₂₂H₁₉O₄P·H₂O),
Gef. C 66.54 H 5.55 %.

¹H-NMR (Aceton-d₆): 7.3-7.4, 7.1-7.25, 6.85-6.90 (arom. H), 3.75-3.95 (CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (Aceton-d₆): 172.5, 140.7 ($J = 27.2$ Hz), 136.6, 136.6 ($J = 11.7$ Hz), 134.7 ($J = 19.8$ Hz), 134.6, 131.7 ($J = 5.1$ Hz), 130.0, 129.7, 129.5 ($J = 6.9$ Hz), 128.1, 39.9 ($J = 22.9$ Hz); ³¹P{¹H}-NMR (Aceton-d₆): -23.0.

Darstellung von **4** und **4a**

Zu einer Lösung von 1.54 g (13.7 mmol) KO t Bu in 70 ml DME wurden 3.0 g (27.3 mmol) PhPH₂ gegeben und das Reaktionsgemisch 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.71 g (13.7 mmol) 2-Fluorbenzylamin zugefügt und das Reaktionsgemisch 12 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf R. T. wurde ein weiteres Äquivalent an KO t Bu und 2-Fluorbenzylamin zugegeben und erneut 12 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der verbleibende Rückstand in 50 ml Wasser aufgeschlämmt und das Gemisch dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit K₂CO₃ getrocknet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand wurde durch Vakuumdestillation (Badtemperatur 130°C, 0.003 mbar) das bei der Reaktion als Zwischenprodukt gebildete sekundäre Phosphan **5** weitgehend abgetrennt. Bei Erhöhen der Badtemperatur auf 250°C (0.003 mbar) destillierte **4a** in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Ausbeute: 5.89 g (67 %).

Die oben erhaltene Menge an **4a** (5.89 g, 18.4 mmol) wurde in 10 ml Methanol suspendiert und mit 5 ml ca. 10-proz. HCl versetzt. Beim Einengen des Reaktionsgemisches auf die Hälfte des Volumens schied sich **4** als farbloser Feststoff ab, der abfiltriert und zur weiteren Reinigung aus Wasser/Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 5.2 g (72 %) **4**.

4a: Mol.-Gew. 320.4, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 320.

Ber. C 74.98 H 6.61 N 8.74 %,
Gef. C 74.05 H 6.86 N 8.75 %.

¹H-NMR (Aceton-d₆): 6.75-6.85, 7.0-7.6 (arom. H), 4.5-4.6 (CH₂, $J(AB) = 16.55$, $J(AX) = 2.34$, $J(BX) = 2.34$ Hz), 2.0-2.05 (NH₂); ¹³C{¹H}-NMR (Aceton-d₆): 146.2 ($J = 23.2$ Hz), 137.1 ($J = 9.7$ Hz), 135.4 ($J = 12.7$ Hz), 135.1 ($J = 20.4$ Hz), 133.9, 129.8, 129.7, 129.6 ($J = 7.1$ Hz), 129.2 ($J = 5.3$ Hz), 127.5 ($J = 1.0$ Hz), 45.2 ($J = 23.9$ Hz); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): -24.4.

4: Mol.-Gew. 393.3

Ber. C 61.08 H 5.89 N 7.12 %,
Gef. C 60.92 H 5.86 N 7.21 %.

¹H-NMR (D₂O): 6.8-7.8 (arom. H), 4.44; ¹³C{¹H}-NMR (D₂O): 138.0 ($J = 24.9$ Hz), 135.5 ($J = 19.8$ Hz), 135.4 ($J = 11.2$ Hz), 135.4, 134.2 ($J = 4.6$ Hz), 132.1, 131.6, 131.1, 130.8 ($J = 11.7$ Hz), 130.8, 41.1 ($J = 24.8$ Hz); ³¹P{¹H}-NMR (D₂O): -24.7.

Darstellung von **5**

27.40 g (248.9 mmol) Phenylphosphan wurden in 100 ml DME bei 0°C mit 9.73 g (248.9 mmol) Kaliummetall umgesetzt. In die so erhaltene Kaliumphenylphosphidlösung wurden 23.96 g (191.5 mmol) 2-Fluorbenzylamin, gelöst in 25 ml DME, gegeben und die Reaktionsmischung anschließend 6 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand i. Vak. (0.01 mbar) bei 160°C fraktionierend destilliert. Bei Erhöhung der Badtemperatur auf ca. 250°C erhielt man das tertiäre Phosphan **4a**.

Ausbeute: 28.1 g (68 %) **5**.

5: Mol.-Gew. 215.2, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 215.

Ber. C 72.54 H 6.56 N 6.51 %,
Gef. C 72.39 H 6.59 N 6.49 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6.95-7.41 (arom. H), 5.19 (PH, $J = 219.4$ Hz), 3.75, 3.87 (CH₂, $J = 14.4$, 1.49, 0.57 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): 149.5 ($J = 15.6$ Hz), 135.6 ($J = 6.2$ Hz), 134.6 ($J = 11.0$ Hz), 134.4 ($J = 17.3$ Hz), 133.3 ($J = 12.6$ Hz), 129.3, 128.8, 128.7 ($J = 9.2$ Hz), 128.0 ($J = 4.0$ Hz), 127.0 ($J = 2.8$ Hz), 48.2 ($J = 15.5$ Hz); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): -48.4 ($J = 223.0$ Hz).

Darstellung von **5a**

Zu einer Lösung von 1.15 g (10.2 mmol) KO t Bu in 30 ml DME und 2.00 g (9.3 mmol) **5** wurden 0.94 g (4.64 mmol) 1,3-Dibrompropan innerhalb von 1 h zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei R. T. gerührt. Nach

Zugabe von 20 ml Wasser wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen. Es wurde mit je 30 ml Toluol extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 2.07 g (95 %).

5a: Mol.-Gew. 470.5, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 470.

Ber. C 74.03 H 6.85 N 5.95 %,

Gef. C 73.71 H 7.24 N 5.87 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -29.40, -29.43.

Darstellung von **6a** und **6b**

Die Mischung von 9.4 g (56.0 mmol) Triethylphosphit und 9.6 g (38.0 mmol) 2-Iodbenzylchlorid bzw. 9.50 g (32.0 mmol) 3-Iodbenzylbromid wurde unter Rühren auf ca. 130°C erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (EtCl, EtBr) wurde das überschüssige Triethylphosphit i. Vak. (60°C, 0.01 mbar) abgezogen. Dabei blieben die Verbindungen **6a** und **6b** als farblose Flüssigkeiten zurück.

Ausbeuten: 13.0 g (97 %) **6a**, 10.9 g (95 %) **6b**.

6a: Mol.-Gew. 354.1, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 354.

Ber. C 37.31 H 4.55 %,

Gef. C 37.60 H 4.86 %.

^1H -NMR (C_6D_6): 6.8-7.9 (arom. H), 4.02 (OCH_2), 3.37 ($\text{CH}_2\text{-P}$), 1.23 (CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 139.8 ($J = 3.1$ Hz), 135.6 ($J = 8.1$ Hz), 130.8 ($J = 5.1$ Hz), 128.7 ($J = 3.1$ Hz), 128.4 ($J = 3.1$ Hz), 101.4 ($J = 9.2$ Hz), 62.4 ($J = 6.1$ Hz), 38.6 ($J = 138.4$ Hz), 16.5 ($J = 6.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 26.4.

6b: Mol.-Gew. 354.1, massenspektrometr. bestimmt: (M^+ , m/e) 354.

Ber. C 37.31 H 4.55 %,

Gef. C 37.83 H 4.70 %.

^1H -NMR (CDCl_3): 6.92-7.53 (arom. H), 3.92 (OCH_2 , q , $J = 7.1$ Hz), 2.96 (P-CH_2 , $J = 21.9$ Hz), 1.14 (CH_3 , $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 138.6 ($J = 7.1$ Hz), 135.9 ($J = 4.1$ Hz), 134.2 ($J = 8.5$ Hz), 130.2 ($J = 3.1$ Hz), 129.1 ($J = 6.1$ Hz), 94.3, 62.2 ($J = 7.1$ Hz), 32.8 ($J = 138.4$ Hz), 16.5 ($J = 6.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 26.5.

Darstellung von **7a**, **7b** und **8a**

Eine Lösung von 4.96 g (14.0 mmol) **6a** bzw. **6b** in 50 ml Toluol wurde mit 1.52 g (15.4 mmol) Kaliumacetat sowie 2.8 ml einer 0.01 m Palladiumacetatlösung in Dimethylacetamid (0.2 %) versetzt und 2.61 g (14.0 mmol) Ph_2PH zugegeben. Nach 4 d Rühren bei 80-90°C wurden

50 ml entgastes Wasser zugesetzt und die Reaktionsmischungen zweimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die Rohprodukte bei 80°C i. Vak. getrocknet. Ausbeuten: 4.4 g (76 %) **7a**, 5.43 g (94 %) **7b**.

Zur weiteren Reinigung wurde **7a** in das Boranaddukt **8a** überführt. Hierzu wurden 18.26 g (44.3 mmol) **7a** mit 50 ml einer 1 m Lösung von $\text{BH}_3\text{-THF}$ versetzt und das Reaktionsgemisch 2 h bei R. T. gerührt. Beim Einengen des Reaktionsgemisches auf ein Viertel seines Volumens fiel **8a** als blaßgelbes Pulver aus, das abfiltriert und mit wenig THF gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde aus THF umkristallisiert.

Ausbeute: 11.3 g (60 %).

Zur Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe wurden 4.5 g (10.6 mmol) **8a** mit 5 ml Morpholin versetzt und das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Morpholins wurde das Morpholin- BH_3 -Addukt bei 90°C i. Vak. (0.01 mbar) absublimiert. Es verblieb reines **7a** als farbloses kristallines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute.

7a: Mol.-Gew. 412.4

^1H -NMR (C_6D_6): 6.89-7.76 (arom. H), 3.82-3.91, 3.70 ($J = 22.1$ Hz), 0.96 ($J = 6.8$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 138.3 ($J = 8.1$, 27.5 Hz), 137.6 ($J = 11.2$ Hz), 137.1 ($J = 8.1$, 12.1 Hz), 134.9, 134.0 ($J = 19.3$ Hz), 131.2 ($J = 5.1$, 5.1 Hz), 129.3 ($J = 3.1$ Hz), 128.8, 128.8 ($J = 2.0$ Hz), 127.4 ($J = 3.1$ Hz), 61.7 ($J = 6.1$ Hz), 32.2 ($J = 26.4$, 137.3 Hz), 16.4 ($J = 5.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 27.1, -14.6 ($J = 1.7$ Hz).

7b: Mol.-Gew. 412.4

Ber. C 67.00 H 6.36 %,

Gef. C 67.12 H 6.39 %.

^1H -NMR (C_6D_6): 7.02-7.46 (arom. H), 3.73-3.83, 2.83 ($J = 21.6$ Hz), 0.93 ($J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 138.1 ($J = 3.1$, 12.2 Hz), 137.9 ($J = 12.2$ Hz), 135.7 ($J = 7.1$, 22.4 Hz), 134.2 ($J = 20.4$ Hz), 133.2 ($J = 8.1$, 8.1 Hz), 132.4 ($J = 4.1$, 18.2 Hz), 130.7 ($J = 7.1$ Hz), 128.9, 128.8 ($J = 7.1$ Hz), 61.7 ($J = 6.1$ Hz), 34.6 ($J = 137.3$ Hz), 16.4 ($J = 6.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 26.7, -3.9.

8a: Mol.-Gew. 426.2

Ber. C 64.81 H 6.86 %,

Gef. C 64.78 H 7.00 %.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 7.03-7.91 (arom. H), 3.81-3.93, 3.3 ($J = 22.0$ Hz), 1.3-1.8 (breit), 1.15 ($J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 137.8 ($J = 6.1$, 10.2 Hz), 135.1 ($J = 7.6$ Hz), 133.5 ($J = 9.5$ Hz), 131.9 ($J = 9.5$, 47.7 Hz), 131.7 ($J = 1.9$ Hz), 129.2 ($J = 10.5$ Hz), 128.8 ($J = 12.4$ Hz), 128.8 ($J = 53.9$, 11.2 Hz), 127.1 ($J = 1.9$, 8.6 Hz), 62.2 ($J = 7.1$ Hz), 32.1 ($J = 138.3$, 6.1 Hz), 16.4

($J = 5.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 26.6 ($J = 1.5$ Hz), 21.0-22.0 (breit).

Darstellung von **9a** und **9b**

Zu einer Lösung von 1.4 g (3.5 mmol) **7a** bzw. **7b** in 20 ml Dichlormethan wurden 1.84 g (12.0 mmol) Bromtrimethylsilan gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei R. T. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (60°C , 0.01 mbar) abgezogen und der verbleibende Rückstand in 20 ml Aceton aufgenommen und 1 ml Wasser zugefügt. Nach 3 h Rühren wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand in wenig 2 n NaOH gelöst und durch Zugabe des 30-fachen Volumens an Ethanol ausgefällt. **9a** läßt sich aus 2 n NaOH umkristallisieren.

Ausbeuten: 1.22 g (87 %) **9a**, 1.25 g (89 %) **9b**.

9a: ^1H -NMR (CD_3OD): 6.64-8.06 (arom. H), 3.15 ($J = 2.9$, 19.4 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): 145.1 ($J = 5.1$, 24.4 Hz), 138.6 ($J = 11.2$ Hz), 137.2 ($J = 5.2$, 8.1 Hz), 135.1 ($J = 19.3$ Hz), 133.7, 131.5 ($J = 4.1$, 4.1 Hz), 129.6, 129.4 ($J = 6.1$ Hz), 126.2, 37.7 ($J = 20.6$, 124.9 Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): 19.3, -12.6 ($J = 7.2$ Hz).

9b: Mol.-Gew. 400.3

Ber. C 57.01 H 4.03 %,

Gef. C 56.95 H 4.35 %.

^1H -NMR (D_2O): 6.77-7.34 (arom. H), 2.77 ($J = 19.8$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): 141.5 ($J = 8.1$, 9.1 Hz), 138.5 ($J = 7.1$ Hz), 137.5 ($J = 2.0$, 3.0 Hz), 137.4 ($J = 5.7$, 27.7 Hz), 135.7 ($J = 19.3$ Hz), 132.9 ($J = 5.1$ Hz), 132.0 ($J = 3.1$, 10.2 Hz), 131.3, 130.9 ($J = 7.1$ Hz), 130.8 ($J = 3.1$, 5.1 Hz), 39.6 ($J = 122.2$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): 18.6, -5.2.

Darstellung von **11a-11c**

Die Lösung von 57.5 mmol Ph_2PK in 150 ml DME (dargestellt durch Umsetzung von 10.7 g (57.5 mmol) Ph_2PH und 2.24 g Kalium) wurde mit 9.70 g (57.5 mmol) **10a** versetzt und 12 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Zum Entfernen des bei der Reaktion gebildeten KF wurde die CH_2Cl_2 -Lösung zweimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in 80 ml DME und 30 ml Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 48 % HBr wurde die Reaktionsmischung 10 min auf 80°C erhitzt und anschließend im Eisbad gekühlt. Dabei fiel **11a** in Form intensiv gelber Kristalle an, die abgesaugt und mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (2:1) nachgewaschen wurden. Zur weiteren Reinigung wurde aus DME/Wasser umkristallisiert. **11b** und **11c** wurden auf analoge Weise ausgehend von den Ethylenketalen

des 2-Fluoracetophenons (14.1 g, 77.5 mmol) und des 2-Fluorpropiofenons (5.97 g, 30.4 mmol) dargestellt.

Ausbeuten: 12.5 g (75 %) **11a**, 22.38 g (95 %) **11b**, 8.76 g (91 %) **11c**.

11a: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 191.4 ($J = 19.3$ Hz), 140.9 ($J = 25.4$ Hz), 138.4 ($J = 15.3$ Hz), 136.0 ($J = 9.2$ Hz), 133.7, 133.5, 133.4 ($J = 20.4$ Hz), 130.5 ($J = 4.1$ Hz), 129.0, 128.8, 128.6 ($J = 7.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -10.2.

11b: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 198.7, 140.8 ($J = 17.3$ Hz), 139.7 ($J = 26.5$ Hz), 138.1 ($J = 9.2$ Hz), 134.6, 133.6 ($J = 20.3$ Hz), 132.6, 130.0 ($J = 3.1$ Hz), 128.8, 128.3 ($J = 8.1$ Hz), 128.2 ($J = 9.2$ Hz), 27.6; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -1.3.

11c: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 202.0, 141.6 ($J = 18.3$ Hz), 139.1 ($J = 25.4$ Hz), 138.1 ($J = 10.2$ Hz), 134.6, 133.6 ($J = 20.4$ Hz), 128.8 ($J = 3.1$ Hz), 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 33.2, 8.1; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -2.6.

Darstellung von **12**

In 10 ml mit NH_3 gesättigtem Methanol wurden 2.00 g (6.89 mmol) **11a** suspendiert. Auf Zugabe von 0.76 g (6.9 mmol) Dimethylphosphit ging **11a** in Lösung. Beim Abkühlen auf 0°C fiel **12** in kristalliner Form aus der farblosen Reaktionsmischung aus. Zur weiteren Reinigung wurde aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.71 g (98 %).

12: Mol.-Gew. 400.4

Ber. C 63.00 H 5.53 %,

Gef. C 63.22 H 5.70 %.

^1H -NMR (CDCl_3): 7.0-7.9 (arom. H), 6.23 (CH, $J = 9.2$, 11.7 Hz), 4.6 (OH, breit), 3.52 (CH_3 , $J = 10.7$ Hz), 3.48 (CH_3 , $J = 10.2$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 142.5 ($J = 25.3$ Hz), 137.6 ($J = 9.2$ Hz), 136.1 ($J = 9.2$ Hz), 135.5 ($J = 9.2$, 14.2 Hz), 134.8, 133.9 ($J = 19.3$ Hz), 133.1 ($J = 19.3$ Hz), 129.6 ($J = 3.1$ Hz), 128.5, 128.4, 128.3, 128.3 ($J = 7.1$ Hz), 67.9 ($J = 32.0$, 161.2 Hz), 53.6 ($J = 6.1$ Hz), 53.1 ($J = 7.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 25.3 ($J = 1.0$ Hz), -17.7.

Darstellung von **13**

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.44 mmol) **11a** in 5 ml DME wurden 0.28 g (3.59 mmol) Dimethylphosphanoxid gegeben und anschließend NH_3 in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Dabei fiel **13** in Form farbloser Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Lösung auf 0°C abgekühlt und der Niederschlag anschließend abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde aus DME umkristallisiert.

Ausbeute: 1.10 g (95 %).

13: Mol.-Gew. 368.4

Ber. C 68.48 H 6.31 %,
Gef. C 68.32 H 6.20 %.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.0-7.9 (arom. H), 5.82 (CH, *J* = 3.3, 7.5 Hz), 5.4 (OH), 1.48 (CH₃, *J* = 12.6 Hz), 1.21 (CH₃, *J* = 12.6 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 142.6 (*J* = 24.2 Hz), 136.1 (*J* = 9.3 Hz), 135.8 (*J* = 10.0 Hz), 135.1 (*J* = 13.9, 6.5 Hz), 134.2 (*J* = 20.0 Hz), 134.2, 133.2 (*J* = 18.9 Hz), 129.8 (*J* = 2.3 Hz), 129.0, 128.7 (*J* = 7.0 Hz), 128.7, 128.5 (*J* = 6.7 Hz), 128.1 (*J* = 4.4, 4.4 Hz), 128.3 (*J* = 2.3 Hz), 70.7 (*J* = 28.8, 75.5 Hz), 14.5 (*J* = 65.5, 4.4 Hz), 13.2 (*J* = 65.9, 4.0 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): 47.9, -15.8.

Darstellung von 15

1.85 g (19.0 mmol) Benzylamin wurde zusammen mit 5.0 g (17.2 mmol) **11a** in 10 ml Methanol 10 min am Rückfluß erhitzt und anschließend im Eisbad abgekühlt. Dabei fiel **15** in Form farbloser Kristalle aus. Es wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.28 g (96 %).

15: Mol.-Gew. 379.4

Ber. C 82.30 H 5.84 N 3.69 %,
Gef. C 81.86 H 6.07 N 3.85 %.

¹H-NMR (CDCl₃): 6.7-8.2 (arom. H), 9.08 (CH=N, *J* = 4.0 Hz), 4.72; ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 160.5 (*J* = 22.4 Hz), 139.4 (*J* = 17.1 Hz), 138.9, 137.5 (*J* = 19.1 Hz), 136.3 (*J* = 9.6 Hz), 134.0 (*J* = 19.9 Hz), 133.1, 130.3, 128.8, 128.8, 128.6 (*J* = 7.2 Hz), 128.3, 127.9, 127.6 (*J* = 4.2 Hz), 126.7, 65.0; ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): -12.7.

Darstellung von 16

2.0 g (5.27 mmol) **15** und 0.5 g (6.40 mmol) Dimethylphosphanoxid in 5 ml DME wurden mit *ca.* 20 mg KO^tBu 2 h auf 80°C erhitzt. Beim Einengen des Reaktionsgemisches auf *ca.* 2/3 seines Volumens fiel **16** an. Zur Vervollständigung der Fällung wurde auf 0°C abgekühlt. Nach Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Methanol erhielt man **16** in Form farbloser Kristalle. Zur weiteren Reinigung wurde aus Methanol/Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 1.65 g (68 %).

16: Mol.-Gew. 457.5

Ber. C 73.51 H 6.39 N 3.06 %,
Gef. C 73.33 H 6.34 N 2.96 %.

¹H-NMR (CDCl₃): 6.9-7.9 (arom. H), 5.05 (CH, *J* = 9.6, 9.6 Hz), 3.47, 3.16 (CH₂, *J* = 13.2 Hz), 2.58 (NH, breit), 1.63 (*J* = 12.7 Hz), 1.11 (*J* = 12.5 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 142.2 (*J* = 24.7 Hz), 139.8, 137.2 (*J* = 12.9, 6.7 Hz), 135.9 (*J* = 8.9 Hz), 135.8 (*J* = 9.9 Hz), 134.5 (*J* = 1.4, 1.4 Hz), 133.9 (*J* = 19.8 Hz), 133.8 (*J* = 19.9 Hz), 130.1 (*J* = 2.2 Hz), 129.1, 129.0, 128.8 (*J* = 6.9 Hz), 128.7 (*J* = 7.1 Hz), 128.1, 127.9, 126.8, 59.4

(*J* = 27.6, 77.1 Hz), 51.4 (*J* = 13.7 Hz), 15.3 (*J* = 68.3, 2.9 Hz), 14.2 (*J* = 66.6, 4.1 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): 46.1, -17.1.

Darstellung von 14

1.0 g (2.64 mmol) **15** und 0.41 g (3.0 mmol) Diethylphosphit in 6 ml DME wurden mit *ca.* 20 mg KO^tBu 3 d auf 80°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der zähflüssige Rückstand in 10 ml Ethanol aufgenommen. Unter Eiskühlung wurde der pH-Wert der Lösung mit 20-proz. HBr auf 2.0 eingestellt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile wurde das Hydrobromid **14** aus Essigester/Ethanol (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.18 g (75 %).

14: Mol.-Gew. 598.4

Ber. C 60.21 H 5.73 N 2.34 %,
Gef. C 59.97 H 5.90 N 2.20 %.

¹H-NMR (CDCl₃): 10.36 (NH₂, breit), 7.0-8.5 (arom. H), 5.93 (CH, breit), 3.5-4.3 (CH₂), 1.17 (CH₃, *J* = 7.0 Hz), 0.95 (CH₃, *J* = 7.0 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 138.1 (*J* = 15.1, 7.5 Hz), 135.8, 135.6 (*J* = 9.2 Hz), 135.5 (*J* = 9.2 Hz), 134.0 (*J* = 4.7 Hz), 133.7 (*J* = 19.8 Hz), 133.7 (*J* = 18.2 Hz), 133.5 (*J* = 19.1 Hz), 130.9, 130.7, 130.2 (*J* = 3.9, 3.9 Hz), 129.8, 129.0, 128.8, 128.6, 128.6 (*J* = 6.7 Hz), 128.4 (*J* = 7.2 Hz), 64.9 (*J* = 7.1 Hz), 64.4 (*J* = 7.2 Hz), 54.1 (*J* = 35.4, 152.9 Hz), 50.0 (*J* = 7.2 Hz), 16.2 (*J* = 5.5 Hz), 16.0 (*J* = 5.4 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): -19.1, 15.8.

Darstellung von 17

Zu einer Lösung von 1.5 g (5.1 mmol) **11a** in 10 ml Toluol wurden 1.8 g (5.17 mmol) Ph₃P=C(H)COOEt gegeben und die Reaktionsmischung 12 h auf 110°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf 0°C abgekühlt und das ausgefallene Ph₃PO abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. auf *ca.* 6 ml eingeeengt und anschließend mit 1 ml *n*-Pentan versetzt und das dabei ausgefällte restliche Ph₃PO abgetrennt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Anteile aus den Filtraten verblieb der Ethylester **17a** von **17** als zähes Öl. Es wurde in 4 ml Methanol gelöst und mit 0.40 g (6.1 mmol) 85 % KOH, gelöst in 5 ml Wasser, und 20 mg Et₄N⁺ Br⁻ versetzt. Die Emulsion wurde 30 min auf 70°C erhitzt. Anschließend wurden aus der Reaktionsmischung alle flüchtigen Anteile entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Wasser gelöst und **17** durch Zugabe von 5 ml verdünnter Salzsäure ausgefällt. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand mit 10 ml Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.25 g (74 %) **17**.

17a: Mol.-Gew. 360.4

^1H -NMR (CDCl_3): 8.55 (PhCH=, $J = 15.7$, 4.3 Hz), 7.0-7.8 (arom. H), 6.35 (=CH(CO), $J = 15.7$, 1.2 Hz), 4.21 (CH_2 , $J = 7.1$ Hz), 1.28 (CH_3 , $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 166.0, 142.5 ($J = 25.5$ Hz), 138.9 ($J = 22.3$ Hz), 137.8 ($J = 16.3$ Hz), 135.7 ($J = 10.2$ Hz), 133.7 ($J = 20.4$ Hz), 133.3, 129.5, 128.9, 128.6, 128.3 ($J = 7.1$ Hz), 126.4 ($J = 4.1$ Hz), 119.9 ($J = 2.0$ Hz), 59.9, 14.0; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -13.1.

17: Mol.-Gew. 332.3

Ber. C 75.90 H 5.16 %,

Gef. C 75.12 H 5.49 %.

^1H -NMR (CDCl_3): 10.3 (COOH, breit), 8.54 (=CH(Ph), $J = 15.7$, 4.8 Hz), 6.9-7.7 (arom. H), 6.29 (=CH(CO), $J = 15.7$, 0.9 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 172.0, 145.1 ($J = 26.4$ Hz), 138.8 ($J = 22.2$ Hz), 138.5 ($J = 16.6$ Hz), 135.8 ($J = 10.0$ Hz), 134.0 ($J = 19.9$ Hz), 133.3, 130.2, 129.2, 128.9, 128.7 ($J = 7.1$ Hz), 126.9 ($J = 4.1$ Hz), 119.3 ($J = 2.6$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -13.7.

Suzuki-Kupplungsreaktionen, Darstellung von **18**

1.00 g (2.80 mmol) *meta*-Bromphenyldiphenylphosphinoxid, 0.53 g (3.08 mmol) 1-Naphthalinboronsäure

und 0.85 g (6.16 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 15 ml Toluol vorgelegt. Nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit 10 ml Wasser wurde auf 80°C erwärmt und der Katalysatorkomplex (0.5 mol-%), gelöst in Ethylenglykol, zugegeben. Der Katalysator wurde durch Zugabe von Palladium(II)-acetat zu einer Lösung des jeweiligen Liganden in Ethylenglykol dargestellt (molares Verhältnis Ligand : Palladium(II)-acetat 8:1). Im Abstand von 2 h wurden Proben entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde **18** nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhalten.

18: Mol.-Gew. 404.4

Ber. C 83.15 H 5.23 %,

Gef. C 82.82 H 5.28 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 30.0.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Celanese GmbH und Aventis-Research GmbH gefördert.

- [1] D. J. Brauer, S. Schenk, S. Roßenbach, M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. W. Elgersma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **116**, 297 (1997).
- [3] a) P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029;
b) T. L. Schull, J. C. Fettingner, D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **35**, 6717 (1996);
c) A. Köckritz, A. Weigt, M. Kant, Phosphorus, Sulfur Silicon **117**, 287 (1996).
- [4] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **98**, 69 (1995).
- [5] S. Bischoff, A. Weigt, M. Kant, U. Schülke, B. Lücke, *Catalysis Today* **36**, 273 (1997).
- [6] D. Villemin, P. A. Jaffres, B. Nechab, F. Courivaud, *Tetrahedron Lett.* **38**, 6581 (1997).
- [7] A. Bader, E. Lindner, *Coordinat. Chem. Rev.* **108**, 27 (1991); E. Lindner, A. Bader, H. Bräunling, R. Jira, *J. Mol. Catal.* **57**, 291 (1990); C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Progress in Inorganic Chemistry* **48**, 233 (1999).
- [8] a) F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **35**, 4103 (1996);
b) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **105**, 1097 (1993);
c) O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **475**, 99 (1994);
d) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73;
e) M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **38**, 2257 (1997).
- [9] a) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **42**, 413 (1998);
b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **522**, 69 (1996).
- [10] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 2, S. 575, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996).
- [11] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **105**, 1588 (1993).

- [12] *ortho*-Iodphenyllessigsäure wurde durch Verseifung von *ortho*-Iodbenzylcyanid dargestellt.
- [13] D. Coulson, *Inorg. Synth.* **13**, 121 (1972).
- [14] A. Reinholdsson, A. Nikitidis, C. Andersson, *React. Polym.* **17**, 187 (1992); A. Nikitidis, C. Andersson, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **78**, 141 (1993); D. E. Bergbreiter in *Soluble Polymer Bound Reagents and Catalysts in Polymeric Reagents and Catalysts* (Herausg. W. T. Ford), ACS, Washington 1986, ACS Symp. Ser. 308, S. 17.
- [15] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, p. 165, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig (1966).
- [16] P. Machnitzki, O. Stelzer, unveröffentl. Arbeiten.
- [17] S. Bischoff, A. Weigt, H. Mießner, B. Lücke, National Meeting, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Washington **40**, 114 (1995).
- [18] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, S. 4 (Herausg. G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley Interscience, New York (1972).
- [19] C. E. McKenna, J. Schmidhauser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 739; C. J. Salomon, E. Breuer, *Tetrahedron Lett.* **36**, 6759 (1995).
- [20] a) J. E. Hoots, T. R. Rauchfuss, D. A. Wroblewski, *Inorg. Synth.* **21**, 175 (1982);
b) S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509;
c) P. Schiemenz, H. Kaack, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1480;
d) B. T. Rasley, M. Rapta, R. J. Kulawiec, *Acta Crystallogr.* **C51**, 523 (1995).
- [21] M. Kant, A. Weigt, S. Bischoff, P. Neumann, U. Schülke, B. Luecke, DE 19612989 (25. 9. 1997) [C.A. **127**: 279829 (1997)].
- [22] a) J. R. Dilworth, S. D. Howe, A. J. Hutson, J. R. Miller, J. Silver, R. M. Thompson, M. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 355;
b) J. X. Gao, H. Wan, W. K. Wong, M. C. Tse, W. T. Wong, *Polyhedron* **15**, 1241 (1996);
c) H. Brunner, I. Deml, W. Dirnberger, B. Nuber, W. Reisser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 43.
- [23] L. Maier, P. J. Diel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **57**, 57 (1991).
- [24] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **89**, 863 (1989).
- [25] E. Kimura, Y. Kodama, M. Shionoya, T. Koike, *Inorg. Chim. Acta* **246**, 151 (1996).
- [26] M. Schlosser, E. L. Eliel, N. L. Allinger, *Topics in Stereochemistry*, Bd. 5, John Wiley & Sons, New York (1970).
- [27] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **95**, 2457 (1995).
- [28] F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **90**, 148 (1959).
- [29] W. Gee, R. W. A. Shaw, B. C. Smith, *Inorg. Synth.* **9**, 19 (1967).