

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

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



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN-I P—C-BINDUNGKNÜPFUNG AN P—H-FUNKTIONELLEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

Frank Uhlig<sup>a</sup>, Beatrix Puschner<sup>a</sup>, Eckhard Herrmann<sup>a</sup>, Bernhard Zobel<sup>a</sup>, Henry Bernhardt<sup>a</sup>, Wolfram Uhlig<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(S), Germany

**To cite this Article** Uhlig, Frank , Puschner, Beatrix , Herrmann, Eckhard , Zobel, Bernhard , Bernhardt, Henry and Uhlig, Wolfram(1993) 'ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN-I P—C-BINDUNGKNÜPFUNG AN P—H-FUNKTIONELLEN PHOSPHORVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 81: 1, 155 — 163

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308034385

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034385>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

# ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN-I P—C-BINDUNGKNÜPFUNG AN P—H- FUNKTIONELLEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

FRANK UHLIG, BEATRIX PUSCHNER, ECKHARD HERRMANN,†  
 BERNHARD ZOBEL, HENRY BERNHARDT und WOLFRAM UHLIG

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität  
 Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, Postfach 8, O-4050 Halle(S), Germany*

(Received February 25, 1993; in final form March 30, 1993)

Secondary and tertiary phosphines ( $RR'PH$ ;  $R_2R'P$ ) may be synthesized by alkylation of primary or secondary phosphines with organo halides ( $R' = Et, n-C_7H_{15}, Bz, Me_3Si$ ;  $X = Cl, Br$ ) in the presence of Schwesinger bases as auxiliary bases in high yields. Alkylation of diphenylphosphine with alkylene dihalides and Schwesinger bases affords alkylendiphosphines.

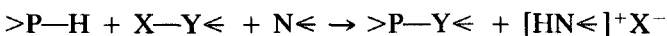
**Key words:** Alkylation; secondary and tertiary phosphines; Schwesinger bases.

## EINLEITUNG

Phosphane stellen heute Bausteine mit einer sehr großen Einsatzbreite dar. Die für vielfältige Anwendungsgebiete gesuchten sekundären und tertiären Phosphane können unter anderem durch stufenweise Alkylierung P—H-funktioneller Phosphane erhalten werden.

Eine Möglichkeit auf diesem Wege Phosphor-Element-Bindungen zu knüpfen, besteht in der HX-Abstraktion unter Verwendung von Aminen als HX-Fänger gemäß Gl. (1).<sup>1</sup>

Als Halogenkomponente müssen aber entweder aktivierte Organohalogenide (z.B. Acylchloride<sup>2</sup>) oder Organometallhalogenide<sup>3</sup> eingesetzt werden. Eine allgemeine Anwendungsmöglichkeit für nichtaktivierte Halogen-Element-Verbindungen besteht jedoch nicht.



Obwohl schon seit einer Reihe von Jahren bekannt, werden Aminophosphorsäureimide<sup>4–6</sup> eigentlich erst seit den Arbeiten von Schwesinger als hocheffektive Basen für das Abfangen von Halogenwasserstoff genutzt.<sup>7–10</sup> Die Anwendung solcher im folgenden kurz Schwesinger Basen genannter Phosphazene beschränkte sich bisher jedoch im wesentlichen auf das Gebiet der organischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Chemie. In jüngster Zeit wurden erste Arbeiten über die Ver-

†Neue Anschrift: Prof. Dr. E. Herrmann; Hochschule f. Technik und Wirtschaft Dresden, Professur Anorg. Chemie; Friedrich-List-Platz 1, 0-8010 Dresden.

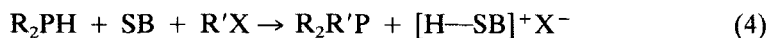
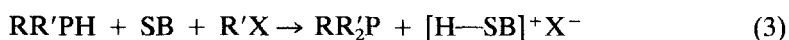
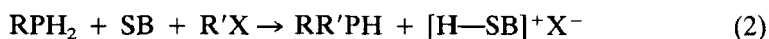
wendung dieser Schwesinger Basen auf dem Gebiet der Organosiliziumchemie bekannt.<sup>11,12</sup>

Anwendungen der Schwesinger Basen zur Knüpfung von Phosphor-Kohlenstoff- und Phosphor-Silizium-Bindungen sind aus der Literatur bislang nicht bekannt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### a) Umsetzungen von Phosphanen mit Alkylmonohalogeniden

Wird ein primäres oder sekundäres Phosphan mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart einer Schwesinger Base (SB) zur Reaktion gebracht, so erhält man, bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner, die entsprechenden sekundären und tertiären Phosphane gemäß Gl. (2) und (3).



R = Alkyl, Ph; R' = n-Alkyl, PhCH<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>Si

SB = 1, 2, 3, 4; X = Cl, Br

Es zeigt sich, daß dabei ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen einer Reaktion im Sinne von Gl. (2)–(4), der Acidität der Phosphane<sup>13</sup> und der zu den Basen<sup>7</sup> korrespondierenden Säuren besteht (Tabelle I).

TABELLE I

Übersicht zu Reaktionen von primären bzw. sekundären Phosphanen mit Alkylhalogeniden in Gegenwart verschiedener Schwesinger Basen (pK<sub>a</sub>-Werte der Phosphane und der zu den Basen korrespondierenden Säuren)

Base	Phosphane			
	Ph <sub>2</sub> PH (21 <sup>b</sup> )	PhPH <sub>2</sub> (25 <sup>b</sup> )	AlkylPH <sub>2</sub> (31–33 <sup>b</sup> )	Alkyl <sub>2</sub> PH (34–36 <sup>b</sup> )
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=NMe 1 (27, 5 <sup>a</sup> )	+	+	–	–
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N <sup>i</sup> Bu 2 (27 <sup>a</sup> )	+	+		–
$\begin{array}{c} \text{N}^i\text{Bu} \\   \\ (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2 \end{array}$ 3 (33, 2 <sup>a</sup> )	+		–	–
[(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N] <sub>3</sub> P=N <sup>i</sup> Bu 4 (42, 6 <sup>a</sup> )			+	+

<sup>a</sup>In CH<sub>3</sub>CN.

<sup>b</sup>In Tetrahydrofuran und Dioxan.

+ = P–C-Bindungsknüpfung im Sinne von Gl. (2) und (3) oder (4) beobachtet.

– = keine P–C-Bindungsknüpfung im Sinne von Gl. (2), (3) oder (4) beobachtet.

So ist mit den P<sub>1</sub>- und P<sub>2</sub>-Phosphazenen Basen 1–3 (pK<sub>s</sub>-Werte der korrespondierenden Säuren in CH<sub>3</sub>CN zwischen 26 und 32) nur Diphenylphosphan gemäß Gl. (4) in glatter Reaktion in das jeweilige tertiäre Phosphan überführbar. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 98% (vgl. Tabelle II) und sind in starkem Maße von der Natur des Halogenides und der verwendeten Schwesinger Base abhängig.

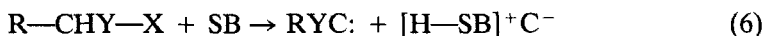
Werden Alkylhalogenide eingesetzt, die über keine β-ständigen Wasserstoffatome verfügen (z.B. Benzylhalogenide), erfolgt die Umsetzung nahezu quantitativ. Bei Alkylhalogeniden, die entsprechende β-ständige Wasserstoffatome besitzen, liegt der Umsetzungsgrad um 5–15% niedriger. Als Konkurrenzreaktion tritt hier offenbar eine HX-Abspaltung aus dem Alkylhalogenid auf. Entsprechend Gl. (4) entsteht ein Olefin.



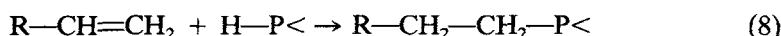
Läßt man anstelle von Alkylchloriden Alkylbromide mit Diphenylphosphan und 1 reagieren, wird der Umsetzungsgrad um nochmals 5% vermindert, da als Nebenreaktion zusätzlich eine Alkylierung von 1 erfolgt. Diese unterbleibt bei den sterisch anspruchsvolleren Basen 2, 3 und 4,<sup>9</sup> so daß mit diesen Basen höhere Ausbeuten erzielt werden.

Die Art des Halogens beeinflußt außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit. So wird mit Alkylbromiden der gleiche Umsetzungsgrad des Phosphans in einer deutlich kürzeren Zeit erzielt als mit den entsprechenden Chloriden.

Die Umsetzung von Phenylphosphan mit 1 und einem Organylhalogenid im Molverhältnis 1:1:1 führt in guten Ausbeuten zum jeweiligen sekundären Phosphan (Gl. (2)). Eine weitere Reaktion zum einem tertiären Phosphan entsprechend Gl. (3) erfolgt mit hohen Ausbeuten nur im Falle -I-substituierter Alkylhalogenide (z.B. Benzyl). In allen anderen Fällen bleibt die Reaktion, unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe, auf der Stufe des sekundären Phosphans stehen. Ursache hierfür ist die Erhöhung des pK<sub>a</sub>-Wertes des Phosphans durch die Einführung eines +I-Substituenten (z.B. pK<sub>a</sub> ~ 30 für Ph(Et)PH<sup>9</sup>). Derartige sekundäre Phosphane sollten eigentlich nicht mehr in der Lage sein, ihr Proton auf die Basen 1, 2 oder 3 zu übertragen. Dennoch werden, wie aus Tabelle II zu entnehmen ist, in den Reaktionsgemischen bis zu 5% tertiäre Phosphane gefunden. Ihre Bildung kann einerseits mit einer Carbenbildung gemäß Gl. (6) und einem anschließenden Einschub des Carbens in eine P—H—Bindung (Gl. (7)) im Zusammenhang stehen.



Andererseits kann auch die Addition eines durch die Reaktion mit der Base entstehenden Olefins an das Phosphan (Gl. (5) und Gl. (8)) diskutiert werden.



Für eine intermediäre Carbenbildung spricht folgende Beobachtung. Setzt man bei einer Umsetzung von Diphenylphosphan mit Benzylchlorid und 1 dem Reaktionsgemisch Triphenylphosphan als Carbenfänger zu, so läßt sich <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch das Entstehen des entsprechenden Triphenylphosphanylid/ylens in Spuren nachweisen. Das schließt allerdings nicht aus, daß bei der diskutierten Bildung tertiärer Phosphane auch die Olefinaddition einen Beitrag liefert.

Monoalkyl- und Dialkylphosphane (wie z.B. das Di-*n*-propylphosphan, s. Tabelle II) lassen sich mit Benzylchlorid nahezu quantitativ zum tertiären Phosphan umsetzen, wenn die Base 4 verwendet wird. Beim Einsatz der wesentlich schwä-

TABELLE II

Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte der Umsetzungen von primären und sekundären Phosphanen mit Monoalkyl-halogeniden

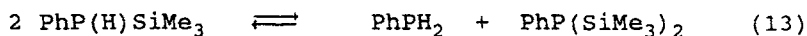
Phosphan [mmol]	SB	RX	P:RX:SB	Reaktionsprodukte <sup>c)</sup>
PhPH <sub>2</sub> 5,0	1	EtBr	1:1:1	EtP(H)Ph (75Mol%P); Et <sub>2</sub> PPh <sup>a)</sup> PhPH <sub>2</sub> (25Mol% P)
PhPH <sub>2</sub> 8,5	1	"	1:2:2	EtP(H)Ph (85Mol%P); Et <sub>2</sub> PPh <sup>a)</sup> PhPH <sub>2</sub> (10 Mol% P)
PhPH <sub>2</sub> 4,6	2	"	1:2:2	EtP(H)Ph (75 Mol% P); PhPH <sub>2</sub> (25 Mol% P)
PhPH <sub>2</sub> 7,8	1	BzCl	1:2:2 [1:3:3]	PhPBz <sub>2</sub> (20 Mol% P); [70 Mol% P] PhP(H)Bz (80 Mol% P) [30 Mol% P]
PhPH <sub>2</sub> 8,0	1	"	1:1:1	PhPH <sub>2</sub> (5 Mol% P); PhPBz <sub>2</sub> (5 Mol% P); PhP(H)Bz (90 Mol% P) 0,8 g (50 % d.Th.)
PhPH <sub>2</sub> 5,0	1	Me <sub>3</sub> SiCl	1:2:2	PhP(H)SiMe <sub>3</sub> (85Mol%P), PhPH <sub>2</sub> (10Mol%P), PhP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>
Ph <sub>2</sub> PH 7,25	1	BzCl	1:1:1	Ph <sub>2</sub> PBz (95 Mol%P), Ph <sub>2</sub> PH (5Mol%P); 1,3 g (62% d.Th.)
Ph <sub>2</sub> PH 3,9	1	"	1:1:1 :1(Ph <sub>3</sub> P)	Ph <sub>2</sub> PH (20Mol%P); PhPH <sub>2</sub> (30Mol%P); Ph <sub>3</sub> P (50Mol%P); Ph <sub>3</sub> P=C(H)Ph <sup>a)</sup>
Ph <sub>2</sub> PH 8,0	1	EtBr	1:1:1	EtPPh <sub>2</sub> (70 Mol% P); Ph <sub>2</sub> PH (30 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 0,6	3	"	1:1:1	EtPPh <sub>2</sub> (80 Mol% P); Ph <sub>2</sub> PH (20 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 5,1	1	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br	1:1:1	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> PPh <sub>2</sub> (60 Mol% P); Ph <sub>2</sub> PH (40 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 5,0	1	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl	1:1:1	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> PPh <sub>2</sub> (70 Mol% P); Ph <sub>2</sub> PH (30 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 3,9	1	PhBr	1:1:1	Ph <sub>2</sub> PH (50 Mol% P); (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNMe (50 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 5,0	2	Me <sub>3</sub> SiCl	1:1:1	Me <sub>3</sub> SiPPh <sub>2</sub> (>95 Mol% P)

Fortsetzung Tabelle 2

Phosphan [mmol]	SB	RX	P:RX:SB	Reaktionsprodukte <sup>c)</sup>
Et <sub>2</sub> PH 3,9	1	EtBr	1:1:1	Et <sub>2</sub> PH (100 Mol% P)
Et <sub>2</sub> PH 10,2	1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl	1:1:1	Et <sub>2</sub> PH (95 Mol% P); Et <sub>2</sub> PC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (<5 Mol% P)
n-Pr <sub>2</sub> PH 5,0	1	BzCl	1:1:1	n-Pr <sub>2</sub> PH (95 Mol% P) n-Pr <sub>2</sub> PBz (5 Mol% P)
n-Pr <sub>2</sub> PH 2,7	2	"	1:1:1	n-Pr <sub>2</sub> PH (95 Mol% P) n-Pr <sub>2</sub> PBz (5 Mol% P)
n-Pr <sub>2</sub> PH 1,2	3	"	1:1:1	n-Pr <sub>2</sub> PH (95 Mol% P) n-Pr <sub>2</sub> PBz (5 Mol% P)
n-Pr <sub>2</sub> PH 1,0	4	"	1:1:1	n-Pr <sub>2</sub> PH a) n-Pr <sub>2</sub> PBz (>95 Mol% P) 0,1 g (85% d. Th.)
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PH <sub>2</sub> 1,2	3	"	1:2:2	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PH <sub>2</sub> (>98 Mol% P) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> P(H)Bz a)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> PH <sub>2</sub> 4,0	1	"	1:2:2	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> PH <sub>2</sub> (>98 Mol% P); C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> P(H)Bz a)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PH <sub>2</sub> 0,5	4	EtBr	1:2:2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PEt <sub>2</sub> (80 Mol% P); C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> P(H)Et (10 Mol% P) C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PH <sub>2</sub> (10 Mol% P)

a) in Spuren

b) in Spuren, möglicherweise durch die Reaktion



c) Mol% Phosphor; NMR-spektroskopisch im Rohprodukt bestimmt

chenen Basen 1, 2 oder 3 treten dagegen Produkte einer P—C-Bindungsknüpfung in nur sehr geringen Anteilen im Reaktionsgemisch auf. Daß derartige Produkte überhaupt gebildet werden, könnte ebenfalls wieder auf einen Carbeneinschub oder eine Olefinaddition zurückgeführt werden.

#### b) Umsetzungen mit Alkylendihalogeniden

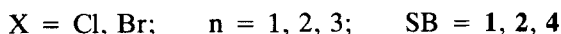
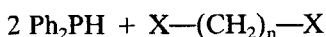
Die Suche nach neuen einfachen präparativen Zugängen zu Alkylenbis-(phosphanen) stellt, nicht zuletzt wegen der vielseitigen Komplexbildungseigenschaften solcher Verbindungen, immer wieder einen großen Anreiz dar.

Während  $\alpha,\omega$ -Alkylenbis(phosphane) relativ einfach durch Reaktion von Alkalimetallphosphiden mit Alkylendihalogeniden ( $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{-X}$ ;  $n > 2$ ) erhalten wer-

werden können,<sup>14</sup> ist ein Zugang zu methylen- und ethylenverbrückten Verbindungen auf diesem Wege nur eingeschränkt möglich.<sup>15-18</sup>

Generell werden höhere Ausbeuten an Methylenbis(phosphanen) nur erhalten, wenn unter phasentransferkatalytischen Bedingungen im System DMSO/KOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gearbeitet wird,<sup>19</sup> oder wenn eine Mehrstufensynthese über das Cl<sub>2</sub>P—CH<sub>2</sub>—PCl<sub>2</sub> erfolgt.<sup>20</sup>

Ausgehend von den oben beschriebenen Ergebnissen sollte im folgenden untersucht werden, ob eine Reaktion von Alkyldihalogeniden mit P—H-funktionellen Phosphanen in Gegenwart von Schwesinger Basen grundsätzlich möglich ist. Als Modellverbindung wurde Diphenylphosphan verwendet. Bringt man dieses mit Alkyldihalogeniden und **1** im Molverhältnis 2:1:2 zur Reaktion, so bildet sich Ph<sub>2</sub>P—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—PPh<sub>2</sub> nach Gl. (9) in Ausbeuten von 5–10% für n = 1, 2, und bis zu 95% für n = 3 (vergl. Tabelle III).



Für n = 1 lassen sich die niedrigen Ausbeuten auch durch Variation der Schwesinger Base nicht erhöhen.

Um Diphenylphosphan in Ausbeuten von über 80% in das Bis-(diphenylphosphino)methan zu überführen, ist entweder ein 2-3facher Überschuß an Base und

TABELLE III  
Versuche zur Darstellung von alkylenverbrückten Bis(diphenylphosphanen)

Phosphan [mmol]	SB	RX	P:RX:SB	Reaktionsprodukte <sup>a)</sup>
Ph <sub>2</sub> PH 3,1	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1:1:1	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (<5 Mol%P) Ph <sub>2</sub> PH (>95 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 8,9	1	"	2:1:2	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (10 Mol%P) Ph <sub>2</sub> PH (90 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 5,0	2	"	2:1:2	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (<5 Mol%P) Ph <sub>2</sub> PH (95 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 3,2	1	"	2:100:5	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (50%=0,4 g /95 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 2,0	4	ClCH <sub>2</sub> Br	2:1:2	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (70%=0,28 g /80 Mol%P)
Ph <sub>2</sub> PH 4,5	1	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	2:1:2	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (20 Mol% P); Ph <sub>2</sub> PH (80 Mol% P)
Ph <sub>2</sub> PH 4,0	2	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	2:1:2	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub> (60%=0,5 g/95 Mol% P)

a) Mol% Phosphor; NMR-spektroskopisch im Rohprodukt ermittelt

Methylenchlorid oder die Verwendung von Chlorbrommethan notwendig. Beim Einsatz von letzterem erhält man das Bis-(diphenylphosphino)methan schon bei einem 2:1:2-Ansatz in Ausbeuten von bis zu 80%.

Die für einen 1:1:1-Ansatz ( $\text{Ph}_2\text{PH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{SB}$ ) erwarteten Chlormethylphosphane können nicht nachgewiesen werden. Man erhält ein Gemisch aus 5% des alkylenverbrückten Derivates und unumgesetzten Diphenylphosphan.

TABELLE IV  
Versuche zur Darstellung von alkylenverbrückten Bisphosphonaten

Phosphit [mmol]	SB	RX	P:RX:SB	Reaktionsprodukte <sup>a)</sup>
Me	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2:1:2	$(\text{MeO})_3\text{P}$ (<5 Mol% P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ (50Mol%P)
3,1			b)	$(\text{MeO})\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{H})\text{OH}$ (<10Mol% P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ (30Mol% P)
Et	1	"	2:1:2	$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ (50Mol%P) 1 (50 Mol% P)
8,9				
i-Pr	1	"	2:1:2	$(\text{i-PrO})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{H}$ (50 Mol%P) 1 (50 Mol% P)
3,2				
Me	1	keine	1:0:1	$(\text{MeO})_3\text{P}$ (<5 Mol% P) 1 (35 Mol% P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ (50Mol%P) b) $\text{MeOP}(=\text{O})(\text{H})\text{OH}$ (5 Mol%P) ..... $\text{MeOP}(=\text{O})(\text{H})\text{O}^-$ (40Mol%P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ (15Mol%P) c) $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}(\text{H})\text{Me}]^+$ (40 Mol% P) $[\text{H}-1]^+$
4,5				
Me	2	keine	1:0:1	2 (35 Mol% P) $[\text{H}-2]^+$ (10 Mol% P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ (5 Mol%P) $\text{MeOP}(=\text{O})(\text{H})\text{O}^-$ (10 Mol%P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ (35 Mol%P)
Me	4	keine	1:0:1	4 (40 Mol% P) $[\text{H}-4]^+$ (5 Mol% P) 1,0 $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ (5 Mol%P) $\text{MeOP}(=\text{O})(\text{H})\text{O}^-$ (5 Mol%P) $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$ (40 Mol%P)

a) Mol% Phosphor; NMR-spektroskopisch im Rohprodukt ermittelt

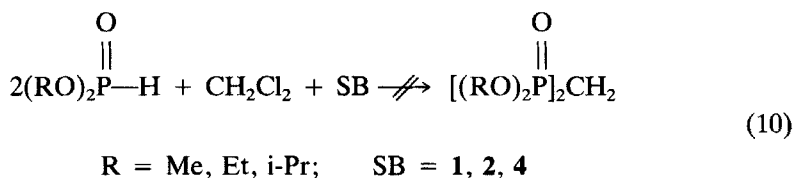
b) Etherlösliche Phase

c) Chloroformlösliche Phase



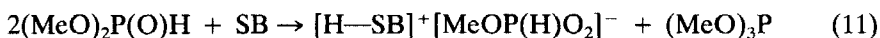
Die für  $n = 2$  gefundene geringe Ausbeute sollte auf eine als Konkurrenzreaktion ablaufende Olefinbildung gemäß Gl. (5) zurückzuführen sein.

Versuche die Reaktion mit Methylenchlorid und den Schwesinger Basen auf Dialkylphosphite zu übertragen, schlugen fehl. Die Bildung eines methylenverbrückten Diphosphonates entsprechend Gl. (10) konnte in keinem der untersuchten Fälle nachgewiesen werden.



Führt man die Umsetzungen in Abwesenheit des Methylenchlorides durch, lassen sich für die Phosphite völlig analoge Ergebnisse erhalten, wie bei Anwesenheit der Halogenkomponente.

Während Diethyl- und Diisopropylphosphit unter den gewählten Bedingungen nicht reagieren, kommt es im Falle von Dimethylphosphit zu Austauschreaktionen unter Methylgruppenwanderung. Beobachtet werden im Reaktionsgemisch, wie aus Tabelle IV hervorgeht, neben unumgesetztem Dimethylphosphit, das Mono- und Trimethylphosphit sowie der Methanphosphonsäuredimethylester. Daß diese Produkte ohne Mitwirkung des Methylenchlorids nur unter katalytischer Wirkung der Basen gebildet werden, geht daraus hervor, daß ein gleiches Produktspektrum erhalten wird, unabhängig davon, ob dem Reaktionsgemisch Methylenchlorid zugesetzt wird oder nicht. Das Reaktionsgeschehen läßt sich durch die Gl. (11) und (12) beschreiben.



Die Effektivität der katalytischen Wirkung nimmt offenbar mit steigendem sterischen Anspruch der Basen in der Reihenfolge  $1 > 2 > 4$  ab. Während das Diethyl- und Diisopropylphosphit im Reaktionsgemisch unverändert vorlagen, kommt es im Falle der Dimethylverbindung zu Austauschreaktionen unter Methylgruppenwanderung.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon bzw. Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen von Schwesinger Basen mit P—H-funktionellen Phosphanen und Phosphiten.* Zu einem Gemisch von 0,005 mol eines primären oder sekundären Phosphans/Phosphites und der entsprechenden Schwesinger Base (SB) in Diethylether wird unter Rühren bei Raumtemperatur die entsprechende Menge eines Organylhalogenides in 10 ml THF gegeben.

Es wird 24 h nachgerührt und anschließend vom entstehenden Halogenwasserstoffaddukt der Base,  $[\text{H}-\text{SB}]^+ \text{X}^-$ , abgetrennt (filtrieren oder dekantieren).

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Tetrahydrofuran oder Chloroform gelöst und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Eine Reinigung der Produkte erfolgt entweder durch Umkristallisieren oder destillativ.

Ergebnisse: s. Tabellen II bis IV

Die physikalischen und spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten.<sup>21</sup>

#### DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. G. Elsner; Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Phosphorverbindungen I, E1, S. 106ff., G. Thieme Verlag Stuttgart, New York 1982.
2. E. Lindner und G. Frey, *Chem. Ber.*, **113**, 3268 (1980).
3. H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **102**, 2900 (1969).
4. M. J. Kabachnik, V. A. Giljarov und E. N. Tretkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 2135 (1959).
5. K. Issleib und M. Lischewski, *Syn. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **3**, 255 (1973).
6. J. Goubeau und P. Haasemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 293 (1974).
7. R. Schwesinger, *Chimia*, **39**, 269 (1985).
8. R. Schwesinger und H. Schlemper, *Angew. Chem.*, **99**, 1212 (1987).
9. R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **38**, 1214 (1990).
10. T. Pietzonka und D. Seebach, *Chem. Ber.*, **124**, 1837 (1991).
11. W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Chem.*, **29**, 335 (1989).
12. W. Uhlig, P. Scheer, U. Thust und A. Tzschach, (Chemie AG Bitterfeld) 1991, DD Pat. 289766.
13. K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 84 (1965).
14. G. Elsner; Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Phosphorverbindungen I, E1, S.133ff., G. Thieme Verlag Stuttgart, New York 1982.
15. K. Issleib und D. W. Müller, *Chem. Ber.*, **92**, 3175 (1959).
16. a) K. Issleib und D. Jacob, *Chem. Ber.*, **94**, 107 (1961); b) K. Issleib und G. Döll, *Chem. Ber.*, **96**, 1544 (1963).
17. W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1490 (1962).
18. K.-P. Langhans und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **120**, 1707 (1987).
19. a) K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svara und N. Weferling, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 203 (1990); b) K. P. Langhans, O. Stelzer und N. Weferling, *Chem. Ber.*, **123**, 995 (1990).
20. Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obsch. Khim.*, **49**, 712 (1979).
21. L. Maier; in Organic Phosphorus Compounds, eds. G. M. Kosolapoff und L. Maier, John Wiley & Sons, Inc., 1972, Vol. 1, S.1ff.