

**NEUE SYNTHESEN WASSERLÖSLICHER
UND
AXIALCHIRALER PHOSPHANLIGANDEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften,
angefertigt im Fachbereich Naturwissenschaften II
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

OLIVER HERD

aus Mannheim

Wuppertal 1999

Eingereicht am: 24.02.1999

Mündliche Prüfung am: 02.06.1999

1. Gutachter: Prof. Dr. O. Stelzer

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Eujen

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater

Herrn Prof. Dr. O. Stelzer

für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Ruhr-Universität Bochum, Frau Dr. A. Heßler und Herrn Dipl. Chem. P. Machnitzki, danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. N. Weferling, Clariant GmbH, Werk Knapsack, danke ich für die kostenlose Überlassung von PH_3 .

Frau I. Möller danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Frau Dipl. Biol. K. Behrendt danke ich für die Durchführung der CAS-Online-Recherchen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische und Organische Chemie, insbesondere meiner Laborkollegin Dr. A. Heßler und meinen Laborkollegen P. Machnitzki und Th. Nickel, für das freundschaftliche Arbeitsklima.

Abstract

Water soluble tertiary phosphines **2**, **9**, **10**, **14** – **17** with sulfonated aromatic substituents $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$ and $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ have been obtained in good yields by nucleophilic aromatic substitution of fluorine in $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$ (**1**) or $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2$ (**5**) with PH_3 or primary and secondary phosphines in the superbasic medium dimethyl sulfoxide (DMSO) / KOH(solid) . The first water soluble secondary phosphines, $\text{HP}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2]_2$ (**6**) and $\text{HP(Ph)(C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2)$ (**11**) have been obtained by reaction of **5** under analogous conditions with PH_3 or PhPH_2 . Compared with **2b** and TPPTS (**L1**) **2b** shows somewhat lower activity in 1-hexene hydroformylation under two-phase reaction conditions **2b** the n/iso ratio in the aldehyde product being significantly better in case of **2b**. The tertiary water soluble phosphines **12**, **13**, **18** bearing heterocyclic substituents are obtained by nucleophilic phosphination of **1** or **5** respectively with the pyridylphosphines $(2\text{-Py})_2\text{PH}$ or 3-PyPH_2 .

The electronic structure of sulfonated fluorobenzenes $\text{F-C}_6\text{H}_{5-n}(\text{SO}_3\text{M})_n$ ($\text{M} = \text{K, NH}_4, n = 1\text{-}3$) is discussed on the basis of quantum chemical calculations. In particular, the reactivity difference towards nucleophilic phosphination within the series is rationalized in terms of steric factors and of the $-\text{I}$ – effect of the sulfonic groups.

The new water soluble sulfonated phosphole **21** was obtained by nucleophilic phosphination of the sulfonated 2,2'-difluorobiphenyl (**19**) with PhPH_2 in the superbasic medium DMSO / KOH . Oxidation of **21** yields the sulfonated phosphole oxide **21a**. The phosphination of **19** with Ph_2PH under similar conditions yields the bidentate water soluble phosphine **26**.

The second part of this work deals with the synthesis of phosphines with 1,1'-biphenyl-2,2'-bis(methylene) and 1,1'-binaphthyl-2,2'-bis(methylene) backbones. The first PH-functional phosphines (**28**, **29** and **41**) containing the 1,1'-binaphthyl-2,2'-bis(methylene) or 1,1'-biphenyl-2,2'-bis(methylene) backbone have been obtained by a two – phase phosphination of 2,2'-bis(halomethyl)-1,1'-binaphthyls (**L15**, **32**, **32a**) or 2,2'-bis(bromomethyl)-1,1'-biphenyl respectively with PH_3 or alternatively in a protected – group synthesis using $\text{P(SiMe}_3)_3$ as the starting material. The 4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphine (**28**) is configurationally stable, as indicated by the inequivalence of the two CH_2 and naphthyl substituents in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectra. The borane adduct (**28a**) of the secondary phosphine (**28**) has been employed in the syntheses of atropisomeric mono- and bidentate ligands (**31**, **33** – **38**) with the bulky 1,1'-binaphthyl moieties. Results of force field calculations on the conformations of **28**, **29** and **36** are presented. The ability of these phosphines to form mononuclear and polynuclear complexes with transition – metal centers is discussed. Compound **36** exhibits a large variety of low – energy conformations, and some of them seem to be capable of forming mononuclear transition-metal complexes.

In the third part of this work a novel synthetic route to water soluble sulfonated phosphines is described. The tertiary water soluble phosphine $\text{BzP(C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K)}_2$ is accessible in good yields by Pd(0)-catalyzed cross coupling reaction between BzPH_2 and $p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$ (**42**) in methanol using triethylamine as the base. If PhPH_2 is employed in an appropriate stoichiometric ratio, the functionalized secondary water soluble phosphine $\text{Ph(H)PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (**43**) could be obtained selectively. The Pd(0)-catalyzed coupling between the silylphosphine $\text{P(SiMe}_3)_3$ and the silylester of **42** (**42c**) in toluene yields the tertiary silylphosphine **47** which on hydrolysis yields the water soluble phosphine **2b**. All compounds have been identified by ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectroscopy.

The structures of the phosphines **2**, **28** and the phosphine oxide **21a** have been determined by X-ray structural analysis.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Problemstellung.....	8
2. Synthese wasserlöslicher sekundärer und tertiärer Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten	9
2.1 Arylierung von PH ₃ durch nucleophile Substitutionsreaktionen an Fluoraromaten im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	9
2.1.1 Reaktion von PH ₃ mit Fluorbenzol.....	9
2.1.2 Darstellung von Kalium- <i>p</i> -fluorbenzolsulfonat 1	10
2.1.3 Reaktion von PH ₃ mit dem Kaliumsalz der <i>p</i> -Fluorbenzolsulfonsäure.....	11
2.1.4 Kristall- und Molekülstruktur von 2	16
2.1.5 1-Hexen-Hydroformylierung im Zweiphasensystem mit dem Rh ^I -Komplex von 2b	18
2.1.6 Darstellung von Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat 5	20
2.1.7 Kristallstruktur von 5	24
2.1.8 Reaktion von PH ₃ mit Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat 5 ..	26
2.1.9 Darstellung von Trikalium-fluorbenzol-2,4,6-trisulfonat 7	28
2.1.10 Reaktion von PH ₃ mit 7 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	30
2.1.11 Quantenchemische Berechnungen an 1 , 5 und 7	30
2.2 Arylierung primärer Phosphane im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	35
2.2.1 Reaktion von Phenylphosphan mit 1 bzw. 5	35
2.2.2 Reaktion von 2-Pyridylphosphan mit 1 bzw. 5	37
2.2.3 Das Phosphan 12 – ein zweizähniges wasserlösliches P, N, - Donatorsystem.....	39
2.3 Arylierung sekundärer Phosphane im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	42
2.3.1 Reaktion von Di-(3-Pyridyl)-phosphan mit 1 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	43

2.4	Nucleophile Phosphinierung von sulfonierten Derivaten des 2,2'-Difluorbiphenyls.....	44
2.4.1	Darstellung von 19 durch Chlorsulfonierung von 2,2'-Difluorbiphenyl L12	46
2.4.2	Reaktion von Phenylphosphan mit 19 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	47
2.4.3	Kristallstruktur von 21a	49
2.4.4	Reaktion von PH ₃ mit 19 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	54
2.4.5	Darstellung von 20 aus 19	55
2.4.6	Umsetzung von Phenylphosphan mit 20 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	57
2.4.7	Reaktion von PH ₃ mit 20 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	58
2.4.8	Reaktion von Diphenylphosphan mit 19 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	59
2.4.9	Reaktion von Diphenylphosphan mit 20 im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	61

3. Synthese von primären, sekundären und tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)- und 1,1'-Biphenyl-2,2'-bis(methylen)rückgrat.....

3.1	Synthese von primären, sekundären und tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)rückgrat...	63
3.1.1	Reaktion von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl L15 mit PH ₃ im superbasischen Medium DMSO / KOH.....	64
3.1.2	Reaktion von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl mit PH ₃ ..	66
3.1.3	Kristallstruktur von 28	69
3.1.4	Reaktion von 28 mit Eisencarbonyl (Fe ₂ CO ₉).....	73
3.1.5	Addition von Vinyl-diphenylphosphan an 28	74
3.1.6	Darstellung des BH ₃ -Addukts 28a durch Umsetzung von 28 mit BH ₃ / THF.....	76
3.1.7	Alkylierung von 32a mit Methyljodid.....	77
3.1.8	Kopplung von 28b mit α, ω - Dihalogenverbindungen.....	79
3.1.9	Addition von 2-Vinylpyridin an 28a	82
3.1.10	Reaktion von 2,2'-Bis(iodmethyl)-1,1'-binaphthyl mit PH ₃	84
3.1.11	Darstellung von 29 durch Reaktion von Lithium-bis-(trimethylsilyl)phosphan mit L15	85

3.1.12	Ergebnisse von quantenchemischen- und Kraftfeldberechnungen.....	87
3.2	Synthese eines primären Phosphans mit 1,1'-Biphenyl-2,2'-bis(methylen)rückgrat.....	93
4.	Palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktionen.....	96
4.1	Reaktion von Phenylphosphan mit Natrium-p-iodbenzolsulfonat 42	98
4.2	Palladiumkatalysierte Reaktion von Benzylphosphan mit 42	100
4.3	Palladiumkatalysierte Reaktion von PH ₃ mit 42	102
4.4	Palladiumkatalysierte Reaktion von Tris-(trimethylsilyl)phosphan mit dem Trimethylsilylester von 42	103
5.	Tabellen.....	104
5.1	³¹ P-NMR-spektroskopische Daten.....	106
5.2	³¹ P-NMR-, ¹³ C-NMR-, ¹⁹ F-NMR- sowie ausgewählte ¹ H-NMR-spektroskopische Daten.....	109
5.3	Massenspektrometrische Daten.....	154
6.	Zusammenfassung.....	160
7.	Experimenteller Teil.....	168
7.1	Arbeitsmethoden.....	168
7.2	Charakterisierung der Verbindungen.....	168
7.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	169
7.3.1	Darstellung der Phosphane.....	170
7.3.2	Darstellung der organischen Verbindungen.....	171
7.3.2.1	Darstellung von 1a	171
7.3.2.2	Darstellung von 1b	172
7.3.2.3	Darstellung von 1	172
7.3.2.4	Darstellung von 5	173
7.3.2.5	Darstellung von 7a	173
7.3.2.6	Darstellung von 7	174
7.3.2.7	Darstellung von 19a	174
7.3.2.8	Darstellung von 19	174

7.3.2.9	Darstellung von 20a	175
7.3.2.10	Darstellung von 20b	175
7.3.2.11	Darstellung von 20	176
7.3.2.12	Darstellung von 32	176
7.3.2.13	Darstellung von 32a	176
7.3.2.14	Darstellung von 42	177
7.3.2.15	Darstellung von 42c	177
7.3.3	Darstellung der Übergangsmetallverbindung.....	177
7.4	Darstellung wasserlöslicher Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten.....	178
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Arylierung von PH_3 mit 1, 5, 7, 19 und 20	178
7.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Arylierung primärer und sekundärer Phosphane mit 1, 5, 7, 19 und 20	178
7.4.3	Darstellung von 2a und 6b durch Oxidation von 2 und 6 ...	182
7.5	Darstellung der Phosphane mit axialchiralem Rückgrat.....	182
7.5.1	Darstellung des sekundären Phosphans 28	182
7.5.2	Darstellung des Boran-Addukts 28a	183
7.5.3	Darstellung der Phosphane 28b, 29, 39, 40 und 41	183
7.5.4	Darstellung des Eisencarbonylkomplexes 30	184
7.5.5	Darstellung des Phosphans 31	185
7.5.6	Darstellung der Phosphane 33a und 33	185
7.5.7	Darstellung der Phosphane 34a, 35a, 36a, 34, 35 und 36	186
7.5.8	Darstellung der Phosphane 37a und 37	187
7.5.9	Darstellung der Phosphane 38a und 38	188
7.6	Palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktionen.....	189
7.6.1	Darstellung des sekundären Phosphans 43	189
7.6.2	Darstellung des tertiären Phosphans 44	189
7.6.3	Darstellung des tertiären wasserlöslichen Phosphans 46 .	190
7.6.4	Darstellung der tertiären Phosphane 47 und 2b	190
8.	Verzeichnis der Verbindungen	192
9.	Literaturverzeichnis	199

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungssymbole

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
Bz	Benzyl
δ	chemische Verschiebung
dd, ddd	Dublett von Dubletts, Dublett von Dubletts von Dubletts
DMSO	Dimethylsulfoxid
DME	Dimethoxyethan
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunden
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante (NMR)
Kap.	Kapitel
L	Ligand
m	Multiplett (NMR)
m/e	Masseneinheit pro Ladung
NAPHOS	2,2'-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthalin
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	ortho-, meta-, para-
Ph	Phenyl
Py	Pyridyl
sp, dsp	Septett, Dublett von Septetts (NMR)
Tab.	Tabelle
<i>tert.</i>	tertiär
d. Th.	der Theorie
s, d, t	Singulett, Dublett, Triplett (NMR)
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TPPMS	Diphenyl-(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan
TPPOTS	Tris-(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphanoxid
TPPTS	Tris-(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan
i. Vak.	im Vakuum
XX	fortlaufende Nummerierung der dargestellten Verbindungen
LXX	fortlaufende Nummerierung literaturbekannter Verbindungen
(XX)	fortlaufende Nummerierung der Reaktionsgleichungen
[XX]	fortlaufende Nummerierung der Literaturzitate

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

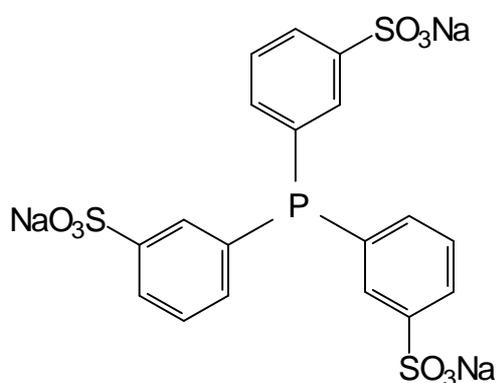
In den letzten Jahren hat die Zweiphasenkatalyse im System Wasser/organisches Lösungsmittel für die Synthese organischer Verbindungen im industriellen und Laboratoriumsmaßstab zunehmend an Bedeutung gewonnen^[1].

Dabei gelangen wasserlösliche Edelmetallkomplexe ionischer Phosphanliganden als Katalysatoren^[2a, 2b] zur Anwendung. Bei Durchführung der Reaktion in Zweiphasensystemen Wasser/organisches Lösungsmittel kann der wasserlösliche Katalysator auf einfache Weise durch Extraktion von Substrat und Produkt abgetrennt werden und nahezu verlustlos in den Prozeß zurückgeführt werden. Dadurch wurde das Grundproblem homogenkatalytischer Prozesse, nämlich die verlustfreie Abtrennung des in der Produktphase gelösten Katalysators elegant gelöst. Die bei den homogenkatalytischen Prozessen zur Abtrennung von Produkt und Katalysator erforderlichen Verfahrensschritte, wie Destillation und Rektifikation, die eine thermische Belastung und damit eine Desaktivierung des Katalysators beinhalten, sind bei der Zweiphasenkatalyse nicht mehr notwendig.

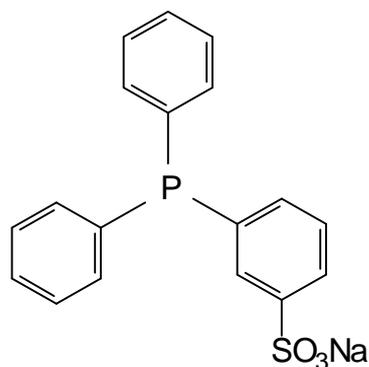
Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren, nach dem 1984 erstmals das Prinzip der Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Metallkomplexen großtechnisch umgesetzt wurde, werden Rh^I -Komplexe des Trinatriumsalzes des Tris(*m*-sulfonato-phenyl)-phosphans **L1** (TPPTS)^[3, 4] eingesetzt. Mit diesem Verfahren werden 300.000 Jato Butyraldehyd durch Hydroformylierung von Propen hergestellt (Gl. (A)).



Sulfonierte Derivate des Triphenylphosphans, z.B. das $\text{Ph}_2\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ (TPPMS) **L2**^[5], werden in Form ihrer Rh^{I} -Komplexe bevorzugt als Katalysatoren sowohl für Hydroformylierungs-^[2, 3, 6] als auch für Hydrierungsreaktionen^[7-9] in Zweiphasensystemen eingesetzt.

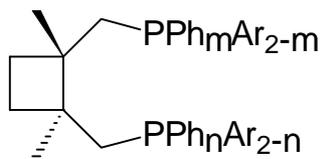
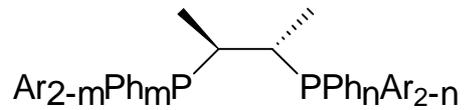
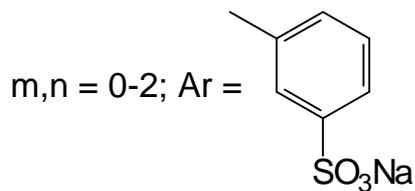


L1 TPPTS



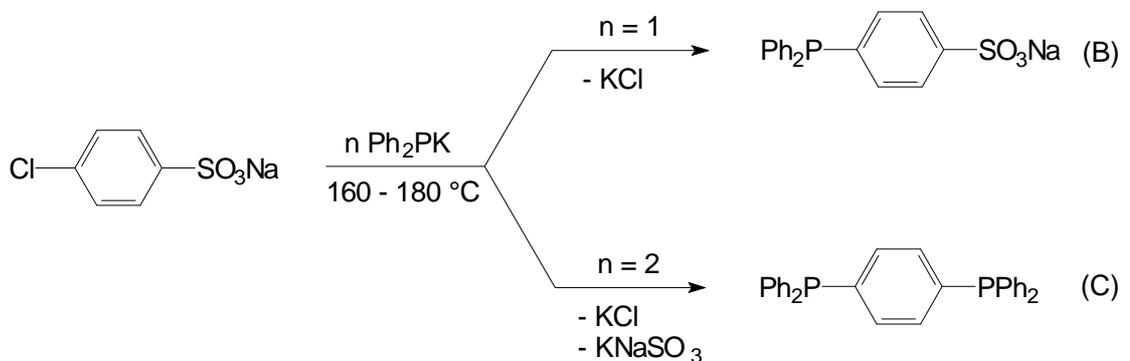
L2 TPPMS

Die großtechnisch durchgeführte Synthese von TPPMS und TPPTS, welches im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren verwendet wird, erfolgt durch Direktsulfonierung von Triphenylphosphan mit Oleum. Dieses Verfahren ist jedoch nur wenig selektiv und liefert Produkte unterschiedlichen Sulfonierungsgrades sowie Phosphanoxide und -sulfide^[10]. Die Reindarstellung definierter sulfonierter Phosphane bedarf zeitraubender und kostspieliger Trennverfahren (z.B. durch Gelpermeationschromatographie an Sephadex G25)^[11].

**L3****L4**

Wasserlösliche zweizählige chirale Phosphane wie CYCLOBUTANDIOP **L3** oder CHIRAPHOS **L4** lassen sich in analoger Weise darstellen^[12].

Als synthetische Alternative bietet sich die nucleophile Substitution des Halogens in sulfoniertem Chlorbenzol durch Alkalimetallorganophosphide an (Gl.(B)). Diese Reaktion wird jedoch, wie die Umsetzung des Na-Salzes der 4-Chlorbenzolsulfonsäure mit Ph_2PK bei 160-180 °C zeigte, von der nucleophilen Verdrängung der Sulfonsäuregruppierung begleitet (Gl. (C))^[13].

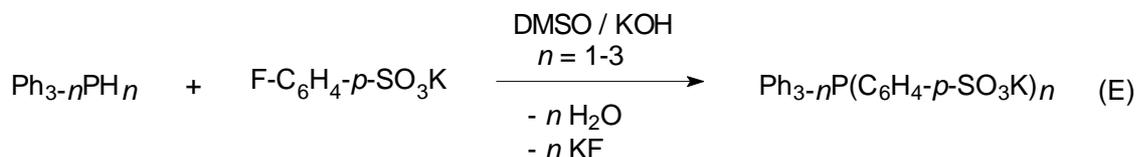


Dagegen lassen sich die Fluoratome der elektronenarmen Fluoraromaten und Fluorheteroaromaten $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{F}_n$ bzw. 2,6 - $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_2\text{N}$ bereits unter mil-

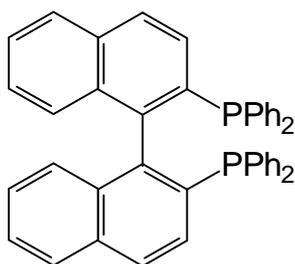
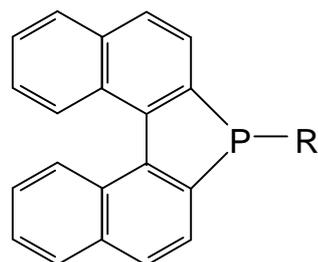
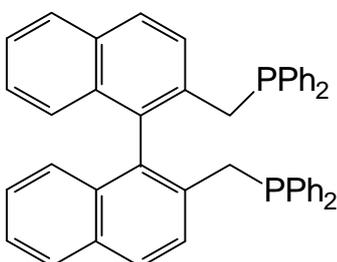
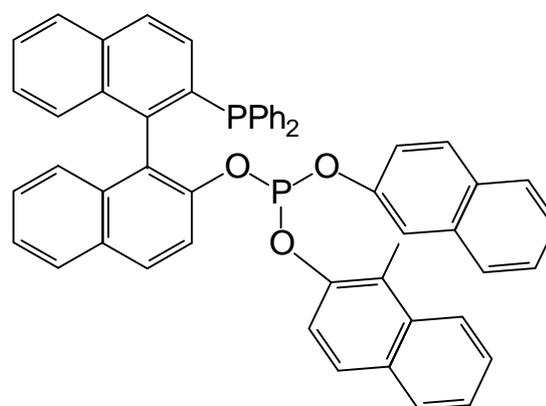
den Bedingungen durch die stark nucleophilen Phosphidanionen in Ph_2PM ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) vollständig substituieren (Gl. (D)). Dabei erhält man die tertiären aromatischen Phosphane $\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{PPh}_2)_n$ bzw. 2,6- $\text{C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_2)_2\text{N}$ in guten Ausbeuten^[14a, 14b].



Im Rahmen eigener Arbeiten konnte gezeigt werden, daß auch die sulfonierten Derivate der Fluoraromaten, wie z.B. $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K}$ oder $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-}2,4\text{-(SO}_3\text{K)}_2$, durch nucleophile Phosphinierung mit PH_3 , PhPH_2 und Ph_2PH im „superbasischen“ Medium DMSO / KOH in die entsprechenden den TPPMS- bzw. TPPTS-analogen wasserlöslichen sulfonierten Derivate des Triphenylphosphans überführt werden können (Gl.(E))^[15a, b].



Nach dem gleichen Syntheseprinzip sollten auch axiale dissymmetrische Phosphanliganden mit definiertem sulfonierten 1,1'-Binaphthyl- oder 1,1'-Biphenyl-Rückgrat zugänglich sein. Diese Phosphanliganden, z.B. **L5-L8**^[16 - 24], werden häufig als chirale Auxiliare in asymmetrischen Synthesen eingesetzt^[25a, 25b]. Ihre $\text{Rh}^{(\text{I})}$, $\text{Ru}^{(\text{II})}$ und $\text{Pt}^{(\text{II})}$ -Komplexe sind Katalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung von langkettigen oder funktionalisierten Olefinen mit hoher Enantioselektivität^[26, 27]. Der Diphosphan-Chelatligand 2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthalin **L7** z.B. liefert hervorragende *n/iso*-Verhältnisse, was auf den Chelateffekt und die sterische Hinderung zurückzuführen ist

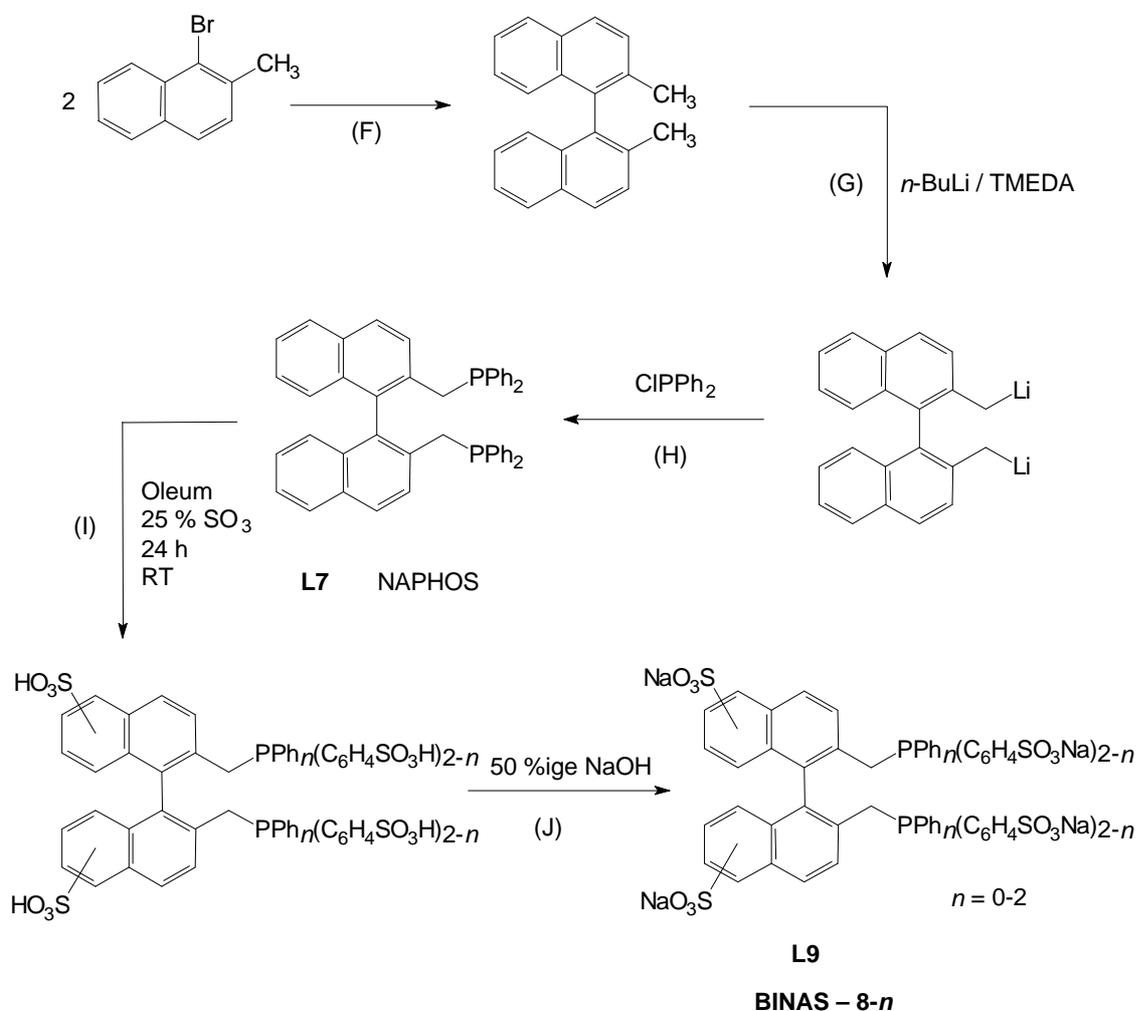
**L5** BINAP**L6** R = H, Ph, Me, Et, CH₂Ph,
CH₂CH(Me)Et**L7** NAPHOS**L8** BINAPHOS

In der Literatur wurde, abgesehen von **L6** (R = H), bisher nur von tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-Rückgrat berichtet.

PH-funktionalisierte Derivate von **L5** - **L8** sind jedoch als Ausgangsverbindungen und Bausteine für die maßgeschneiderte Synthese von neuen sulfonierten tertiären Phosphanen von besonderem Interesse. Die Chiralität dieser Verbindungsklasse ist nicht auf stereogene Kohlenstoff- oder Phosphorzentren, sondern auf die axiale Asymmetrie zurückzuführen.

W. A. Herrmann et al. berichteten 1995 über eine neue Synthese (Gl. F-J) von **L7** (NAPHOS) und dessen direkte Sulfonierung mit Oleum^[28]. **L7** wurde durch Kupplung von käuflichem 1-Brom-2-methylnaphthalin in Gegenwart von Magnesium, Austausch eines Protons der Methyl-Grup-

pen durch Lithium im dabei entstandenen 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin und anschließende Umsetzung der dimetallierten Verbindung mit Chlor-diphenylphosphan dargestellt.

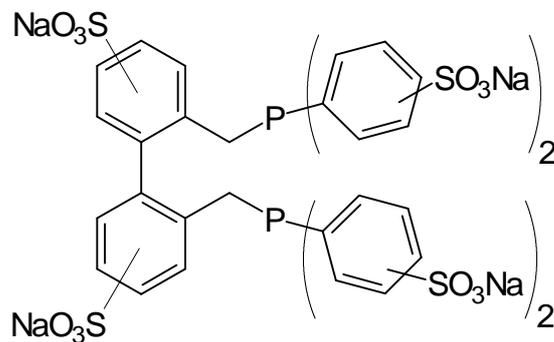
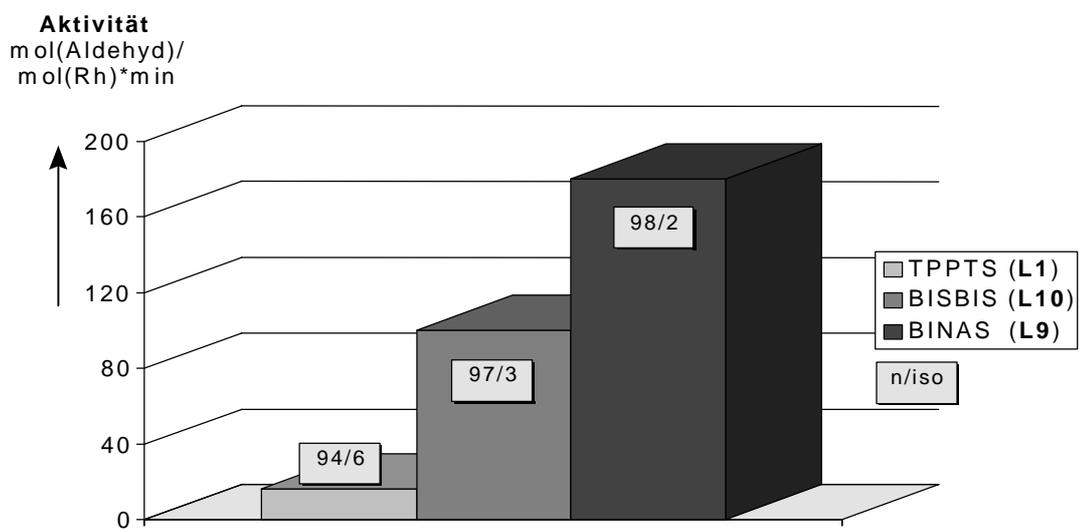


Die direkte Sulfonierung von **L7** mit Oleum verläuft analog der Sulfonierung von Triphenylphosphan - Derivaten jedoch unübersichtlich und liefert Produkte unterschiedlichen Sulfonierungsgrades und Phosphanoxide und -sulfide, die nur sehr schwer voneinander getrennt werden können.

In der Zweiphasen-Hydroformylierung von Propen zeigt der sulfonierte Ligand **L9** sehr hohe Aktivitäten und Produktivitäten bei geringen Phosphan / Rhodium-Verhältnissen. Außerdem erweist sich **L9** als vorteilhaft für das n/iso -Verhältnis der resultierenden Butyraldehyde. Allgemein wei-

sen wasserlösliche Phosphanliganden mit 1,1'-Binaphthyl- und 1,1'-Biphenyl-Rückgrat in der homogenen und heterogenen Katalyse im Vergleich mit anderen wasserlöslichen Phosphanen wesentlich höhere Aktivitäten auf (Abb.A)^[29a].

Abb.A Aktivität verschiedener wasserlöslicher Phosphanliganden bei der Hydroformylierung im Zweiphasensystem.



L10 **BISBIS**

1.2 Problemstellung

Die vorliegende Arbeit war in ein vom BMBF gefördertes Forschungsvorhaben zur Entwicklung neuer Liganden für zweiphasige Katalysatorsysteme eingebunden, das zusammen mit verschiedenen Arbeitsgruppen der TU München durchgeführt wurde.

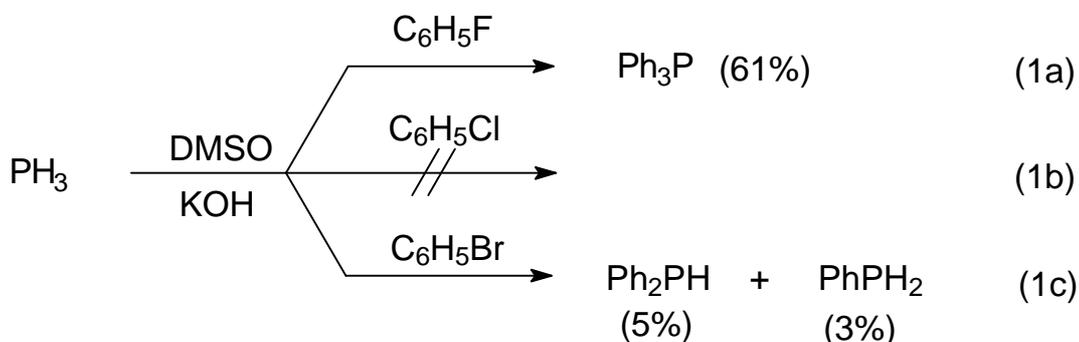
- Vorrangiges Ziel der Arbeit war die Darstellung von sulfonierten, wasserlöslichen Phosphanliganden. Hierzu sollten die nucleophile Phosphinierung im superbasischen Medium eingesetzt, aber auch neue effiziente Synthesestrategien entwickelt werden.
- Die katalytische Aktivität der so dargestellten Phosphane sollte an ausgewählten Beispielen gezeigt werden.
- Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Synthese von nicht wasserlöslichen und definiert sulfonierten, wasserlöslichen Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl- und 1,1'-Biphenyl-Rückgrat.
- Als synthetische Alternative zur nucleophilen Phosphinierung sollte die palladiumkatalysierte P-C - Kupplung zur Darstellung sulfonierter Phosphane eingesetzt werden.
- Die im Rahmen der Arbeit dargestellten Phosphanliganden sollten eingehend NMR-spektroskopisch untersucht werden.
- Die Strukturen repräsentativer Phosphanliganden sollten durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt werden.

2. Synthese wasserlöslicher sekundärer und tertiärer Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten

2.1 Arylierung von PH_3 durch nucleophile Substitutionsreaktionen an Fluoraromaten im superbasischen Medium KOH / DMSO

2.1.1 Reaktion von PH_3 mit Fluorbenzol

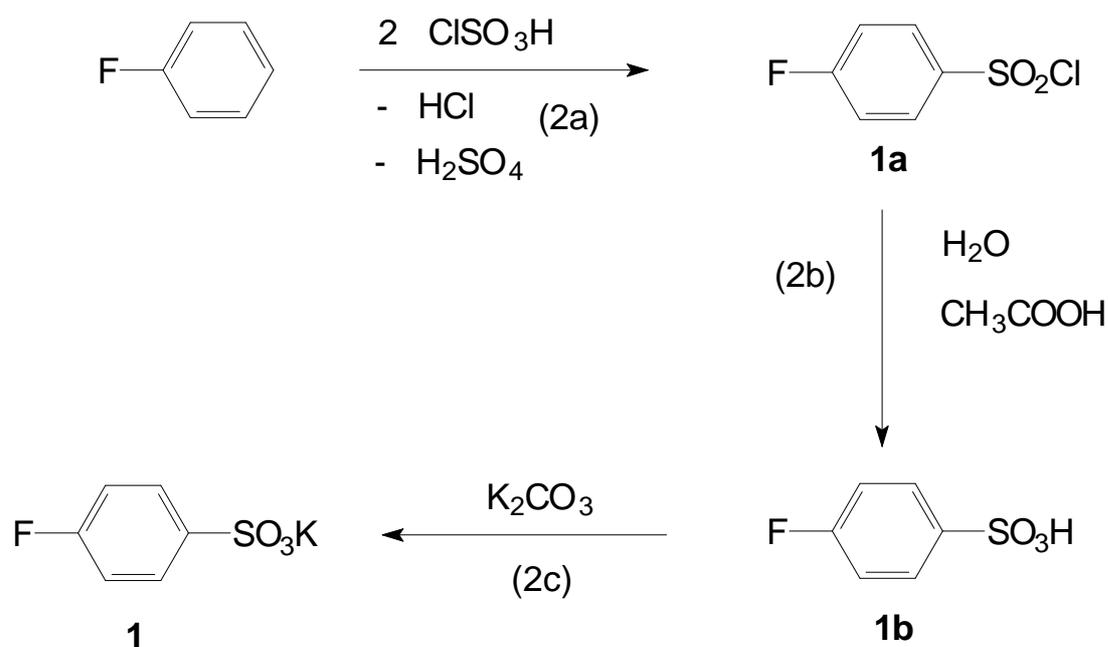
Fluorbenzol reagiert mit PH_3 im superbasischen Medium DMSO / KOH unter Bildung von Triphenylphosphan in über 60%iger Ausbeute (Gl.(1a)). Wird Brombenzol eingesetzt, so erhält man nur geringe Mengen PhPH_2 (3%) und Ph_2PH (5%)^[30 - 32] (Gl.(1c)). Mit Chlorbenzol bleibt die Reaktion aus (Gl.(1b)).



Bei nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen ist das Fluoridion eine bessere Abgangsgruppe als Chlorid und Bromid^[33]. Sulfonsäuregruppierungen in 2- und 4-Position des Fluorbenzols erleichtern die nucleophile Verdrängung des Fluors durch die Phosphidanionen. Die nucleophile Phosphinierung läuft daher mit diesen Derivaten unter milden Bedingungen und in selektiver Weise ohne gleichzeitige Ablösung der Sulfonsäuregruppierungen ab.

2.1.2 Darstellung von Kalium-*p*-fluorbenzolsulfonat **1**

Das Kaliumsalz der *p*-Fluorbenzolsulfonsäure **1** erhält man durch Chlor-sulfonierung von Fluorbenzol und anschließender Hydrolyse des entstandenen *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorids **1a** zur freien Sulfonsäure **1b**, aus der durch Neutralisation mit K_2CO_3 das gewünschte Kaliumsalz in nahezu 90%iger Ausbeute erhalten wird (Gl.(2a)). Das von Satori beschriebene Verfahren zur Darstellung von **1** liefert das gewünschte Produkt in Ausbeuten von max. 30 %. Fluorbenzol wird mit 12%igem Oleum sulfoniert und anschließend mit KCl ausgesalzen^[34, 35].



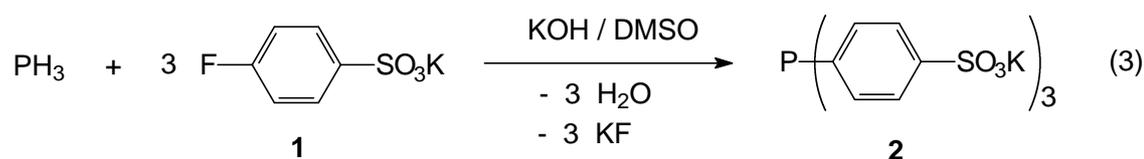
Die Einführung einer SO_3^- - Gruppe bei Bildung von **1** aus C_6H_5F hat eine Tieffeldverschiebung des $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signals von C4 ($C_6H_5F/1$: 124.1/139.5 ppm) um ca. 15 ppm zur Folge, während die δC -Werte der übrigen C-Atome nur wenig beeinflusst werden ($C_6H_5F/1$: $\delta C1 = 163.3/164.9$; $\delta C(2/6) = 115.5/116.8$; $\delta C(3/5) = 130.1/128.9$ ppm)^[36]. Die Kopplungskonstanten $^nJ(CF)$ ($n = 1-4$) in **1** und C_6H_5F unterscheiden sich nur wenig. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale wird durch die 1H - ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur $^nJ(CH)$ ($n = 1-3$) in den ^{13}C -NMR-Spektren gestützt. Die

^{13}C -NMR-Linienmuster für C1-C6 lassen sich mit den aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu entnehmenden Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{CF})$ ($n = 1-4$) sowie unter der Annahme $^4\text{J}(\text{CH}) \sim 0$ und $^2\text{J}(\text{C}(\text{m})\text{H}) < ^3\text{J}(\text{C}(\text{m})\text{H})$ ($m = 1-6$) ^[36] näherungsweise simulieren.

Das 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Linienmuster eines AA'BB'X Spinsystems^[37] ($\text{A}, \text{A}' = \text{H}_a$ (ortho); $\text{B}, \text{B}' = \text{H}_b$ (meta); $\text{X} = \text{F}$).

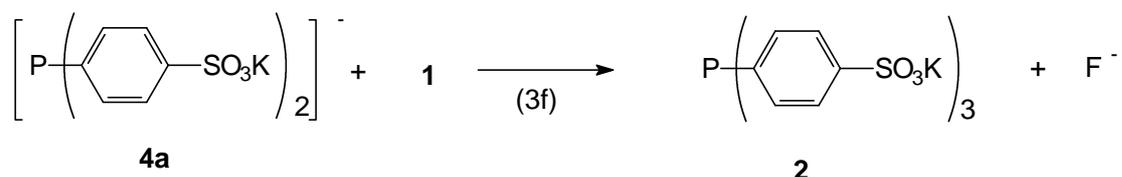
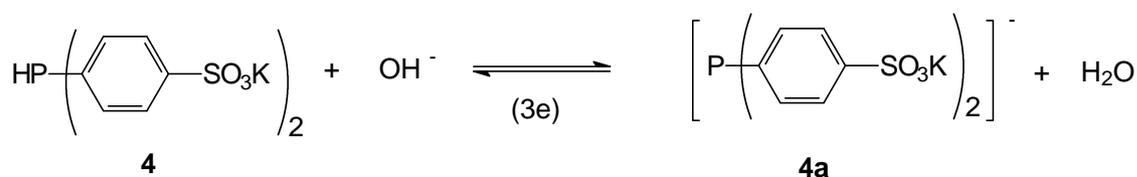
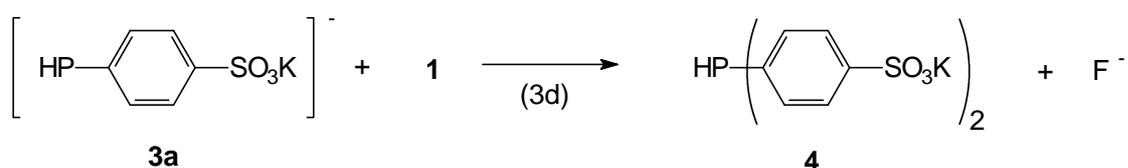
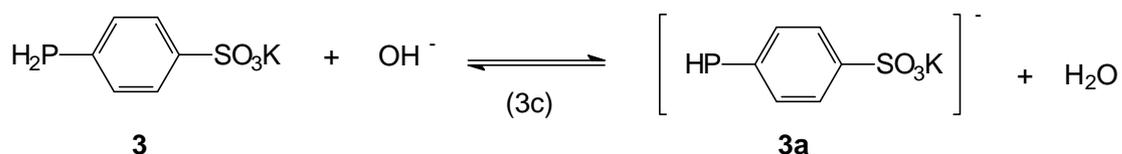
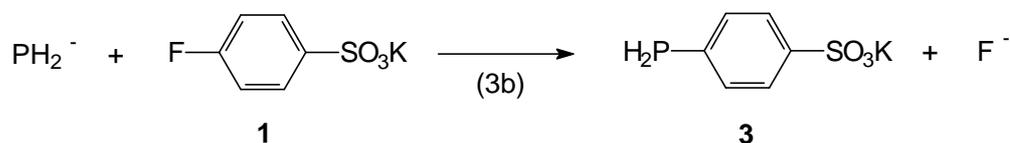
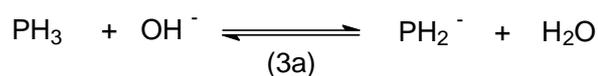
2.1.3 Reaktion von PH_3 mit dem Kaliumsalz der *p*-Fluorbenzolsulfonsäure

Phosphan, PH_3 , reagiert mit dem Kaliumsalz der *p*-Fluorbenzolsulfonsäure **1** im superbasischen Medium DMSO / KOH glatt unter Bildung des Trikalium-tris-*p*-sulfonatophenylphosphans **2** in ca. 60%iger Ausbeute. Kaliumhydroxid wurde in pulverisierter Form mit einem Wassergehalt von ca. 15% eingesetzt (Gl.(3)).



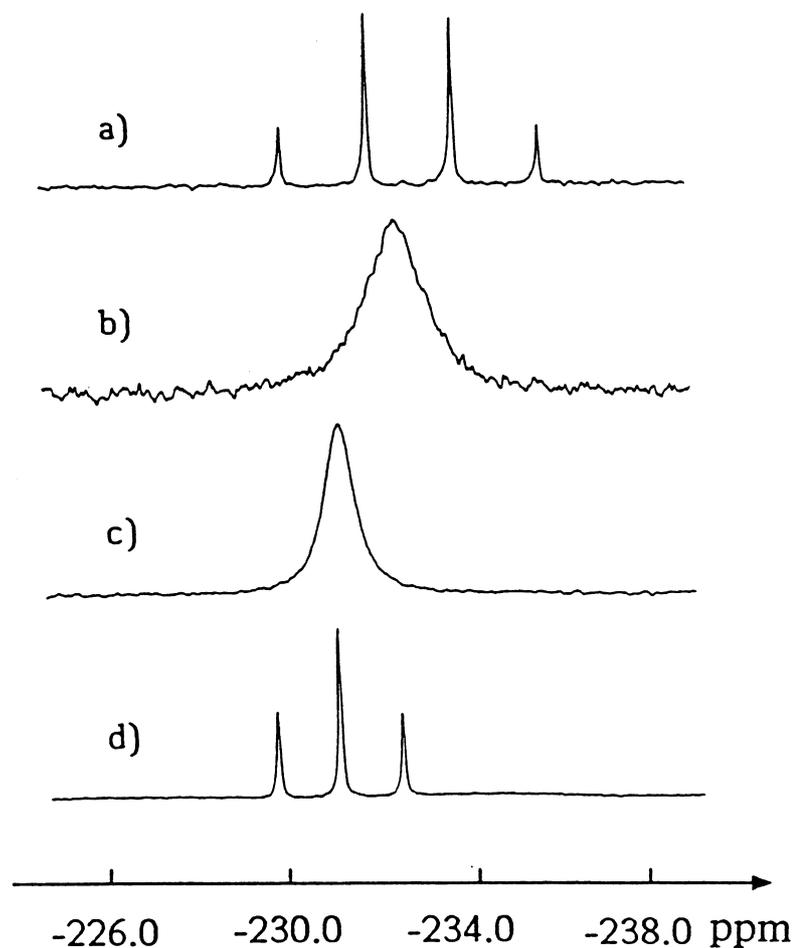
Die Arylierung von PH_3 wird von der nucleophilen Substitution des Fluors in **1** durch das PH_2^- - Ion eingeleitet (Gl.(3b)), das sich durch Deprotonierung von PH_3 durch die im aprotisch dipolaren Lösungsmittel starke Base OH^- bildet^[38] (Gl.(3a)).

Stelzer et al.^[15b] konnten zeigen, daß das ^{31}P -NMR-Spektrum einer bei 20°C gesättigten Lösung von PH_3 in DMSO ein Quartett bei $\delta\text{P} = -233$ ppm [$^1\text{J}(\text{PH}) = 220$ Hz] (Abb.1(a)) aufweist, das auf Zugabe von festem KOH zu einem stark verbreiterten Singulett kollabiert (Halbwertsbreite 76 Hz) (Abb.1(c)).



Seine chemische Verschiebung ($\delta\text{P} = -231.5 \text{ ppm}$) unterscheidet sich nur wenig von der des KPH_2 ($\delta\text{P} = -231.4 \text{ ppm}$)^[39], das durch Umsetzung von PH_3 mit Kaliumhydrid in DMSO dargestellt wurde (Abb.1(d)). Die Koaleszenz der ^{31}P - ^1H -Kopplungsfeinstruktur des ^{31}P -NMR-Signals der Lösung von PH_3 im System DMSO / $\text{KOH}_{(\text{s})}$ ist auf einen im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden Protonenaustausch entsprechend Gl. (3a) zurückzuführen. Das ^{31}P -NMR-Signal der Lösung von PH_3 im superbasischen Medium wird auf Zusatz von Wasser stark verbreitert (Halbwertsbreite 160 Hz) und geringfügig nach höherem Feld ($\delta\text{P} = -232 \text{ ppm}$) verschoben (Abb.1(b)).

Abb.1 ^{31}P -NMR-Spektren. a) PH_3 in DMSO (20°C). b) Lösung von PH_3 in DMSO/KOH nach Zusatz von H_2O . c) Lösung von PH_3 in DMSO/KOH-Pulver. d) Lösung von KPH_2 in DMSO (20°C)^[15b]



Die nucleophile Substitution des Fluoratoms in **1** liefert zunächst das primäre Phosphan **3** (Gl. (3b)), das durch eine Folge von Deprotonierungs- (Gl. (3c), (3e)) und Substitutionsreaktionen (Gl. (3d), (3f)) unter intermediärer Bildung des sekundären Phosphans **4** in das Trikalium-trissulfonatophenylphosphan **2** überführt wird. Die PH-Acidität nimmt, ähnlich wie bei den entsprechenden Phenylderivaten, innerhalb der Reihe von PH_3 über **3** nach **4** zu (pK_a -Werte: PH_3 27^[40]; PhPH_2 24.5; Ph_2PH 21.7^[41]). Dies begünstigt die Bildung des tertiären Phosphans **2** bei der Arylierung von PH_3 mit **1** unter den in Gl. (3) angegebenen Bedingungen. Mit fortschreitender Umsetzung nimmt dabei jedoch die Konzentration an Wasser im

Reaktionsmedium zu. Dies führt, wie von Stelzer et al.^[15 b] in einem getrennten Experiment gezeigt werden konnte, über die Verschiebung des Deprotonierungsgleichgewichts (Gl.(3a)) zur Abnahme der PH_2^- - Konzentration unter Abgabe von PH_3 . Dabei entfärbt sich die ursprünglich intensiv gelb gefärbte Lösung. Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Gesamtkonzentration an Phosphor einer mit PH_3 gesättigten 1 m Lösung von festem 85 %igem KOH-Pulver in DMSO nimmt bei Zugabe von drei Äquivalenten Wasser unter PH_3 -Abgabe bis auf den Wert der Sättigungskonzentration von PH_3 in wasserhaltigem DMSO ab (ca. 0.1 mol/l bei 20° C) (Abb.2). Wird NaOH anstelle von KOH eingesetzt, so ist die maximal erreichbare Gesamtkonzentration an Phosphor (PH_3 und PH_2^-) in einer mit PH_3 gesättigten DMSO-Lösung deutlich niedriger. Bei Verwendung von 1,2 - Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel mit der im Vergleich zum DMSO geringeren Polarität (ϵ) und Donorstärke (DN) (DMSO: $\epsilon = 45.0$, DN = 29.8^[42]; DME: $\epsilon = 7.2$, DN = 20) ist die maximal erreichbare Gesamtkonzentration an Phosphor deutlich niedriger, da hier die Basizität des OH^- - Ions durch die Stabilisierung des Kontaktionenpaars $\{\text{K}^+ \dots \text{OH}^-\}$ niedriger ist^[43].

Aus thermodynamischen Daten läßt sich nach Jolly^[44] für die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierung einer schwachen Säure HA durch festes KOH bzw. NaOH entsprechend Gl. (4) ein Wert von 10^{31-pK_a} bzw. 10^{23-pK_a} abschätzen; dabei ist K_a die Dissoziationskonstante der Säure HA im Aquosystem. Danach ist plausibel, daß die Gesamtkonzentration an Phosphor bei Verwendung von festem KOH zur Deprotonierung der schwachen Säure PH_3 wesentlich größer ist als beim Einsatz von NaOH.

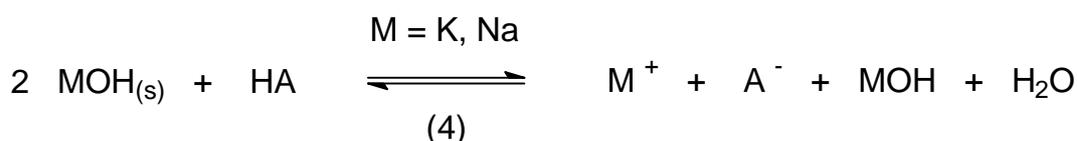
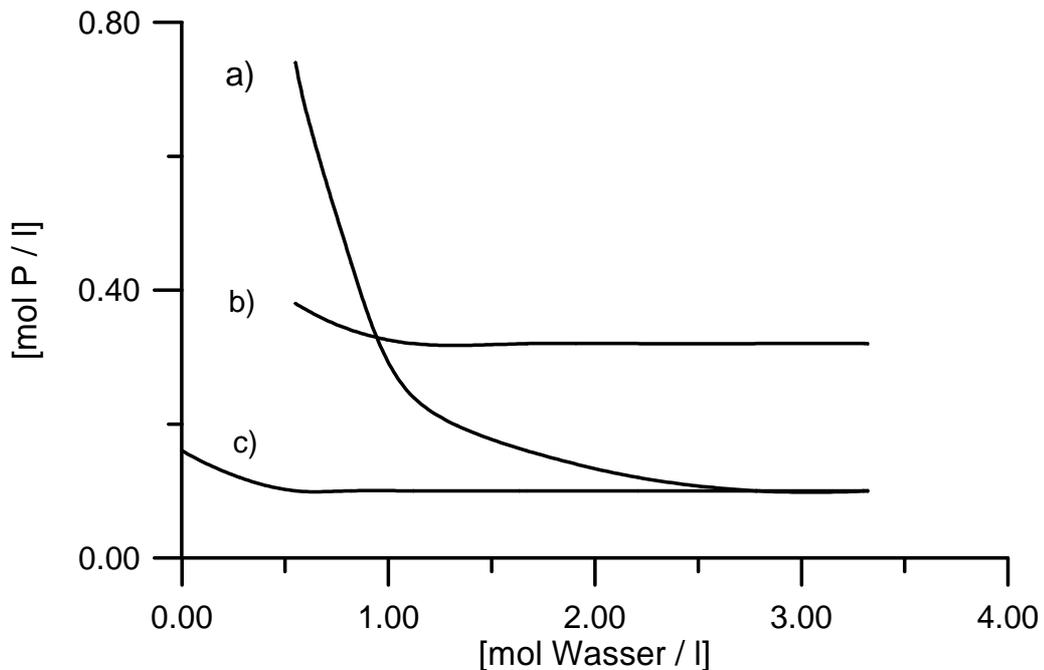
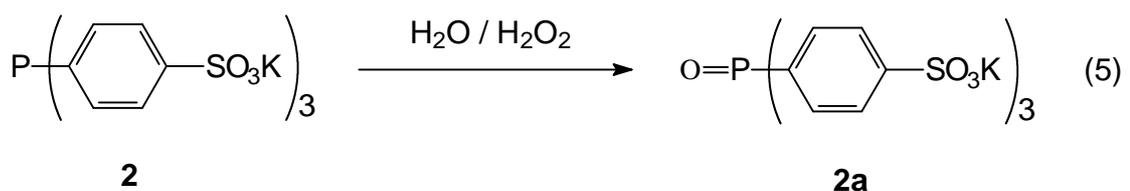


Abb.2 Gesamt-P-Konzentration in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration an H₂O bei 20°C. a) DMSO / KOH. b) DME / KOH. c) DMSO / NaOH



Die Position des Sulfonatrestes SO₃M (M = Na,K) hat keinen signifikanten Einfluß auf die chemische Verschiebung δP von **2**, wie der Vergleich der Daten von **2** (-8.9 ppm) und TPPTS (-5.76)^[4] mit *m*-ständiger SO₃Na-Gruppe zeigt.

Dies trifft in analoger Weise auch für die Salze der Phosphanoxide **2a** ($\delta P = 31.4$ ppm) und TPPOTS ($\delta P = 33.4$ ppm)^[45] zu. **2a** erhält man durch Oxidation von **2** mit H₂O₂ (Gl.(5)).



Die Phenylreste in **2** zeigen vier ¹³C{¹H}-NMR-Signale, deren Zuordnung durch die Analyse der ¹H-¹³C-Kopplungsfeinstruktur im ¹³C-NMR-Spek-

trum und dem Vergleich ihrer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von Ph_3P ^[36] abgesichert wurde. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von C4 ist infolge des -I-Effekts der SO_3 -Gruppierungen im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des Ph_3P um 10-15 ppm nach niedrigem Feld verschoben. Entsprechende Befunde liegen für TPPTS vor [$\delta\text{C}(\text{SO}_3\text{Na}) = 145.65$ ppm; $^3\text{J}(\text{PC}) = 6.0$ Hz]^[4, 45]. Während das Signal von C4 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine ^{31}P - ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur aufweist, zeigt die Resonanz von C2 Dublettaufspaltung [$^2\text{J}(\text{PC}) = 19.8$ Hz].

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** (Spinsystem $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ ^[37]; $\text{A}, \text{A}' = \text{H}_a$; $\text{B}, \text{B}' = \text{H}_b$; $\text{X} = ^{31}\text{P}$) beobachtet man ein Triplett (H_a) und ein Dublett von Dubletts (H_b) höherer Ordnung. Die Analyse des Spektrums liefert Werte für die ^1H - ^1H - und ^1H - ^{31}P -Kopplungskonstanten [$^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b) = 8.4$; $^4\text{J}(\text{H}_a\text{H}_a') = 1.8$; $^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_b') = 1.7$; $^5\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b) = 0.1$; $^3\text{J}(\text{PH}_a) = 8.0$; $^4\text{J}(\text{PH}_b) = 1.3$ Hz], die den von Taddei et al.^[46] für eine Serie von Triphenylphosphanderivaten $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{-X})_3$ ($\text{X} = \text{D}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{Me}, \text{NMe}_2$) gefundenen Daten entsprechen.

2.1.4 Kristall- und Molekülstruktur von **2**

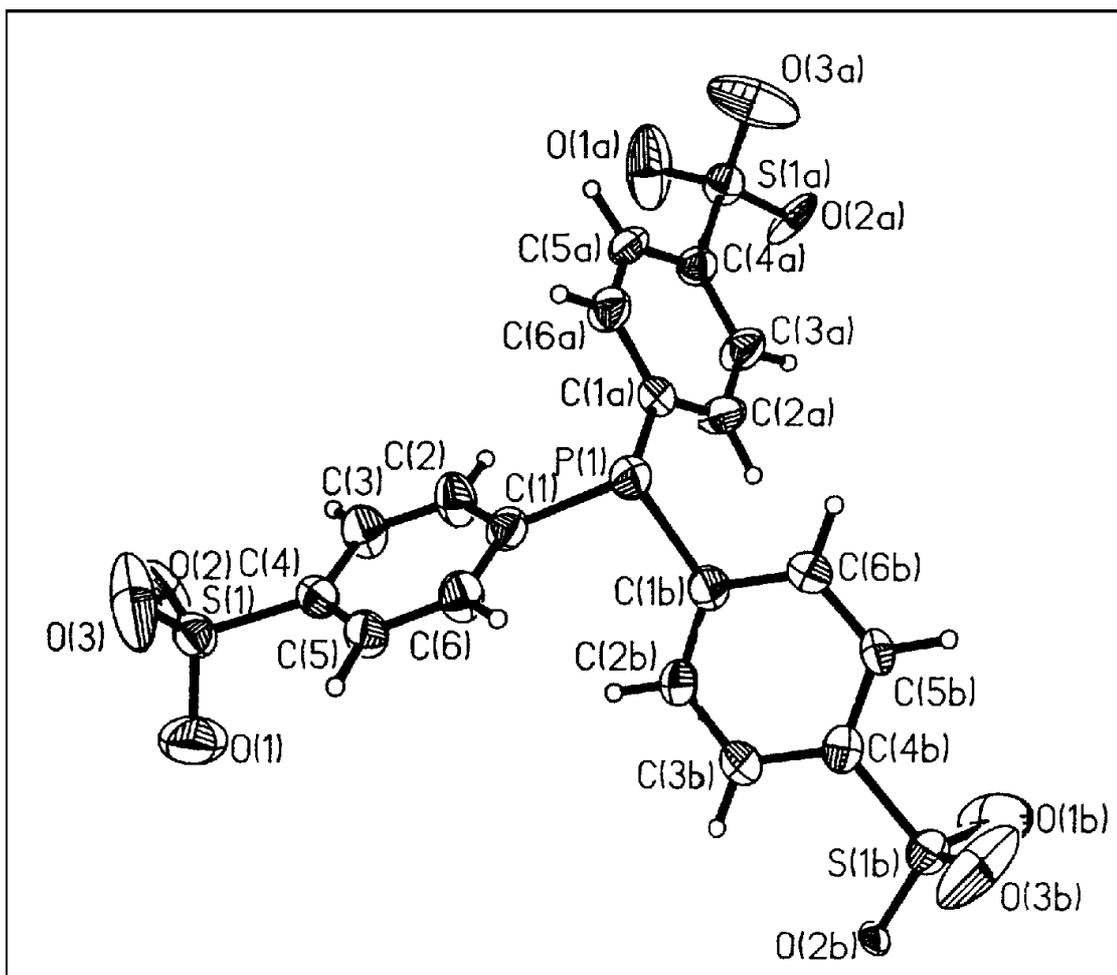
Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von PH_3 mit KCl-haltigem **1**, das durch Hydrolyse von **1a** mit KOH dargestellt wurde, fällt das tertiäre Phosphan in Form wohl ausgeprägter Kristalle der Zusammensetzung $\mathbf{2} \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}$) an^[15a].

Die Einheitszelle enthält 32 Formeleinheiten. Die ersten Koordinationssphären der Kaliumionen sind durch acht Sauerstoff- und neun Cl-Atome besetzt. Das Anion von **2** besitzt kristallographische C_3 -Symmetrie (Abb.3). Die P-C-Bindungen [$1.843(4)$ Å] in $\mathbf{2} \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ sind nur wenig länger als die in Ph_3P (Mittelwert $1.828(3)$ ^[47] bzw. $1.831(2)$ Å^[48]). Für die C-P-C-Valenzwinkel in **2** ($103.5(2)^\circ$) und Ph_3P (Mittelwert $103.0(8)$ ^[47] bzw. $102.8(9)^\circ$ ^[48]) werden nahezu identische Werte gefunden (Tab.1).

Tabelle 1 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **2** in $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

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

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



Die aromatischen Reste sind im gleichen chiralen Sinn gegeneinander verdreht. Der Winkel ω zwischen der Ebene, die von den drei ipso-C-Atomen [C(1), C(1a), C(1b)] aufgespannt wird, und der Ebene der aromatischen Ringsysteme beträgt 65.7° . In festem Ph_3P sind die Ph-Ringe dagegen so angeordnet, daß das Gesamtmolekül keine Symmetrie besitzt ($\omega_1 = 67.8^\circ$, $\omega_2 = 36.5^\circ$, $\omega_3 = 64.8^\circ$)^[47]. Die Konformationsanalyse des isolierten Ph_3P -Moleküls mit C_3 -Symmetrie liefert für ω die Werte 59.3 , 57.3 und 58.1° . Ausgehend von den Röntgenstrukturdaten^[48] erhält man für ω_1 bis ω_3 70.5 , 41.0 und 61.0° ^[49].

Die repulsive Wechselwirkung der endständigen H-Atome an C(2), C(2a), C(2b) der benachbarten aromatischen Ringsysteme führt zur Aufweitung der Winkel P-C(1)-C(2) [bzw. P-C(1a,b)-C(2a,b)] ($124.6(3)^\circ$) im Vergleich zu P-C(1)-C(6) [bzw. P-C(1a,b) - C(6a,b)] ($116.3(3)^\circ$). Die $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ -Ringe werden in Richtung auf das freie Elektronenpaar gekippt.

2.1.5 1-Hexen-Hydroformylierung im Zweiphasensystem mit dem Rh^{I} -Komplex von **2b**

TPPTS (**L1**) wird bei der Ruhrchemie im Werk Oberhausen in einem kontinuierlichen Verfahren (Ruhrchemie / Rhône-Poulenc-Verfahren) als Phosphanligand bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Propen im Zweiphasensystem eingesetzt^[3]. Das strukturanaloge wasserlösliche Phosphan **2** sollte ähnliche Eigenschaften besitzen wie **L1**. In wie weit sich die unterschiedliche Stellung der Sulfonat-Gruppierungen bemerkbar macht, sollte durch einen Vergleich beider Phosphane in einem diskontinuierlichen Katalyseversuch festgestellt werden.

Die Hydroformylierung von 1-Hexen (Reaktionsschema 1) wurde als Modellreaktion ausgewählt. Tabelle 1a zeigt die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der Hydroformylierung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Na-Salz von **2** (**2b**) eingesetzt.

Der Katalysator $\text{HRh}^{\text{I}}(\text{CO})(\mathbf{2b})_3$ wurde im Falle der analogen Komplexe mit TPPTS und Ph_3P ausgehend von $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und dem jeweiligen Liganden im Autoklaven unter CO/H_2 – Atmosphäre „präformiert“^[29a, 29b]. Reaktionsschema 1 zeigt den von Wilkinson vorgeschlagenen Katalysezyklus bei der Hydroformylierung am Beispiel von 1-Hexen zu Heptanal^[29a].

Reaktionsschema 1 Katalysezyklus bei der Hydroformylierung von 1-Hexen ($\text{L} = \text{TPPTS}, \text{PPh}_3, \mathbf{2b}$)

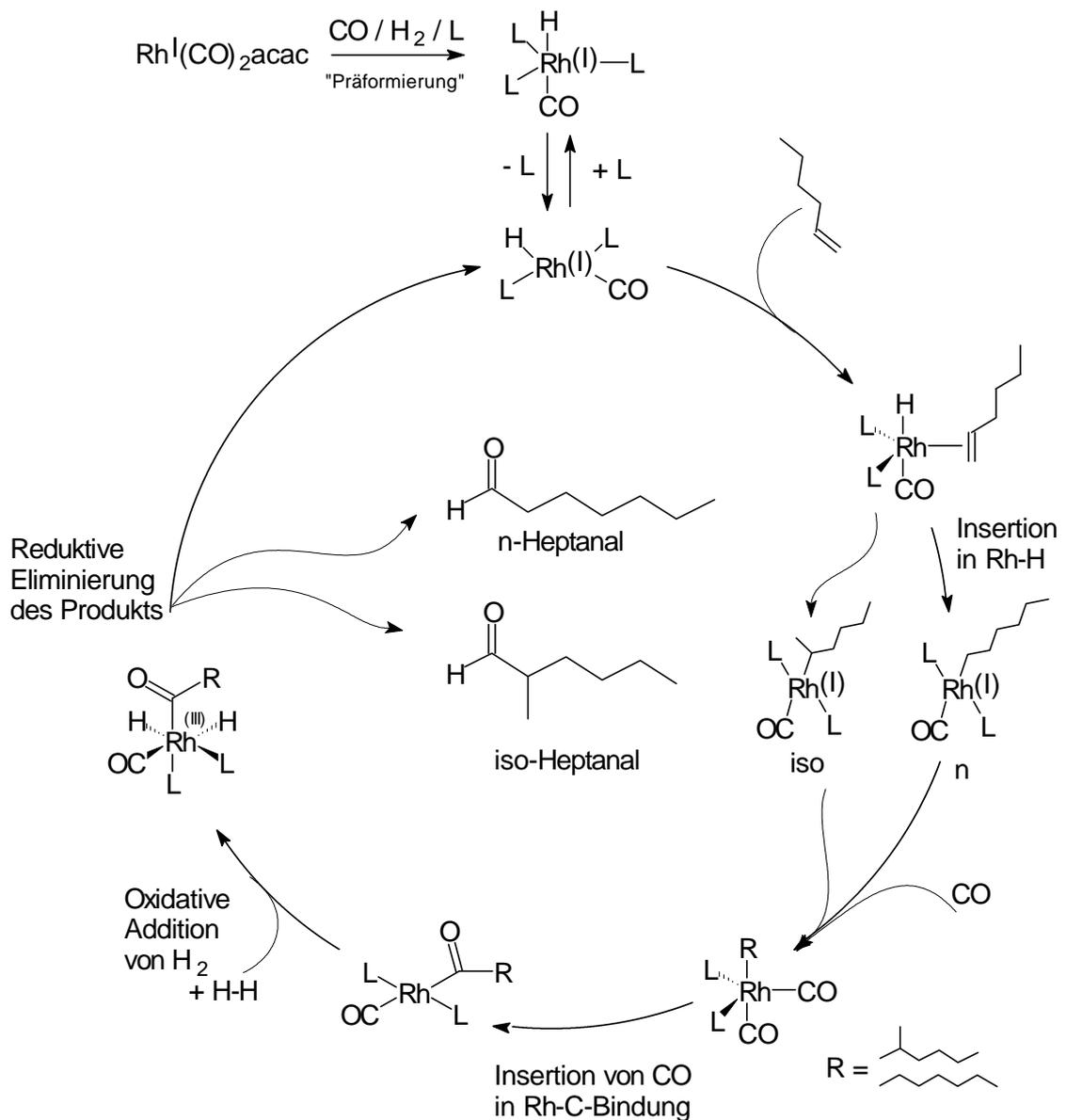


Tabelle 1a Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen zu Heptanal im Zweiphasensystem mit unterschiedlichen Rh^I – Katalysatoren

	HRh ^I (CO)(TPPTS) ₃	HRh ^I (CO)(2b) ₃	Bedingungen
Umsatz [%]	59	36	Temperatur: 122° C Druck: 25 bar Reaktionszeit: 6 h Rh: 100 ppm P(III)/Rh(molar): 50
Aktivität*	6.8	4.0	
n / iso	91 / 9	93 / 7	

* Aktivität = mol Aldehyd / Mol Rh x min

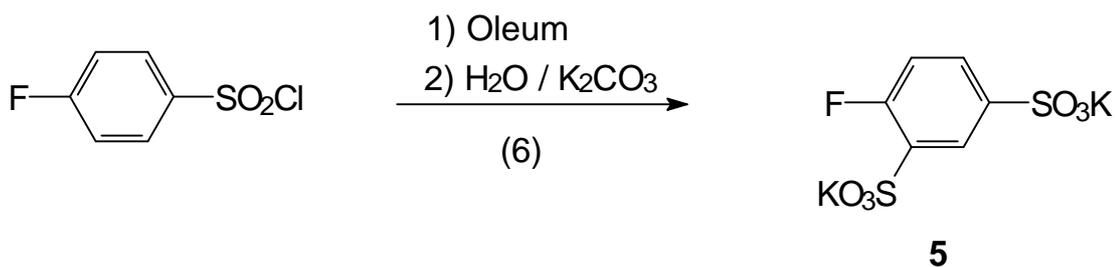
Der Rh^I-Komplex von **2b** liefert unter den angewandten Bedingungen, im Vergleich zum TPPTS, geringere Olefin-Umsatzraten und zeigt eine geringere Aktivität. Das n/iso - Verhältnis ist bei **2b** jedoch günstiger als bei TPPTS.

2.1.6 Darstellung von Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat **5**

Versuche, wasserlösliche sekundäre Phosphane mit sulfonierten aromatischen Substituenten durch Arylierung von PH₃ mit **1** im superbasischen Medium DMSO/KOH selektiv darzustellen, blieben ohne Erfolg^[55a]. Zwar bildete sich das sekundäre Phosphan **4** in befriedigenden Ausbeuten, daneben fiel jedoch stets das tertiäre Phosphan **2** an. Wird für die Arylierung des PH₃ anstelle von **1** ein Derivat des Fluorbenzols eingesetzt, das eine zusätzliche Sulfonat-Gruppierung in ortho-Position trägt, so sollte die Bildung des tertiären Phosphans aufgrund der sterischen Wechselwirkung der ortho-ständigen polaren Gruppen zurückgedrängt werden.

Das Fluorbenzoldisulfonat **5** läßt sich durch Sulfonierung von *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid mit Oleum und anschließender Neutralisation mit

Kaliumcarbonat in guten Ausbeuten darstellen (Gl.(6)). Der Trimethylsilylester der Fluorbenzol-2,4-disulfonsäure wurde von Johannsen und Sartori^[34] durch elektrophile Sulfonierung von Fluorbenzol mit SO_3 und anschließender Umsetzung der dabei gebildeten Sulfonsäure mit Trimethylchlorsilan erhalten.



Nach den Ergebnissen von Cerfontain et al. führt auch die Sulfonierung von *p*-Fluorbenzolsulfonsäure mit 98%iger H_2SO_4 bei 150-170°C ausschließlich zur Fluorbenzol-2,4-disulfonsäure^[35].

Die zusätzliche SO_3^- -Gruppierung in **5** befindet sich in *o*-Position zum F, wie die Tieffeldverschiebung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von C2 beim Gang von **1** ($\delta\text{C}2 = 116.8$ ppm) nach **5** ($\delta\text{C}2 = 130.6$ ppm) und der Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von *o*-F-C₆H₄-SO₃K (**1c**) ($\delta\text{C}2 = 132.5$ ppm, $^2\text{J}(\text{CF}) = 14.7$ Hz)^[46] zeigen. Die Größe der ^{19}F - ^{13}C -Dublettaufspaltung des Signals von C2 in **5** ($^2\text{J}(\text{CF}) = 17.6$ Hz) und **1c** ($^2\text{J}(\text{CF}) = 14.7$ Hz) liegt in dem für $^2\text{J}(\text{CF})$ in mono- und disubstituierten aromatischen Systemen typischen Bereich (C₆H₅F: 21.0; **1**: 22.6 Hz). Die δC -Werte der Atome C1, C3 und C6 von **5** sind mit denen von **1** und **1c** gut vergleichbar. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **5** wird durch die ^1H - ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur $^n\text{J}(\text{CH})$ ($n = 1-3$) in den ^{13}C -NMR-Spektren gestützt (Abb.4).

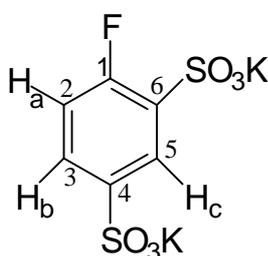
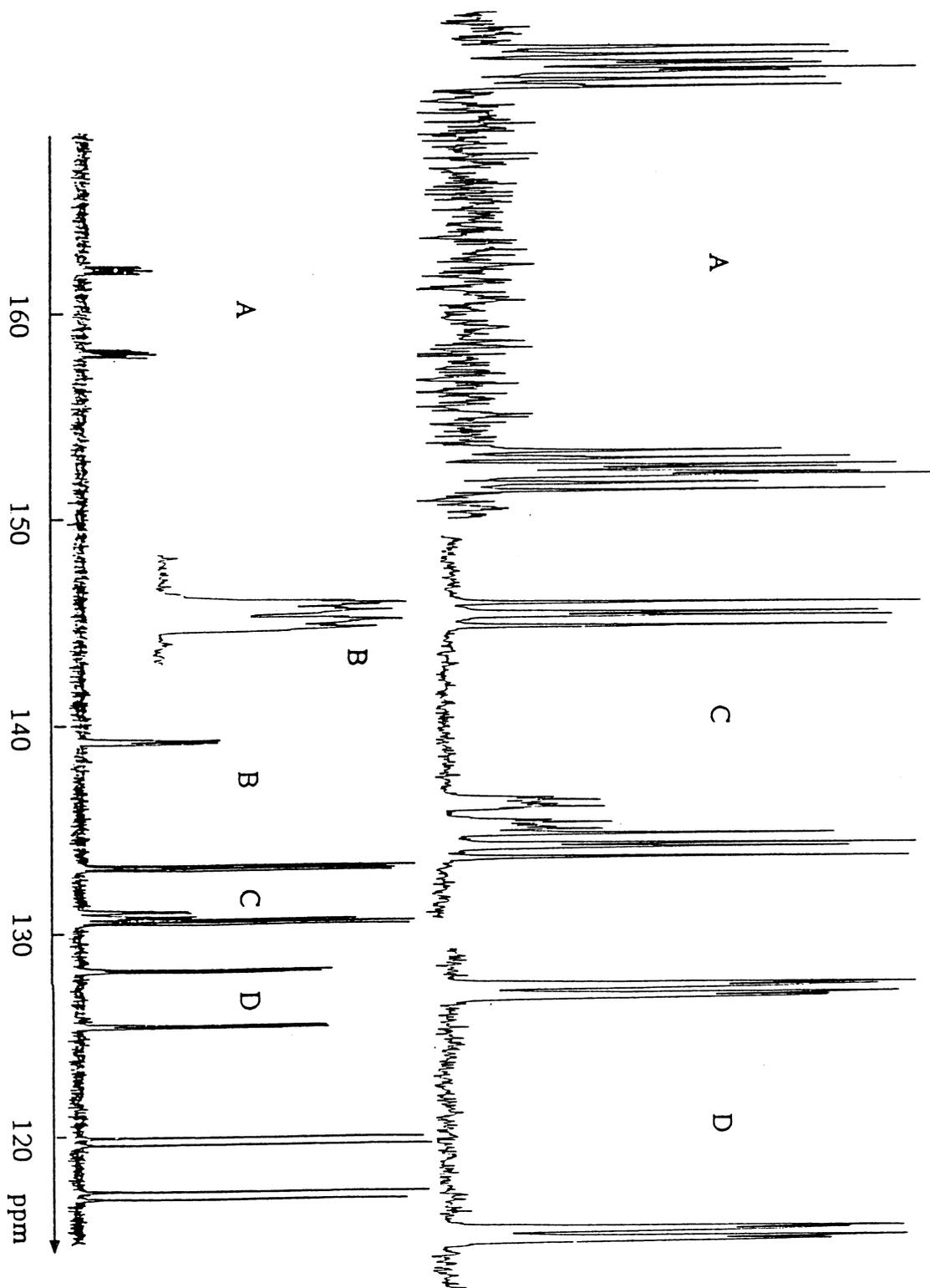
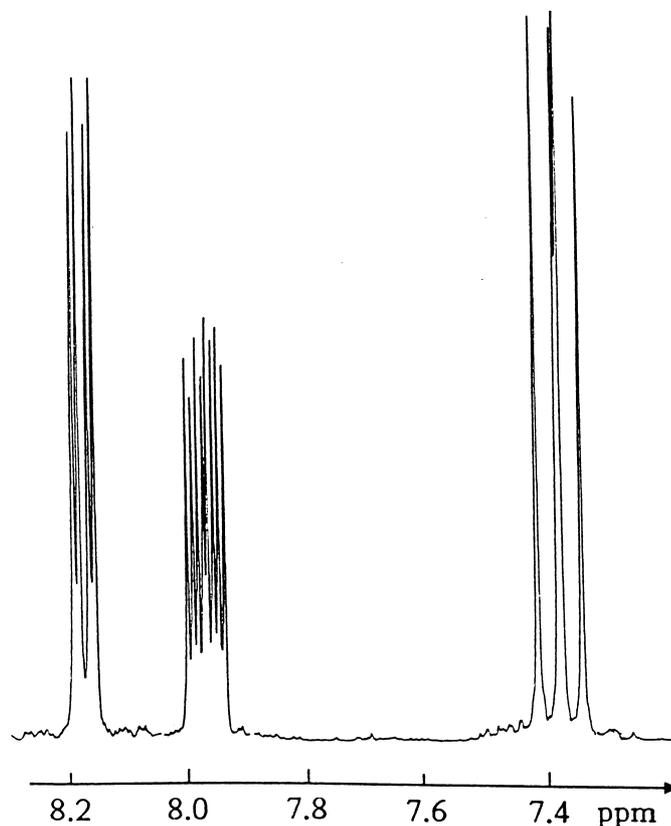


Abb.4 ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** (Lösungsmittel D_2O)

Im 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum werden für **5** drei Signalgruppen bei $\delta\text{H} = 7.38, 7.97$ und 8.17 ppm beobachtet. Aus der Analyse des ^1H - bzw. $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrums (Spinsysteme ABCX bzw. ABC^[37]; A = H_a; B = H_b; C = H_c; X = ^{19}F) ergeben sich die Werte für die Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{HH})$ und $^n\text{J}(\text{FH})$ ($n = 3,4$) (Abb.5). Das ^1H -NMR-Signal mit der größten ^1H - ^{19}F -Dublettaufspaltung [$^3\text{J}(\text{H}_a\text{F}) = 9.9$ Hz] wird dem *o*-ständigen H-Atom H_a ($\delta\text{H} = 7.38$ ppm) zugeordnet. Das Achtlinienmuster bei 7.97 ppm im ^1H -NMR-Spektrum entspricht dem zu H_a benachbarten H-Atom H_b [$^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b) = 8.6, ^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_c) = 2.3, ^4\text{J}(\text{H}_b\text{F}) = 4.6$ Hz]. Bei ^{19}F -Entkopplung kollabiert es zu einem Dublett von Dubletts [$^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b), ^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_c)$]. Für H_c, das im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts erscheint [$^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_c) = 2.3, ^4\text{J}(\text{H}_c\text{F}) = 6.6$ Hz], wird im $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett [$^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_c) = 2.3$ Hz] beobachtet.

Abb.5 ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Lösungsmittel D₂O)



2.1.7 Kristallstruktur von **5**

Durch Umkristallisation von **5** aus einer gesättigten wäßrigen Lösung wurden für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle erhalten.

Die Anionen zeigen im Festkörper C_s -Symmetrie (Abb.6a) und sind durch ein Netzwerk von ionischen Wechselwirkungen zwischen den Kaliumkationen und den anionischen Sulfonat-Gruppen miteinander verbunden (Abb.6b).

Die C-F Bindung ($C(1)-F = 1.347(4) \text{ \AA}$) ist kürzer als die in Fluorbenzol ($1.356(4) \text{ \AA}$)^[50]. Dies läßt sich mit der Delokalisierung der negativen Ladung in ortho- und para-Position in Fluorbenzol bzw. durch die SO_3 -Substituenten in **5** erklären, die die Rückbindung der 2p-Elektronen des Fluors durch das aromatische Π -System^[51] begünstigt.

Abb.6a Kristallstruktur des Anions von **5**

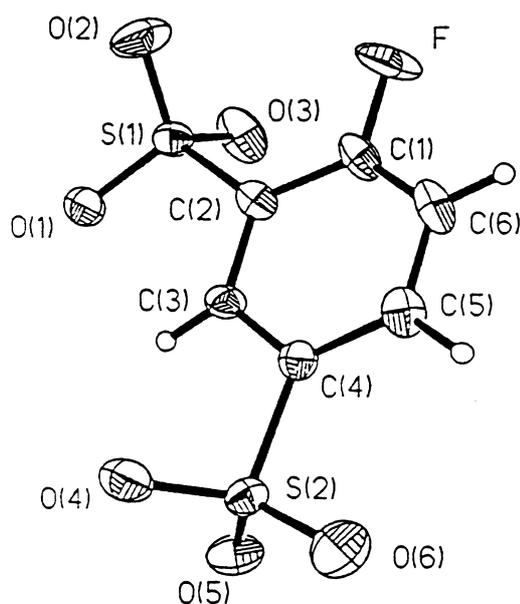
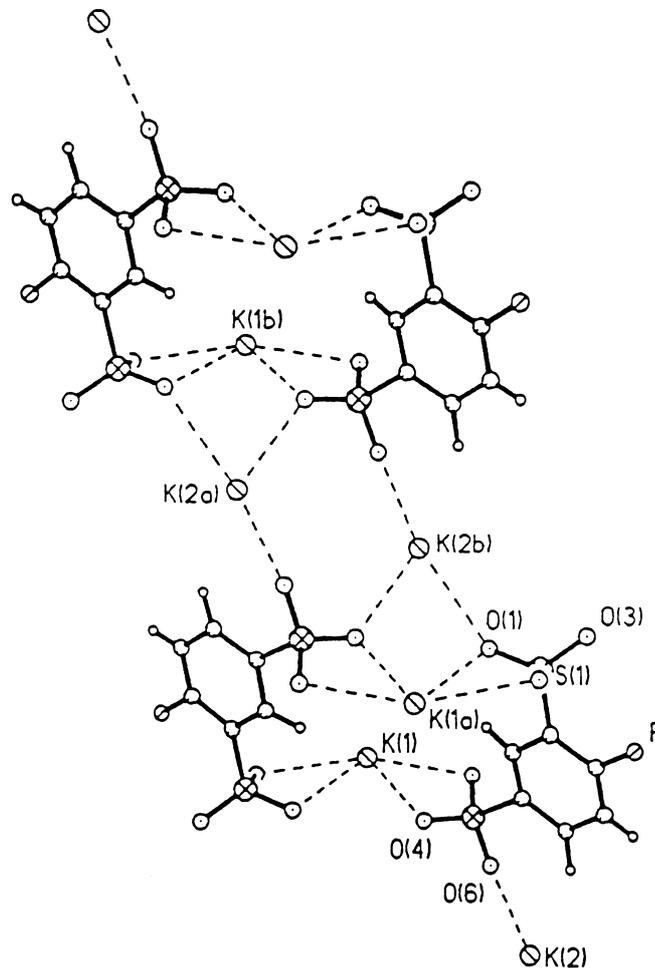


Abb.6b Einheitszelle von **5**

Ein Teil der Anionen in der Festkörperstruktur von **5** sind fehlgeordnet, wobei 95 % der Fluorplätze (F) und 5 % der F(5) und C(5) Stellen besetzt sind. Mit Ausnahme von C(1)-C(2) (1.385(5) Å) sind die C-C-Bindungslängen im aromatischen Ringsystem um bis zu 0.02 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen im Fluorbenzol^[50] (vgl. **5**/F-C₆H₅ Bindungslänge C(n)-C(n+1), n = 1-5 und C(1)-C(6): 1.385(5)/ 1.387(3), 1.379(4)/ 1.399(3), 1.383(3)/ 1.401(3), 1.386(4)/ 1.401(3), 1.383(5)/ 1.399(3), 1.370(4)/ 1.387(3) Å). Die Stabilisierung der negativen Ladung durch Delokalisation in ortho- und para- Position in Fluorbenzol durch den M-Effekt der Sulfonat-Gruppe bewirkt offensichtlich die Verkürzung der C-C - Abstände.

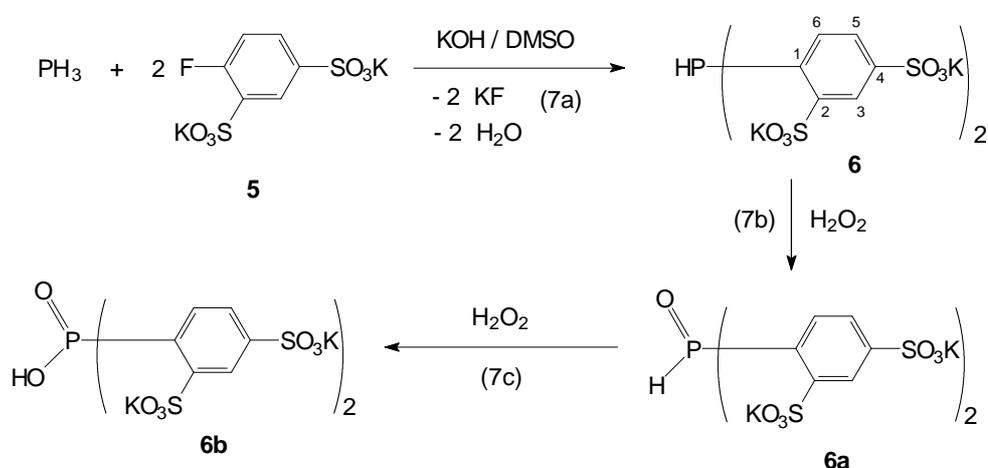
Die C-S-Bindungslängen (C(2)-S(1) 1.778(3), C(4)-S(2) 1.772(3) Å) unterscheiden sich nur unwesentlich und sind mit dem in Ammonium-*o*-carboxybenzolsulfonat gefundenen Wert vergleichbar^[52].

Der Benzolring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar, die Schwefelatome S(1) und S(2) liegen in der Ebene (C_S -Symmetrie). Der Winkel am ipso-C-Atom (C(2)-C(1)-C(6) 122.1(3)°) ist ähnlich wie im Fall des Fluorbenzols^[50] im Vergleich zum Erwartungswert von 120° aufgeweitet.

2.1.8 Reaktion von PH_3 mit Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat **5**

Setzt man bei den Arylierungsreaktionen von PH_3 nach Gl. (3) anstelle von **1** das Dikalium-fluorbenzol-2,4-disulfonat **5**^[34, 35] ein, so bildet sich **6**, das erste wasserlösliche sekundäre Phosphan mit sulfonierten aromatischen Resten, in selektiver Weise (Gl. (7a)).

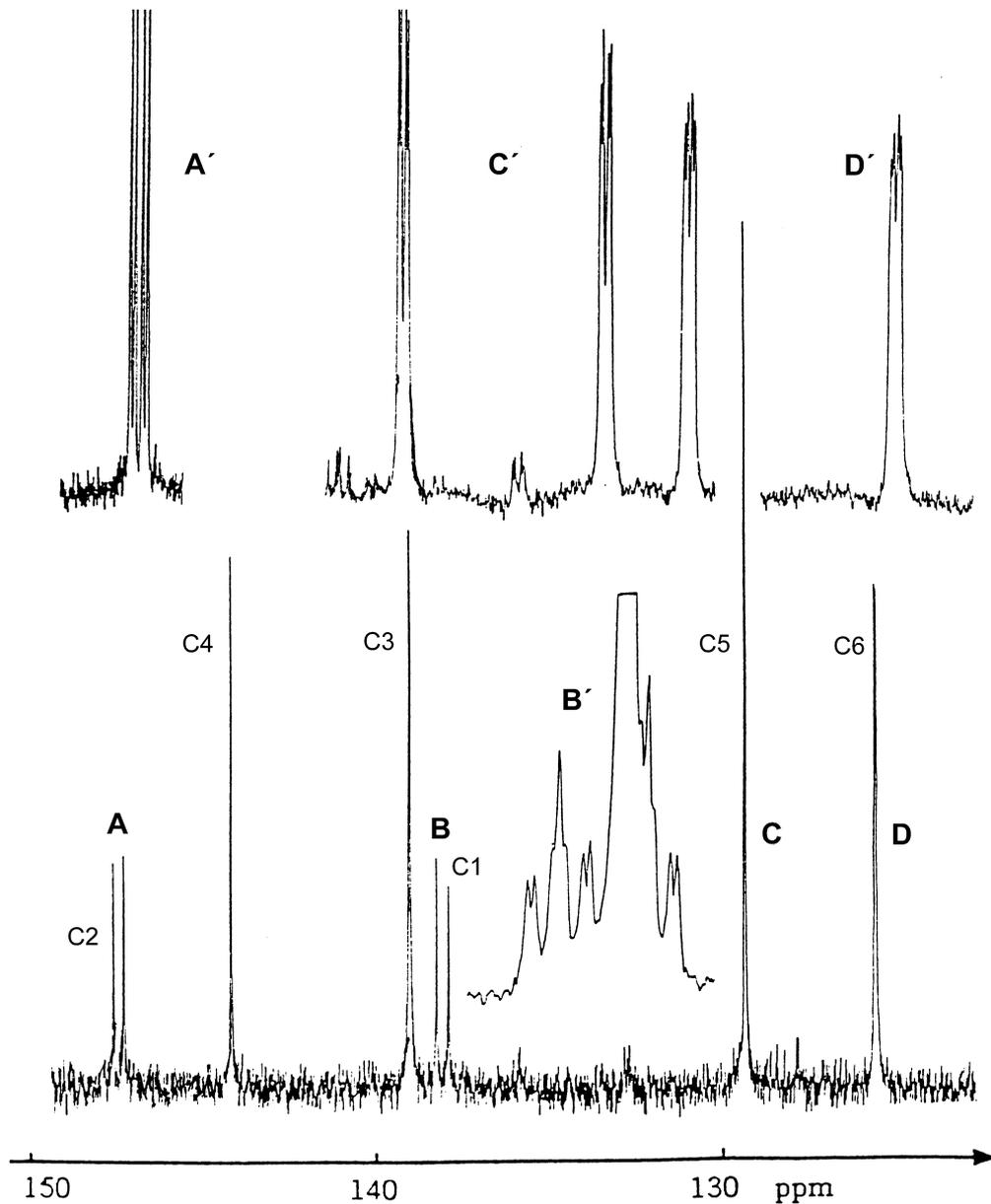
Das sekundäre Phosphan **6** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett [$\delta\text{P} = -46.5$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 245$ Hz], dessen chemische Verschiebung der von **4** [$\delta\text{P} = -43.2$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 228$ Hz] und Ph_2PH [$\delta\text{P} = -41.1$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 214$ Hz]^[30] vergleichbar ist.



In D_2O -Lösung unterliegt **6** einem langsamen H/D - Austausch unter Bildung von $\text{DP}-[\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2]_2$ [$\delta\text{P} = -44.6$ ppm; $^1\text{J}(\text{PD}) = 38.1$ Hz].

6 wird in neutraler wässriger Lösung von Luftsauerstoff nur sehr langsam oxidiert. Mit H_2O_2 lässt es sich glatt in die Phosphinsäure **6b** ($\delta\text{P} = 19.4$ ppm; vgl. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$; $\delta\text{P} = 16.9$ ppm^[31]) überführen (Gl. (7b), (7c)). Als Zwischenprodukt bildet sich dabei das Phosphanoxid **6a**, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde ($\delta\text{P} = 1.6$ ppm; $^1\text{J}(\text{PH}) = 620.4$ Hz; vgl. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$; $\delta\text{P} = 22.9$ ppm; $^1\text{J}(\text{PH}) = 490$ Hz^[32]).

Abb.7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum (A', B', C', D') von **6** (Lösungsmittel D_2O)



Die disulfonierten Phenylreste in **6** zeigen sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, deren Zuordnung durch die Analyse der ^1H - ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur in den ^{13}C -NMR-Spektren (Abb.7) und durch Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von **5** abgesichert wurde. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von C2 und C4 sind infolge des -I-Effekts der SO_3^- -Gruppierungen im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des Ph_3P um 10-15 ppm nach niedrigerem Feld verschoben.

In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das Linienmuster des ABC-Teils eines ABCX-Spinsystems (A = H_a , $\delta\text{H}_a = 7.36$ ppm, dd; B = H_b , $\delta\text{H}_b = 7.71$ ppm, dd; C = H_c , $\delta\text{H}_c = 8.26$ ppm, t; X = ^{31}P ; Indizierung der H-Atome wie in **5**).

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums liefert für die Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)$, $^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_c)$, $^3\text{J}(\text{H}_a\text{P})$ und $^4\text{J}(\text{H}_c\text{P})$ die Werte 8.0, 1.8, 3.9 und 2.3 Hz. Für die PH-Gruppierung wird ein Dublett bei 5.71 ppm [$^1\text{J}(\text{PH}) = 239.0$ Hz] beobachtet.

2.1.9 Darstellung von Trikalium-fluorbenzol-2,4,6-trisulfonat **7**

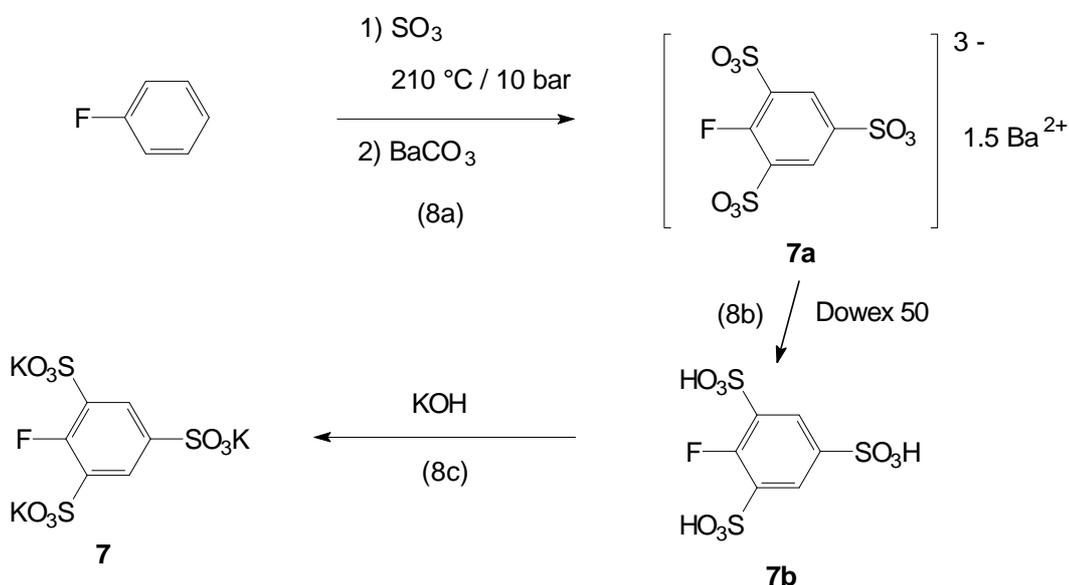
Versuche, wasserlösliche primäre Phosphate mit sulfonierten aromatischen Substituenten durch Arylierung von PH_3 mit **1** im superbasischen Medium DMSO/KOH selektiv darzustellen, blieben bislang ohne Erfolg. Das primäre Phosphan **3** (Gl.3a) konnte neben dem tertiären Phosphan **2** und dem sekundären Phosphan **4** zwar in geringer Menge NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden^[55a]. Wird für die Arylierung des PH_3 anstelle von **1** oder **5** ein Derivat des Fluorbenzols eingesetzt, das eine zweite Sulfonat-Gruppierung in ortho-Position trägt, so sollte die Bildung des tertiären und sekundären Phosphans aufgrund der sterischen Wechselwirkung der zusätzlichen polaren Gruppen zurückgedrängt werden.

Das Fluorbenzoltrisulfonat **7a** lässt sich durch Direktsulfonierung von Fluorbenzol mit SO_3 im Autoklaven bei 210°C und anschließender Neutralisation des Reaktionsgemisches mit BaCO_3 in mäßigen Ausbeuten erhalten (Gl.(8a)). Aus dem Ba-Salz erhält man durch Ionenaustausch die freie Säure **7b** (Gl.(8b)), aus der das K-Salz **7** durch Neutralisation mit KOH erhalten wird (Gl.(8c)).

Der Trimethylsilylester der Fluorbenzol-2,4,6-trisulfonsäure wurde von Johannsen und Sartori^[34] durch elektrophile Sulfonierung von Fluorbenzol unter SO_3 -Überdruck und anschließender Umsetzung der dabei gebildeten Sulfonsäure mit Trimethylchlorsilan erhalten.

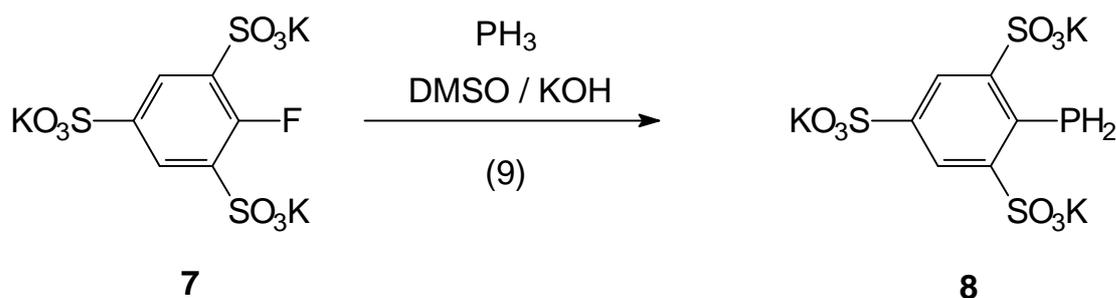
Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt erwartungsgemäß vier Signale, die durch Vergleich der δC -Werte mit denen von **5** sicher zugeordnet werden können. Die δC -Werte der Atome C1 - C4 von **7** sind denen von **5** gut vergleichbar. Die Einführung einer dritten Sulfonat-Gruppierung bei Bildung von **7** wirkt sich auf die Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{CF})$ ($n = 1-4$) nur in geringem Maße aus. Die Kopplungskonstanten in **5** und **7** unterscheiden sich nur wenig.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Signal mit einer ^1H - ^{19}F -Dubletttaufspaltung von $^4\text{J}(\text{HF}) = 6.0$ Hz.



2.1.10 Reaktion von PH_3 mit **7** im superbasischen Medium DMSO/KOH

Ziel dieser Reaktion war der Zugang zu einem wasserlöslichen primären Phosphan des Typs **8**. Es wurde angenommen, daß durch die Einführung einer zweiten *o*-ständigen SO_3M -Gruppierung ($\text{M} = 0.5\text{Ba}, \text{K}$) in den Fluoraromaten der nucleophile Angriff der im zweiten Schritt gebildeten Spezies $\text{HP-C}_6\text{H}_3\text{-2,4,6-(SO}_3\text{M)}_3^-$ (analog **3a** (Gl.(3))) an **7** sterisch blockiert ist und dadurch das primäre Phosphan **8** in selektiver Weise gebildet wird (Gl.(9)).



Bei der Umsetzung von PH_3 mit **7** im superbasischen Medium zeigte sich jedoch, daß die beiden *o*-ständigen Sulfonat-Gruppierungen das Reaktionszentrum (C-F) so stark abschirmen, daß bereits ein nucleophiler Angriff des im ersten Schritt gebildeten PH_2^- -Ions (vgl. (Gl.(3a))) nicht mehr möglich war und dadurch eine Reaktion von PH_3 mit **7** ausblieb.

Der Versuch, von **7** zur Röntgenstruktur geeignete Kristalle zu bekommen, gelang nicht.

2.1.11 Quantenchemische Berechnungen an **1**, **5** und **7**

Ziel der quantenchemischen Berechnungen war es, Informationen darüber zu erhalten, in welchem Umfang die Sulfonat-Gruppen die elektro-

nische und räumliche Struktur des aromatischen Systems und die C-F-Bindung beeinflussen. Sie sollten darüberhinaus Informationen liefern, um die unterschiedliche Reaktivität der C-F-Bindung in **1**, **5** und **7** gegenüber Nucleophilen zu erklären.

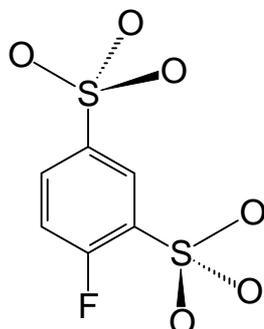
Substituenten mit mesomerem +M-Effekt und induktivem -I-Effekt kontrollieren den Angriff von Nucleophilen am ipso C-Atom der Fluorbenzolderivate. Zusätzlich spielen sterische Faktoren eine Rolle. Bei den durchgeführten Berechnungen^[53] wurde die Reaktion des Phosphidanions PH_2^- mit verschiedenen sulfonierten fluoraromatischen Systemen (**1**, F-C₆H₄-o-SO₃K (**1c**), **5** und **7**) untersucht. NH_4^+ wurde als Gegenion der Sulfonsäuregruppe eingesetzt. Die entsprechenden NH_4^+ -Verbindungen werden im Folgenden mit **1'**, **1c'**, **5'** und **7'** bezeichnet.

Aus den berechneten Barrieren für die Rotation der SO₃-Gruppe um die C-S - Bindung läßt sich abschätzen, ob für die Mesomeriestabilisierung eine günstige Orientierung der Sulfonat-Gruppen existiert, in der die p-Orbitale der S- und O-Atome mit dem π -System des aromatischen Systems optimal überlappen. Für das FC₆H₄-4-SO₃NH₄ (**1'**) wurde eine Rotationsbarriere von lediglich 0,3 kcal/mol berechnet. Die Rotationsbarriere in FC₆H₃-2,4-(SO₃NH₄)₂ (**5'**) unterscheidet sich von der in **1'** signifikant. Während man für die *p*-ständige Sulfonat-Gruppe den gleichen Wert wie in **1'** findet, berechnet man für die *o*-ständige Sulfonat-Gruppe eine niedrige Rotationsbarriere von 1,9 kcal/mol. Diese Differenz erklärt sich durch die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des O-Atoms und denen des F-Atoms. Im energetisch günstigsten Zustand liegen die O-Atome der *o*-ständigen SO₃-Gruppierung oberhalb und unterhalb der Sechsringebene (Abb.8).

Aufgrund dieser Ergebnisse können jedoch bedeutende mesomere Effekte bei der nucleophilen Substitution ausgeschlossen werden.

Als Maß für den Einfluß des induktiven Effekts der Sulfonat-Gruppen kann die Ladung am ipso C-Atom herangezogen werden (Tab. 2).

Abb.8 Stellung der Sulfonat-Gruppierungen in **5'**, relativ zur Ringebebe des Aromaten



Der erwartete elektronenziehende Effekt der Sulfonat-Gruppe ist deutlich erkennbar. Die positive Ladung des ipso C-Atoms nimmt mit Anzahl der Sulfonat-Gruppen zu. Er ist für eine Sulfonsäuregruppierung in *p*-Position kleiner als für eine in *o*-Position.

Tabelle 2 Ladung q (in au) des ipso C-Atoms aus einer PM3 Natural Atomic Orbital Analyse für Benzol, Fluorbenzol und die Derivate **1'**, **1c'**, **5'**, **7'**

Verbindung	q
C_6H_6	-0.20
FC_6H_5	0.06
$FC_6H_4-4-SO_3NH_4$ (1')	0.10
$FC_6H_4-2-SO_3NH_4$ (1c')	0.14
$FC_6H_3-2,4-(SO_3NH_4)_2$ (5')	0.21
$FC_6H_2-2,4,6-(SO_3NH_4)_3$ (7')	0.24

Der induktive Effekt der Sulfonsäuregruppierung kann jedoch nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die unterschiedliche Reaktivität der mono-, bis- und trisulfonierten Derivate des Fluorbenzols gegenüber Phosphornucleophilen sein. So reagiert zwar **5** mit PH_2^- , **7** jedoch nicht, obwohl sich die beiden Werte für q nur geringfügig unterscheiden. Dies

deutet darauf hin, daß der Ablauf der nucleophilen Phosphinierung noch durch bedeutsame sterische Effekte bestimmt wird.

Zur Abschätzung der relativen Größe dieses Effekts wurden die Bildungsenthalpien von Fluorbenzol, **1'**, **1c'**, **5'** und **7'** sowie die der entsprechenden Phosphinoderivate **1''**, **1c''**, **5''** und **7''** berechnet. In Tab.3 wurden zusätzlich die berechneten Reaktionsenthalpien für die Phosphinierung der Fluoraromaten nach



für $n = 0 - 2$ aufgenommen.

Tabelle 3 Berechnete (PM3) Werte der Bildungsenthalpien ΔH_f von Fluorbenzol, Phenylphosphan, **1'**, **1''**, **1c'**, **1c''**, **5'**, **5''**, **7'**, **7''** sowie die Reaktionsenthalpien ΔH_r für die Phosphinierung* von Fluorbenzol, **1'**, **1c'**, **5'** und **7'** (Alle Werte in kcal/mol)

System	ΔH_f		ΔH_r
	X = F	X = PH ₂	
XC ₆ H ₅	- 20.2	29.1	-13.7
XC ₆ H ₄ -4-SO ₃ NH ₄	-140.0 (1')	- 90.6 (1'')	-13.6
XC ₆ H ₄ -2-SO ₃ NH ₄	-138.0 (1c')	- 83.4 (1c'')	- 8.4
XC ₆ H ₃ -2,4-(SO ₃ NH ₄) ₂	-251.2 (5')	-199.8 (5'')	-11.6
XC ₆ H ₂ -2,4,6-(SO ₃ NH ₄) ₃	-373.6 (7')	-308.1 (7'')	2.5

* Berechnete Werte: ΔH_f (PH₃) = 0.2 ; ΔH_f (HF) = -62.8 kcal/mol

Ein Vergleich dieser Daten zeigt, daß eine Sulfonat-Gruppe in *p*-Position (**1'**) einen geringen Einfluß hat, dagegen bei *o*-ständigen Sulfonat-Gruppen (**1c'**, **5'**, **7'**) die Phosphinierung sterisch gehindert ist. Die Reaktionsenthalpie für **5'** wurde mit -11.6 kcal/mol berechnet. Für **1'** ergibt sich ein Wert von -13.6 kcal/mol und für **7'** ein Wert von +2.5 kcal/mol. Dieser Wert belegt, daß in **7'** eine sterische Hinderung durch die

beiden *o*-ständigen Sulfonat-Gruppen groß ist. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis kann das F-Atom im dreifach sulfonierten Fluorbenzol durch PH_2^- nicht substituiert werden.

In allen untersuchten primären Arylphosphanen (PhPH_2 , 4- $\text{SO}_3\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-PH}_2$ (**1''**), 2-(SO_3NH_4) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-PH}_2$ (**1c''**), 2,4-(SO_3NH_4) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-PH}_2$ (**5''**) und 2,4,6-(SO_3NH_4) $_3\text{-PH}_2$ (**7''**) behält die PH_2 -Gruppe ihre Struktur; es ändert sich jeweils die Orientierung zur SO_3 -Gruppe durch Rotation um die P-C – Achse (s. Dihedralwinkel α_1 und α_2 , Abb.9, Tab.4).

Tabelle 4 Ausgewählte berechnete Strukturparameter von Phenylphosphanderivaten: C-P und C-S Bindungslängen (in Å) und Dihedralwinkel $\alpha_i = \angle \text{C}(6)\text{C}(1)\text{PH}_i$ und $\vartheta = \angle \text{C}(4)\text{C}(3)\text{C}(2)\text{C}(1)$ (in °)

	r(C-P)	r(C-S)	α_1	α_2	ϑ
$\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_5$	1.841		42.6	142.6	-0.1
$\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{NH}_4$ (1'')	1.841	1.800	42.7	142.9	0.0
$\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-SO}_3\text{NH}_4$ (1c'')	1.870	1.871	97.1	197.9	0.0
$\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{NH}_4)_2$ (5'')	1.873	1.884(o) 1.777(p)	97.0	198.6	0.1
$\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(SO}_3\text{NH}_4)_3$ (7'')	1.892	1.855(o) 1.824(o) 1.783(p)	82.4	182.7	14.1

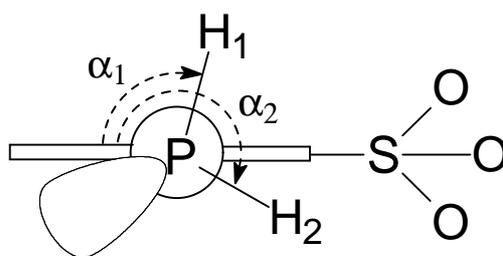
Signifikante strukturelle Änderungen als Konsequenz sterischer Hinderung durch die *o*-ständigen Sulfonat-Gruppen sind längere C-P- und C-S-Bindungen. Insbesondere die Planarität des aromatischen Systems (Dihedralwinkel ϑ , Tab.4) in **7''** wird durch zwei *o*-ständige Sulfonat-Gruppen aufgehoben.

Die berechnete C-P-Bindungslänge für PhPH_2 stimmt mit dem durch Elektronenbeugung ermittelten Wert von 1.839(5) Å gut überein^[54].

Die Rotationsbarriere für PH_2 um die P-C-Bindung wird durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor mit den

Sulfonat-Gruppen bestimmt. Im PhPH_2 und in $\mathbf{1''}$ wird durch die Ausrichtung der PH_2 -Gruppe die Abstoßung des freien Elektronenpaares von dem aromatischen System minimiert. Befindet sich die Sulfonat-Gruppe in o -Position, so kommt es im Falle der Phosphinoderivate bei Ausrichtung der PH_2 -Gruppe zu einem Kompromiß zwischen dieser Abstoßung einerseits und der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor mit denen der O-Atome andererseits. In $\mathbf{1''}$ ist das freie Elektronenpaar am P-Atom nahezu coplanar mit dem aromatischen Ringsystem und befindet sich in etwa in trans-Position zum substituierten C-Atom C2. Werden anstelle der H-Atome (PH_2 -Gruppen) jedoch sperrige Reste eingeführt (wie z.B. in $\mathbf{6}$ die $-\text{C}_6\text{H}_3-2,4-(\text{SO}_3\text{K})_2$ -Gruppe) wird das freie Elektronenpaar, infolge der Abstoßung zwischen der SO_3K -Gruppe und dem sperrigen Substituenten am P-Atom, in cis oder gauche Position zu C2 gezwungen.

Abb.9 Konformation der PH_2 -Gruppe relativ zur Ringebebene des Aromaten in den Phosphanen $\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_5$, $\mathbf{1''}$, $\mathbf{1c''}$, $\mathbf{5''}$ und $\mathbf{7''}$

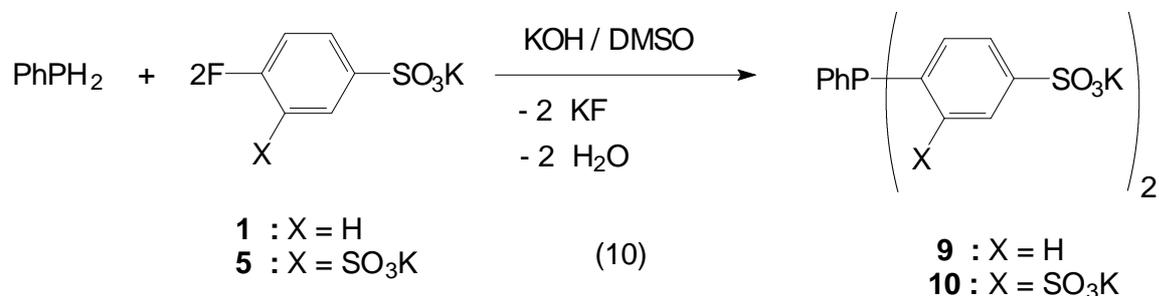


2.2 Arylierung primärer Phosphane im superbasischen Medium DMSO / KOH

2.2.1 Reaktion von Phenylphosphan mit $\mathbf{1}$ bzw. $\mathbf{5}$

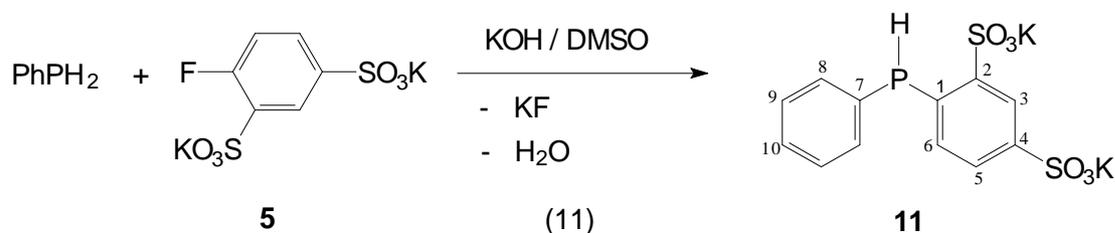
In analoger Weise wie PH_3 läßt sich auch Phenylphosphan mit den Fluorbenzolsulfonaten $\mathbf{1}$ bzw. $\mathbf{5}$ arylieren und in tertiäre wasserlösliche Derivate

überführen (Gl.(10)). Dies konnte bereits in vorhergehenden eigenen Arbeiten gezeigt werden^[55a].



Setzt man aber bei der Reaktion von **5** mit Phenylphosphan ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2 ein, so erhält man selektiv das chirale sekundäre Phosphan **11** (Gl.(11)).

Bei der analogen Reaktion von Phenylphosphan mit **1** erhält man stets das tertiäre Phosphan **9**. Die Bildung einer Zwischenstufe ($\text{PhP(H)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$) wird nicht beobachtet.



Die Umsetzung von **5** mit PhPH_2 zu **11** verläuft aufgrund sterischer Hinderung des angreifenden Nucleophils PhPH^- deutlich langsamer als die Phosphinierung von **1**. Das gebildete chirale Phosphan **11** ist im Reaktionsmedium ($\text{KOH} / \text{DMSO} / \text{H}_2\text{O}$) mäßig löslich. Es beeinflusst die Lage des Deprotonierungsgleichgewichtes (analog Gl.(3a)) durch Protonierung des Phenylphosphidanions Ph(H)P^- . Die Acidität des Phosphans **11** ist näherungsweise mit der des Diphenylphosphans vergleichbar ($\text{pK}_a = 21.7^{[56]}$). Das bei der Protonierung gebildete Anion von **11** vermag mit weiterem Fluoraromaten **5** unter Bildung von **10** weiterzureagieren. Diese

Reaktion spielt aber wegen des erhöhten Raumbedarfs des von **11** abgeleiteten Anions und der geringeren Konzentration zumindest zu Beginn der Reaktion nur eine untergeordnete Rolle. Durch Erhöhung der Konzentration an PhPH_2 bis zum Verhältnis 2:1 (PhPH_2 : **5**) kann die Bildung von **10** weitgehend zurückgedrängt werden. Geringe Mengen an **10** können durch fraktioniertes Fällern mit Ethanol aus gesättigten wässrigen Lösungen vollständig abgetrennt werden.

Die chemische Verschiebung δP des vom HPPH_2 abgeleiteten Phosphans **11** liegt bei $\delta\text{P} = -43.9$ ppm und unterscheidet sich nur wenig von dem Wert für HPPH_2 ($\delta\text{P} = -41.3$ ppm^[56]). Die Kopplungskonstante ($^1\text{J}(\text{PH}) = 240$ Hz) entspricht ungefähr der des HPPH_2 (215.4 Hz^[56]).

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß zehn Signale, die teilweise durch ^{13}C - ^{31}P Kopplung aufgespalten sind. Die quaternären C-Atome (C1 = 149.0, C2 = 146.6, C4 = 135.9 und C7 = 134.6 ppm) konnten durch Aufnahme eines DEPT-Spektrums^[36] und durch Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **5** zugeordnet werden. C4 zeigt ein Singulett bei 146.6 ppm. C2 zeigt ein Dublett bei 149.0 ppm ($^2\text{J}(\text{PC}) = 12.1$ Hz; vgl. $\text{HPPH}_2 = 16.2$ Hz^[56]). Die chemische Verschiebung δC der Dubletts bei 135.9 ($^2\text{J}(\text{PC}) = 11.9$ Hz) und 134.6 ppm ($^2\text{J}(\text{PC}) = 20.5$ Hz) sind denen der ipso-Atome C1 bzw. C7 vergleichbar. Die Einführung einer Sulfonat-Gruppe an C2 führt zu einer Verkleinerung der $^2\text{J}(\text{PC})$ - Kopplungskonstante. Diese steht im Gegensatz zu Befunden in der Literatur^[7]. Die Zuordnung der übrigen Signale basiert auf Intensitätsargumenten, der Größe der Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{PC})$ ($n = 2-4$) und dem Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von Diphenylphosphan^[56].

Die H-Atome des Phenyl- bzw. die des sulfonierten Phenylrestes von **11** repräsentieren den AA'BB'C- bzw. den ABC-Teil eines AA'BB'CX- bzw. ABCX-Spinsystems (A, A' = H(o); B, B' = H(m); C = H(p) bzw. A = H(o); B, C = H(m); X = ^{31}P). Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt vier Signalgruppen unterschiedlicher Intensität und Multiplizität. Für die H-Atome des sulfo-

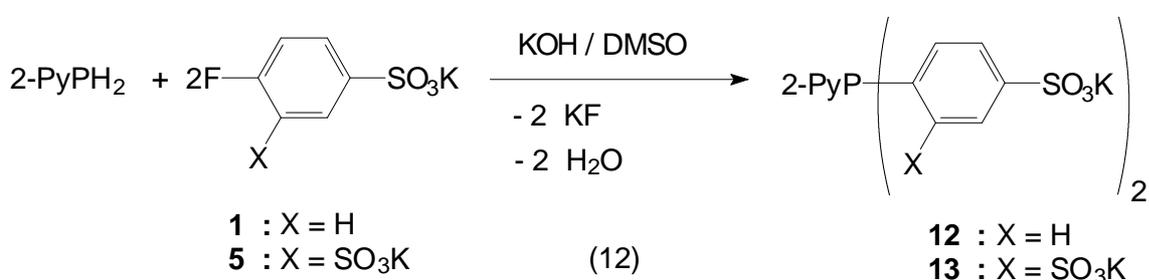
nierten Aromaten werden drei voneinander getrennte Signalgruppen gleicher Intensität beobachtet. Die Zuordnung dieser Signalgruppen erfolgte durch Vergleich mit den Signalen von **6**. Eine Analyse konnte aufgrund mangelnder Auflösung nicht durchgeführt werden.

Das direkt an das P-Atom gebundene H-Atom zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Dublett ($^1J(\text{PH}) = 240 \text{ Hz}$) bei 5.7 ppm (vgl. $\text{HPPH}_2 = 5.29 \text{ ppm}$ (CDCl_3)^[56]).

2.2.2 Reaktion von 2-Pyridylphosphan mit **1** bzw. **5**

Durch Variation der für die nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen eingesetzten primären Phosphane gelang es, auch tertiäre Phosphane mit heterozyklischen Substituenten in guten Ausbeuten darzustellen (Gl.12).

Durch Verknüpfung zweier unterschiedlicher Donoratome (P, N) gelangt man zu Ligandensystemen die Übergangsmetalle in differenzierter Weise zu binden vermögen. Der Phosphor-Donor vermag als „weiche“ Base stabile Bindungen zu d^8 -Übergangsmetallen wie Palladium(II), Platin(II) und Rhodium(I) auszubilden, die durch Π -Rückbindungseffekte noch verstärkt werden.

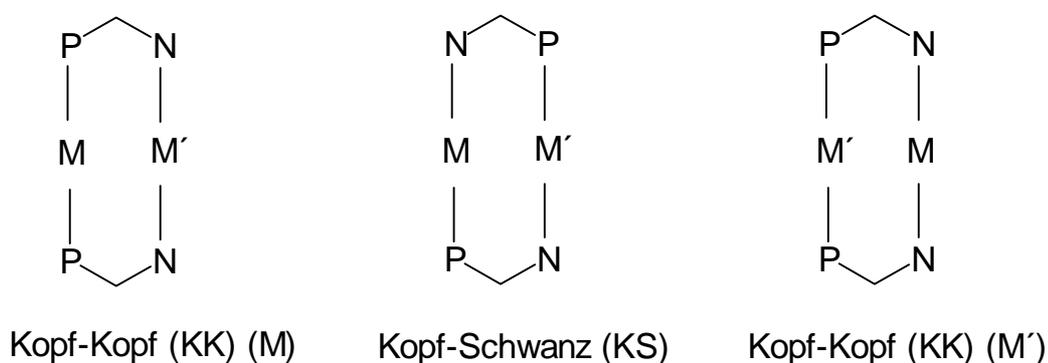


Als „harte“ Basen mit nur geringer Π -Rückbindungsfähigkeit sind N-Donatoren für die Stabilisierung von Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen weniger geeignet. Folglich werden Stickstoffdonoren

überwiegend als Coliganden in chelatisierenden Systemen verwendet, die noch andere Donoratome wie z.B. Phosphor enthalten („Phosphorhybridliganden“)^[57a].

Balch et al. konnten zeigen, daß sich das nichtsulfoinierte Derivat von **12** als Brückenligand für die Synthese verschiedener heterobinuclearer Rh/Pd Komplexe einsetzen läßt^[57b]. Heterobinucleare Komplexe sind als potentielle Katalysatoren für die selektive Substrataktivierung von großer Bedeutung^[57c, 57e]. In heterobinuclearen Übergangsmetallkomplexen kann die Verknüpfung der Metalle M und M' z.B. durch 2-(Diphenylphosphino)pyridin in verschiedener Weise erfolgen (Abb.10).

Abb.10 Mögliche Verknüpfungen der Metalle M und M' in heterobinuclearen Übergangsmetallkomplexen



In denen von Balch et al. dargestellten Komplexen konnten sowohl Kopf-Schwanz Orientierungen (M = Rh, M' = Pd) als auch Kopf-Kopf (Rh) Orientierungen des 2-(Diphenylphosphino)pyridinliganden nachgewiesen werden.

Die Phosphane **12** und **13** sollten durch ihre Wasserlöslichkeit den Zugang zu binuclearen wasserlöslichen Übergangsmetallkomplexen ermöglichen.

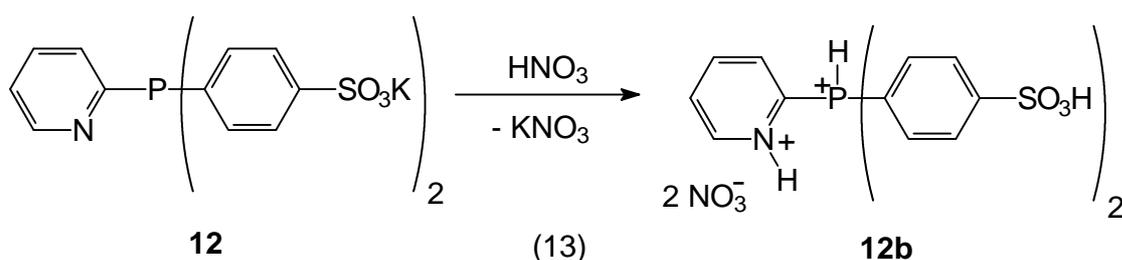
Die tertiären Phosphane **12** und **13** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei δP = -7.3 bzw. -13.0 ppm. Die chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Phenylphosphande-

ivate **9** bzw. **10**. Der Pyridylrest hat somit nur einen geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den C-Atomen der mono- bzw. disulfonierten aromatischen Reste gelingt durch Vergleich mit den δC -Werten der C-Atome in den Muttersubstanzen **1** bzw. **5**. Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Pyridylrestes gelingt durch Vergleich mit denen von 2-PyPH₂^[57d].

2.2.3 Das Phosphan **12** – ein zweizähniges wasserlösliches P, N – Donatorsystem

Da tertiäre Arylphosphane wie z.B. Ph₃P ($\text{pK}_a = 2.73$)^[56] über eine schwache, aber ausreichende Basizität verfügen^[58] um im stark sauren Medium protoniert zu werden, mußte auch mit einer Protonierung des zentralen P-Atoms gerechnet werden. Erwartungsgemäß liefert die Umsetzung des Phosphans **12** mit HNO₃ daher die zweifach protonierte Spezies **12b** (Gl.(13)).



Um nähere Informationen über die pK_a -Werte der unterschiedlichen Protonierungsstufen von **12** und ihre Existenzbereiche in Abhängigkeit vom pH-Wert zu erhalten, wurde das Titrationsdiagramm von **12** mit NaOH aufgenommen. Dazu wurde **12** in HNO₃ gelöst und anschließend eine potentiometrische Titration von **12b** mit NaOH bei 25°C im pH-Wert-Bereich von pH 2-11 unter Verwendung einer Glaselektrode durchgeführt.

Die Auswertung der Titrationskurve erfolgte mit den Programmen MINIQAD^[59] und BEST^[60a]. Reaktionsschema 2 beschreibt die sukzessive Deprotonierung von **12b**. Tab.5 gibt die berechneten pK_a -Werte von **12b** wieder^[60b].

Tabelle 5 pK_a -Werte von **12b** (25°C), bestimmt aus 3 Titrationen, R = 1.2%

pK_a -Werte	
pK_{a1} (H ₂ L-LH)	3.86
pK_{a2} (LH-L)	5.22

Reaktionsschema 2 Titration von **12b** mit NaOH

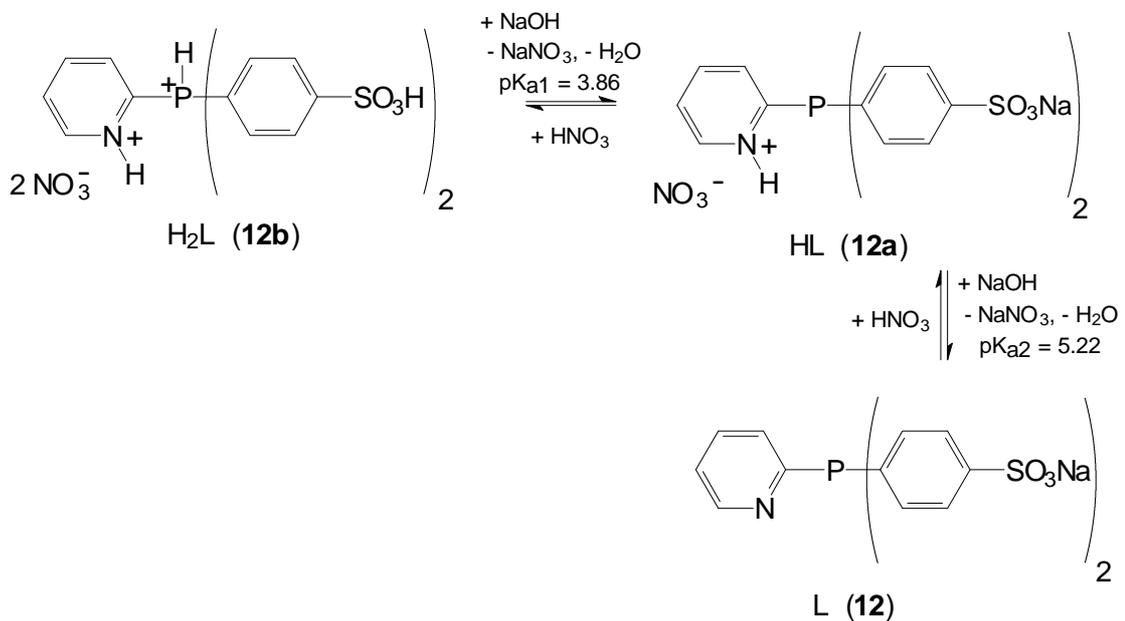
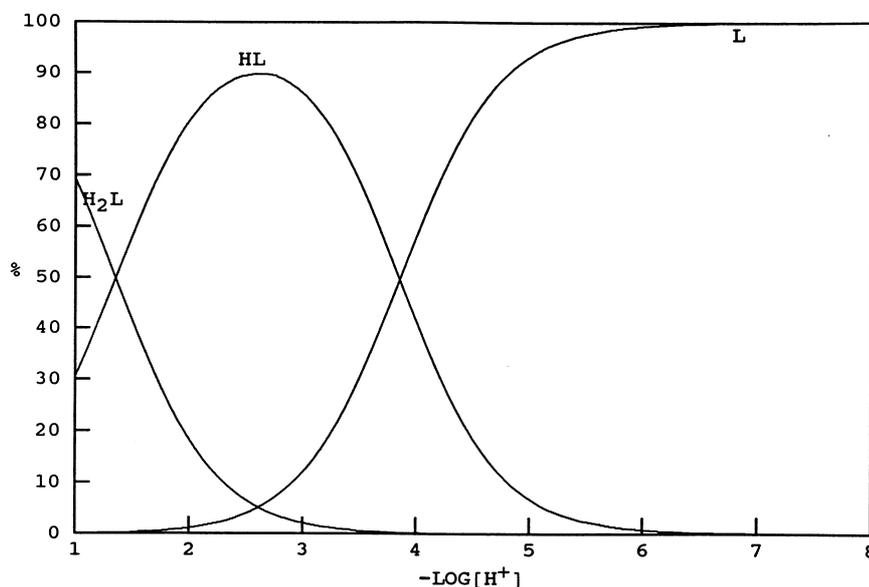


Abb.11 zeigt die mit Hilfe des Programms SPE^[60] aus den Säurekonstanten von **12b** berechneten Verteilungskurven von H₂L (**12b**), HL (**12a**) und L (**12**) als Funktion des pH-Wertes.

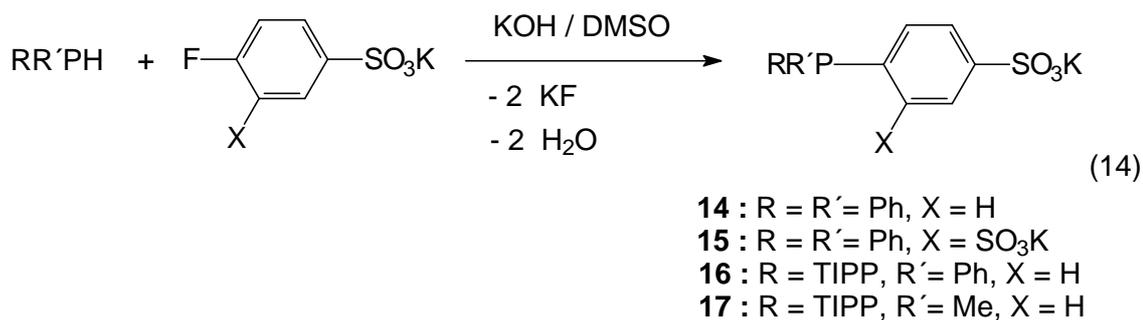
Abb.11 Verteilungskurven von H_2L (**12b**), HL (**12a**) und L (**12**) als Funktionen des pH-Wertes



Wie sich aus der Verteilungskurve von H_2L - L in Abhängigkeit vom pH-Wert ableiten lässt, liegt die zweifach protonierte Form **12b** nur im stark sauren Bereich ($pH < 2$) in relevanter Menge (70% bei $pH = 1$) vor. Das kationische Phosphan **12a** mit protoniertem Pyridylrest lässt sich durch Einstellen des pH-Wertes auf pH 2-4 erhalten. Bei einem pH-Wert von 2.6 liegt HL in einem Anteil von 89.8 % vor. Im schwach sauren bis basischen Bereich ($pH > 5$) existiert praktisch nur noch das Phosphan **12**.

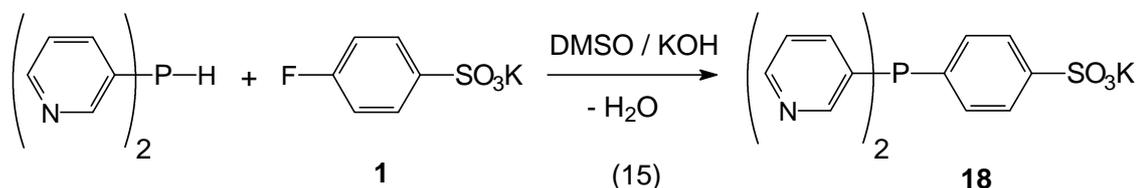
2.3 Arylierung sekundärer Phosphane im superbasischen Medium DMSO / KOH

Wie bereits in vorhergehenden Arbeiten gezeigt werden konnte^[55a], lassen sich auch sekundäre Phosphane, analog der Reaktion von PH_3 und primären Phosphanen mit **1** bzw. **5**, in wasserlösliche tertiäre Derivate überführen (Gl. (14)). Man erhält die entsprechenden tertiären Phosphane **14**, **15**, **16** und **17** in guten bis befriedigenden Ausbeuten.



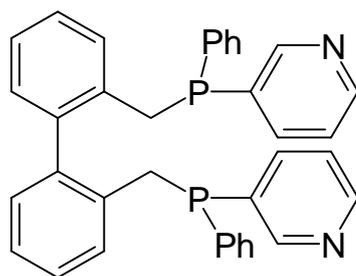
2.3.1 Reaktion von Di-(3-Pyridyl)-phosphan mit **1** im superbasischen Medium DMSO / KOH

Setzt man zur Arylierung ein Phosphan mit heterozyklischen Resten ein, so erhält man das entsprechende tertiäre wasserlösliche Derivat **18** (Gl.(15)).



Verbindungen des Typs **18** stellen interessante wasserlösliche Phosphanliganden dar, da sie neben der Phosphorgruppierung noch eine 3-Pyridyl-Gruppe im Molekül besitzen. Phosphane mit 3-Pyridyl-Substituenten sind bislang nur wenig bekannt. Amphiphile, zweizählige Phosphane z.B. **L12a** wurden von Buhling et al.^[61a] als Katalysatorliganden für die Rh-katalysierte Hydroformylierung längererkettiger Olefine wie z.B. 1-Octen eingesetzt.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **18** zeigt ein Singulett bei δP = -19.4 ppm. Im Vergleich mit dem Diphenylderivat **14** (δP = -7.9 ppm) macht sich der Einfluß der 3-Pyridylsubstituenten deutlich bemerkbar.

**L12a**

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** zeigt erwartungsgemäß neun Signale. Die Zuordnung der Signale des monosulfonylierten Restes gelingt durch Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von **1**. Die Signale der übrigen C-Atome konnten durch Vergleich mit den Daten von $3\text{-Py}_2\text{PH}^{[61a, 61b]}$ sicher zugeordnet werden.

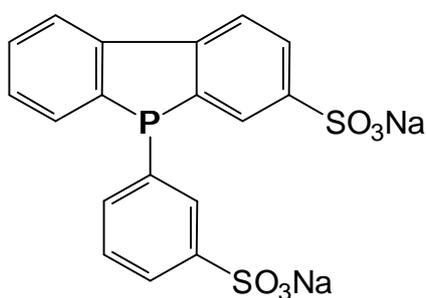
2.4 Nucleophile Phosphinierung von sulfonylierten Derivaten des 2,2'-Difluorbiphenyls

Das Verfahren der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten oder ihren sulfonylierten Derivaten besitzt eine große Anwendungsbreite und macht eine Vielfalt unterschiedlicher neutraler und anionischer Phosphane auf gezielte Weise zugänglich.

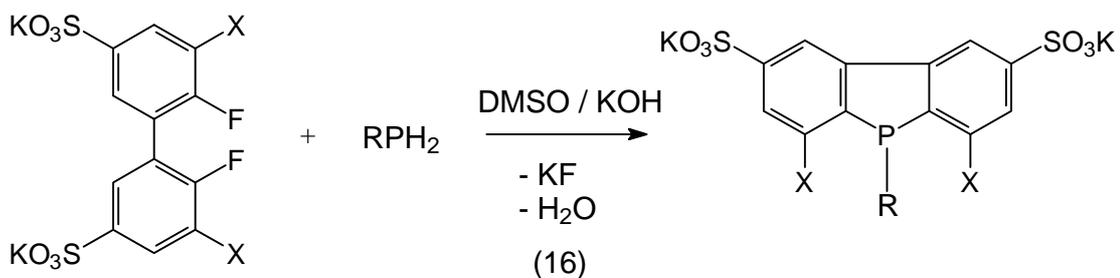
Es sollte nun untersucht werden in wie weit es sich zum Aufbau von zweizähligen und zyklischen Phosphanliganden einsetzen läßt.

Von den zyklischen Phosphanen waren insbesondere die Phosphole oder ihre Benzo-Derivate von Interesse, da diese Phosphane als Katalysatorliganden bereits eingehend untersucht wurden^[62a]. Nach Holah et al. ist der Monohydrido-Rh^I-Komplex $\text{HRh}(\text{DBP})_4$ (DBP = 5-Phenyl-5H-dibenzo-phosphol) ein sehr effizienter und selektiver Katalysator für die homogene Hydrierung von Olefinen. Zur Anwendung im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{organisches Lösungsmittel}$ mußten neutrale Phosphole z.B. durch Einführung von Sulfonat-Gruppierungen in wasserlösliche Derivate

überführt werden. Die Direktsulfonierung des Phenyldibenzophosphols gelingt nicht ohne Oxidation des Phosphors, da diese Stoffklasse eine ausgeprägte Oxidationsempfindlichkeit besitzt. Herrmann und Mitarbeitern gelang es, durch Zusatz von Borsäure zum Sulfonierungsgemisch die Oxidation bis zu einem gewissen Grad zu unterdrücken. Bei der Sulfonierung von Phenyldibenzophosphol wird ein wasserlösliches Phosphan erhalten das als 5-H-Phenyl(3,13-disulfonato)dibenzophosphol **L13** identifiziert wurde^[63].

**L13**

Eine synthetische Alternative zur Darstellung wasserlöslicher, sulfonierter Dibenzophosphole durch Direktsulfonierung der neutralen „Mutterphosphane“ stellt die nucleophile Phosphinierung von sulfonierten Derivaten des kommerziell erhältlichen 2,2'-Difluorbiphenyls **L12** mit primären Phosphanen und PH_3 im superbasischen Medium DMSO / KOH dar (Gl.(16)).

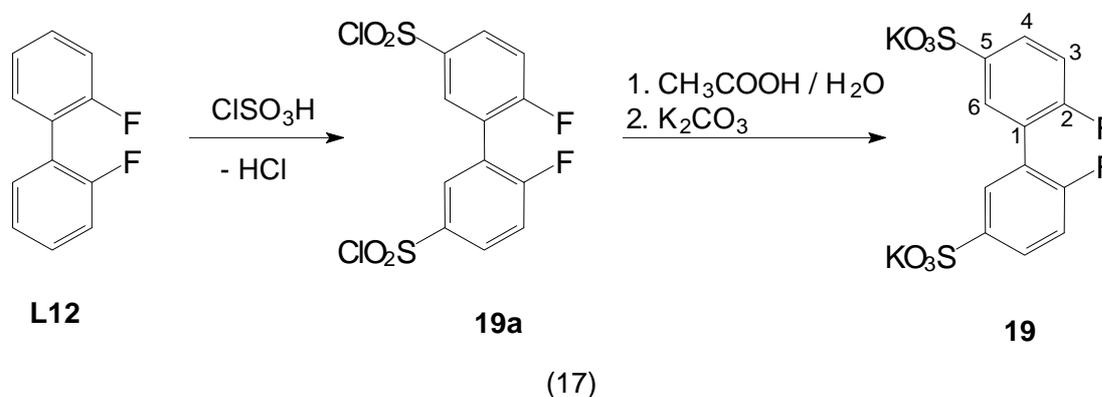


19 : X = H
20 : X = SO_3K

21 : X = H, R = Ph
22 : X = SO_3K , R = Ph
23 : X = H, R = H
24 : X = SO_3K , R = H

2.4.1 Darstellung von **19** durch Chlorsulfonierung von 2,2'-Difluorbiphenyl **L12**

Das zweifach sulfonierte Derivat **19** von 2,2'-Difluorbiphenyl ist, analog zur Darstellung von **1** und **5**, durch Umsetzung von **L12** mit Chlorsulfonsäure, anschließender Hydrolyse des dabei gebildeten Disulfonsäurechlorids **19a** mit Wasser / Eisessig und anschließende Neutralisation mit Kaliumcarbonat gut zugänglich (Gl.(17)). Sowohl **19a** als auch **19** wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.



Die Einführung von zwei SO_2Cl -Gruppen bzw. SO_3 -Gruppen bei Bildung von **19a** bzw. **19** aus **L12** hat eine Tieffeldverschiebung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von C5 und C5' (**L12/19a/19**: 124.1/141.0/141.9 ppm) um ca. 16 ppm zur Folge, während die δC -Werte der übrigen C-Atome nur wenig beeinflusst werden. Bis auf C5/C5' zeigen alle Signale von **19** die Aufspaltungsmuster des X – Teils von ABX-Spinsystemen (A, B = ^{19}F , X = ^{13}C)^[37]. Der X-Teil eines ABX-Spinsystems ist symmetrisch und zeigt typischerweise sechs Linien. Die beiden äußeren Linien sind Interkombinationslinien mit niedriger Intensität und lassen sich nur bei dem Signal von C6/C6' beobachten. Die Signale von C3/C3' und C4/C4' weisen Tripletstruktur auf, da hier zusätzlich die mittleren Linien zusammenfallen.

Aus dem X-Teilspektrum von C6/C6' konnten näherungsweise die Kopplungskonstanten des ABX-Spinsystems bestimmt werden.

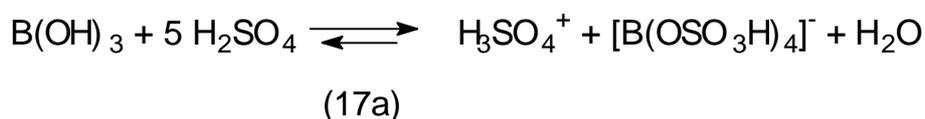
Für die $^5J(\text{FF})$ -Kopplungskonstante ($J(\text{AB})$) ergibt sich der überraschend hohe Wert von 23.9 Hz. Die Kopplungskonstanten für $^3J(\text{FC})$ ($J(\text{AX})$) und $^4J(\text{FC})$ ($J(\text{BX})$) wurden mit 26.1 Hz bzw. -2.5 Hz bestimmt.

Das 400MHz ^1H -NMR-Spektrum von **19** zeigt drei Signale, deren Zuordnung durch Vergleich mit denen von **L12** gelingt. Die Analyse des Spektrums ist aufgrund zu geringer Auflösung nicht möglich.

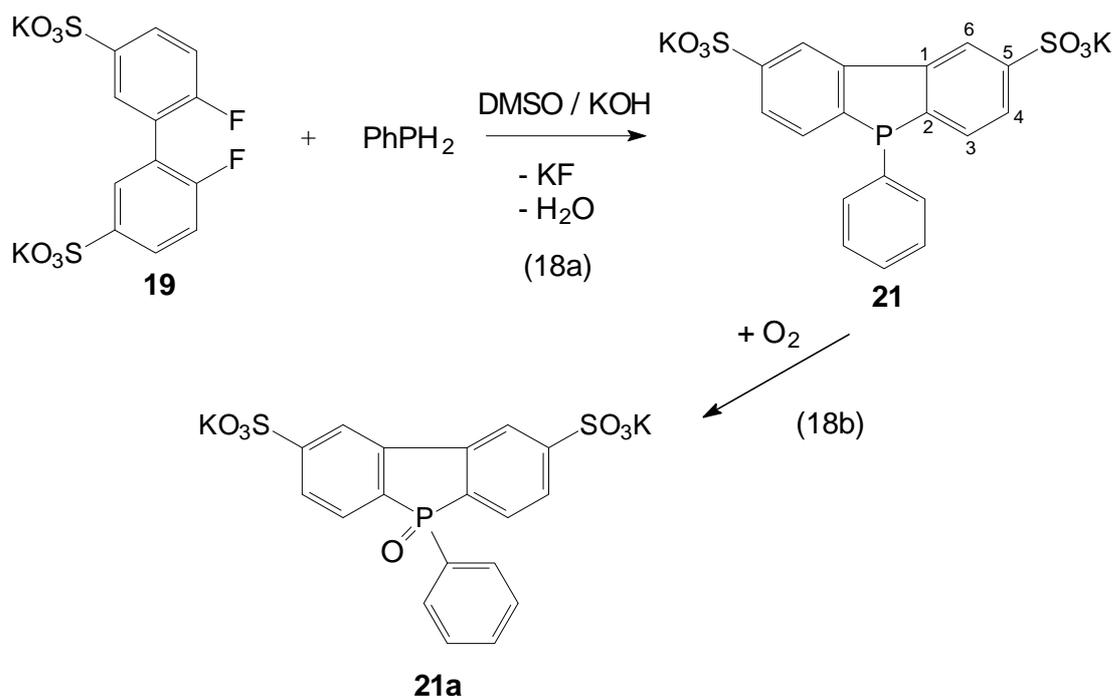
Das ^{19}F -NMR Spektrum von **19** zeigt ein Signal in einem Bereich von -101.4 bis -101.6 ppm und ist im Vergleich zu **L12** um ca. 14 ppm tieffeldverschoben.

2.4.2 Reaktion von Phenylphosphan mit **19** im superbasischen Medium DMSO / KOH

Die Arylierung von Phenylphosphan mit **19** im superbasischen Medium DMSO / KOH liefert das zweifach sulfonierte Dibenzophospholderivat **21** in selektiver Weise (Gl.(18a)). Phosphole sind vielversprechende Liganden für die Hydroformylierung höherer und insbesondere funktioneller Olefine^[62b]. Im Gegensatz zu im Rahmen dieser Arbeit dargestellten zweifach sulfonierten tertiären Phosphanen wird **21** in neutraler wässriger Lösung von Luftsauerstoff langsam zum Phosphanoxid (**21a**) oxidiert (Gl.(18b)). Das Phospholsystem erleichtert offensichtlich eine Oxidation des tertiären Phosphoratoms. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Hermann et al., wonach es erst bei Zusatz von Borsäure zu dem für die Direktsulfonierung eingesetzten Oleum gelingt, die Oxidation des dreiwertigen Phosphors zu unterdrücken^[63].



Der „Borsäureeffekt“ beruht nach Auffassung der Autoren auf der quantitativen Protonierung (Gl.(17a)) des eingesetzten Phosphans im superaciden Medium $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Das Phosphan wird daher gegen Oxidation durch SO_3 und Schwefelsäure geschützt.



Die chemische Verschiebung δP des vom Phenyldibenzophosphols abgeleiteten sulfonierten Phosphanliganden **21** liegt bei -9 ppm und unterscheidet sich nur wenig von der des Phenyldibenzophosphols (-12.7 ppm)^[64]. Die SO_3 -Gruppierung hat somit nur einen geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung. Die Oxidation von **21** zum Phosphanoxid **21a** hat eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals um 48 ppm zur Folge.

Die sulfonierten aromatischen Reste in **21** zeigen sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, deren Zuordnung durch Vergleich ihrer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von Phenyldibenzophosphol^[64] und **19** abgesichert wurde. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von C5 ist infolge des -I-Effekts der SO_3 -Gruppierung im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des Phenyldibenzophosphols um 20 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Bis auf C5 und

C6 zeigen die Resonanzen von C1 - C4 ^{31}P - ^{13}C -Kopplungsfeinstruktur ($^1\text{J}(\text{PC}2) = 3.0 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(\text{PC}1) = 4.1 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(\text{PC}3) = 22.4 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{PC}4) = 7.1 \text{ Hz}$). Beim Gang von **21** zum Phosphanoxid **21a** nimmt $^1\text{J}(\text{PC}2)$ bzw. $^1\text{J}(\text{PC}7)$ von 3.0 auf 107.8 Hz bzw. von 19.3 auf 106.8 Hz zu.

Der Phenylrest in **21** zeigt erwartungsgemäß vier $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale die durch Vergleich mit denen von Phenyldibenzophosphol zugeordnet werden konnten.

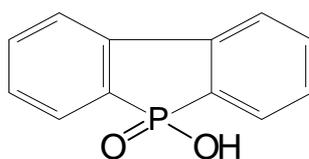
Das 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum zeigt für **21** drei Signalgruppen, die nicht sicher zugeordnet werden konnten.

2.4.3 Kristallstruktur von **21a**

Durch Umkristallisation von **21** aus Wasser / Ethanol wurden für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle der Zusammensetzung **21a** · 2H₂O erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit den Gitterkonstanten a = 13.799(3), b = 19.246(4) und c = 17.764(4) Å ($\beta = 105.63^\circ$). Es befinden sich jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß die Sulfonierung von 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl zu **19**, der Ausgangsverbindung für die Synthese von **21** bzw. **21a**, selektiv in 5,5'-Position erfolgte.

Die Bindungslängen und Winkel der beiden planaren Sechsringe in der Dibenzophosphol-Einheit von **21a** unterscheiden sich nicht. Die Werte der Abstände und Winkel liegen in dem für aromatische Systeme typischen Bereich und sind gut vergleichbar mit den entsprechenden Abständen und Winkeln in anderen Heteroaromaten wie z.B. Dibenzofuran^[62c], Dibenzothiophen^[62d], Dibenzoselenophen^[62e] und 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid^[62f] **L13a**.

**L13a**

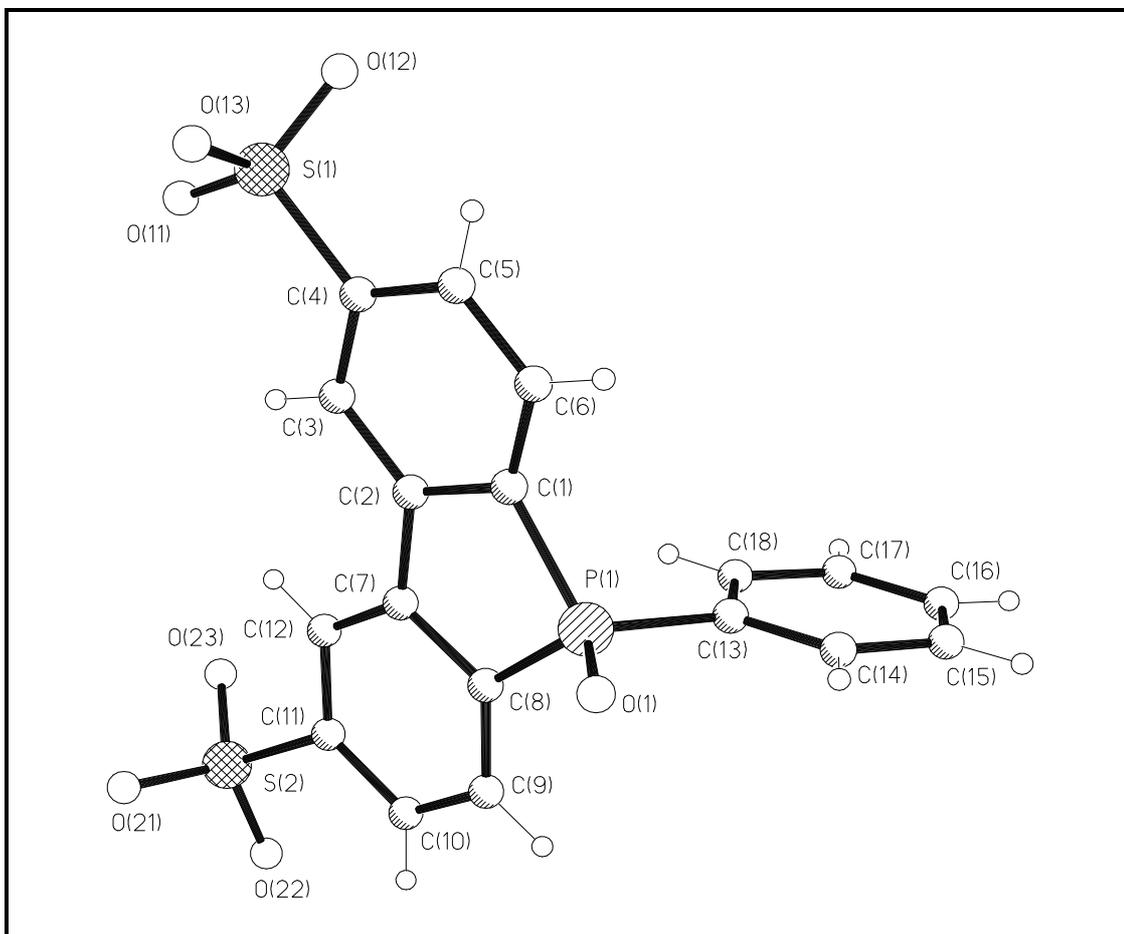
Die beiden Sechsringe und der planare Phospholring liegen annähernd in einer Ebene. Dies belegen die sehr kleinen Dihedralwinkel zwischen dem Phospholring und den Sechsringen (1.78° für Ring C(1)-C(6) bzw. 1.17° für Ring C(7) – C(12)), die annähernd denen entsprechen, die von de Boer et al.^[62f] für das 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid **L13a** (2.0° , 1.2°) bestimmt wurden.

Der Dihedralwinkel zwischen der Ebene der Dibenzophosphol-Einheit und dem am Phosphor gebundenen Phenylring beträgt 123.56° .

Die Phosphor-Kohlenstoff Abstände in **21a** (Tab.6) sind nahezu identisch und mit denen im 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid (P-C(1) = 1.78 Å, P-C(7) = 1.80 Å) und Triphenylphosphanoxid (1.76 Å) gut vergleichbar. Neben dem C-P-C Valenz-Winkel (C(1)-P-C(8) = 92.3° (Tab.7)) stimmen auch die übrigen Bindungswinkel im Phospholring mit denen von de Boer et al. im 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid gefundenen Winkeln (z.B. C(1)-P-C(8) = 93.4°) annähernd überein. Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen, -winkel, Koordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab.6 - Tab.9 aufgeführt.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **21a** · 2H₂O

S(2) - O(23)	1.444(5)	P(1) - C(8)	1.792(6)
S(2) - O(22)	1.445(5)	P(1) - C(1)	1.799(7)
S(2) - O(21)	1.445(5)	C(1) - C(2)	1.415(9)
S(2) - C(11)	1.778(6)	C(2) - C(7)	1.472(8)
P(1) - O(1)	1.480(5)	C(7) - C(8)	1.413(8)
P(1) - C(13)	1.789(6)		

Abb.12 Struktur des Anions von **21a**Tabelle 7 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **21a** · 2H₂O

C(1) - P(1) - C(13)	109.8(3)	C(1) - C(2) - C(7)	113.2(5)
C(1) - P(1) - O(1)	116.3(3)	O(21) - S(2) - C(11)	104.1(3)
C(1) - P(1) - C(8)	92.3(3)	O(21) - S(2) - O(22)	113.2(3)
C(8) - P(1) - O(1)	118.7(3)	O(21) - S(2) - O(23)	113.2(3)
C(13) - P(1) - O(1)	11.3(3)	O(22) - S(2) - O(23)	112.4(3)
C(2) - C(1) - P(1)	110.5(5)	O(23) - S(2) - C(11)	106.1(3)
C(7) - C(8) - P(1)	110.7(5)	O(22) - S(2) - C(11)	107.0(3)
C(2) - C(7) - C(8)	113.3(5)		

Tabelle 8 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter
($\text{\AA} \times 10^4$)

	x	y	z	U(eq)
K(2)	1291(1)	392(1)	10730(1)	51(1)
K(4)	-5545(2)	3221(1)	6220(2)	95(1)
O(3)	341(4)	4486(3)	6047(3)	60(1)
O(4)	3271(4)	164(3)	10406(4)	72(2)
O(5)	-8795(7)	5162(5)	2588(6)	137(3)
O(6)	-6229(8)	2016(5)	6435(5)	56(3)
O(7)	-9308(22)	3748(15)	1175(17)	205(12)
S(1)	-2920(2)	2932(2)	6752(2)	92(1)
O(11)	-3059(5)	2475(3)	7336(4)	84(2)
O(12)	-3720(5)	3021(7)	6066(4)	146(4)
O(13)	-2672(8)	3547(4)	7074(7)	160(5)
S(2)	1090(1)	-114(1)	8546(1)	33(1)
O(21)	1040(4)	340(2)	9216(3)	50(1)
O(22)	1794(4)	-670(2)	8546(3)	50(1)
O(23)	71(4)	-363(3)	8417(3)	51(1)
P(1)	989(1)	2016(1)	5842(1)	37(1)
O(1)	1782(4)	2552(3)	5938(3)	528(1)
C(1)	-193(5)	2299(3)	5981(4)	43(2)
C(2)	-429(5)	1915(3)	6588(3)	39(2)
C(3)	-1279(5)	2097(4)	6821(4)	48(2)
C(4)	-1872(6)	2637(4)	6454(4)	58(2)
C(5)	-1626(6)	3004(4)	5856(5)	62(2)
C(6)	-789(6)	2836(4)	5623(4)	53(2)
C(7)	317(5)	1372(3)	6917(3)	35(1)
C(8)	1128(5)	1355(3)	6573(4)	38(1)
C(9)	1910(5)	883(3)	6823(3)	35(1)
C(10)	1886(5)	420(3)	7409(3)	35(1)
C(11)	1086(4)	432(3)	7737(3)	31(1)

C(12)	291(4)	890(3)	7494(3)	31(1)
C(13)	779(5)	1581(3)	4921(3)	36(1)
C(14)	1266(5)	1822(3)	4386(4)	40(2)
C(15)	1124(6)	1479(4)	3680(4)	55(2)
C(16)	521(6)	903(4)	3512(5)	58(2)
C(17)	30(6)	664(4)	4036(5)	60(2)
C(18)	152(6)	1006(4)	4742(4)	52(2)

Tabelle 9 Kristallographische Daten von **21a** · 2H₂O

Formel	C ₃₆ H ₂₂ O ₁₈ P ₂ S ₄ K ₄
Kristallgröße [mm]	0.75 x 0.38 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen [Å]	a = 13.799(3) b = 19.246(4) c = 17.764(4)
Volumen [Å ³]	4543(2)
Z	4
Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1.592
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.718
F(000)	2208
Diffraktometer	Siemens R3m/V
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Temperatur [K]	293(2)
Monochromator	Graphit
2θ Bereich	2.12 - 27.19 °
Scan-Methode	ω
Scan-Geschwindigkeit [°/min]	2.50 - 15.00
Scan-Breite (ω) [°]	1.20

Gemessene Reflexe	8284
Unabhängige Reflexe	7930
Beobachtete Reflexe [$F > 4.0 \sigma (F)$]	7869
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Parameterzahl	586
$\Delta\rho$ [$e/\text{\AA}^3$]	1.985 bis -1.391
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0785, wR2 = 0.1941
R indices (alle Daten)	R1 = 0.1223, wR2 = 0.2595

2.4.4 Reaktion von PH_3 mit **19** im superbasischen Medium DMSO/KOH

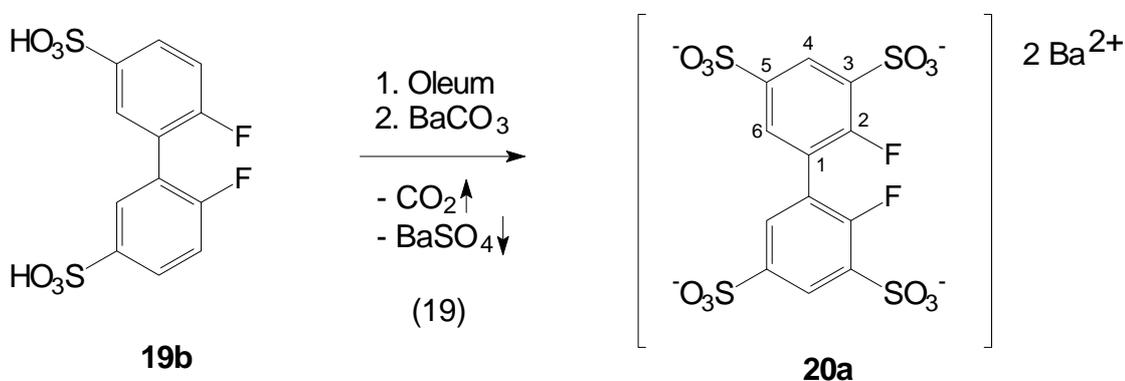
Ziel dieser Reaktion war die Synthese des wasserlöslichen sekundären Phosphols **23** (Gl.(16)). Die P-H-Gruppierung sollte die Möglichkeit zu einer weiteren Derivatisierung von **23** liefern. Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von **23** wurden analog zu den bei der Darstellung von **2** angewandten gewählt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt im Bereich von +26 ppm bis +36 ppm drei Signale, die auf Oxidation von **23** durch das Medium DMSO / KOH / H_2O hinweisen. Nach Campbell und Stevens können sekundäre aromatische Phosphane durch H_2O / OH^- unter Wasserstoffentwicklung über das sekundäre Phosphanoxid $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ zur Phosphinsäure $\text{R}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ oxidiert werden^[65a].

Das sekundäre wasserlösliche Phosphan **23** lässt sich also durch nucleophile Phosphinierung von **19** im superbasischen Medium DMSO / KOH mit PH_3 unter den verwendeten Bedingungen nicht darstellen.

2.4.5 Darstellung von **20** aus **19**

Die Einführung weiterer Sulfonsäuregruppierungen in **19** sollte die Wasserlöslichkeit des resultierenden vierfach sulfonierten Derivats von 2,2'-Difluorbiphenyl und den daraus durch nucleophile Phosphinierung zugänglichen Phosphanliganden erhöhen. Mit der Verfügbarkeit von **20** war der Zugang zu neuen wasserlöslichen Phosphanliganden für die Zweiphasenkatalyse möglich.



Das vierfach sulfonierte Derivat des 2,2'-Difluorbiphenyls **20a** lässt sich durch Sulfonierung von **19b** mit Oleum und anschließender Neutralisation mit Bariumcarbonat in guten Ausbeuten darstellen (Gl.(19)). Durch Verwendung von Bariumcarbonat kann die überschüssige Schwefelsäure auf elegante Weise aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das Bariumsalz **20a** bleibt in Lösung, während das schwerlösliche BaSO₄ ausfällt.

Die zusätzliche SO₃-Gruppierung in **20a** befindet sich in *o*-Position zum F-Atom. Der δ^C -Wert von C3 in **19b** wird bei Einführung einer zusätzlichen SO₃-Gruppierung unter Bildung von **20** nur unwesentlich verändert. Im Falle von **5** erfährt das zusätzlich sulfonierte C-Atom in *o*-Position im Vergleich zu **1** jedoch eine deutliche Tieffeldverschiebung (**5**: δ^C = 130.6 ppm; **1**: δ^C = 116.8 ppm). Die Resonanz von C6 wird um 8 ppm zu niedrigerem Feld verschoben.

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale gelang durch die Auswertung eines DEPT-Spektrums und durch Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen von **L12** und **19** bzw. **19a**. Analog zu dem zweifach sulfonierten Difluorbiphenylderivat **19** zeigen die Signale von C1/C1', C3/C3' und C4/C4' die typischen Aufspaltungsmuster von ABX-Spinsystemen^[37]. Nur aus dem X-Teilspektrum von C1/C1' konnten näherungsweise die Kopplungskonstanten des ABX-Spinsystems (A,B = ^{19}F , X = ^{13}C) bestimmt werden.

Für die $^5\text{J}(\text{FF})$ -Kopplungskonstante ($J(\text{AB})$) ergibt sich der Wert von 15.4 Hz. Die Kopplungskonstanten für $^2\text{J}(\text{FC})$ ($J(\text{AX})$) und $^3\text{J}(\text{FC})$ ($J(\text{BX})$) wurden mit 26.8 Hz bzw. -9.4 Hz bestimmt.

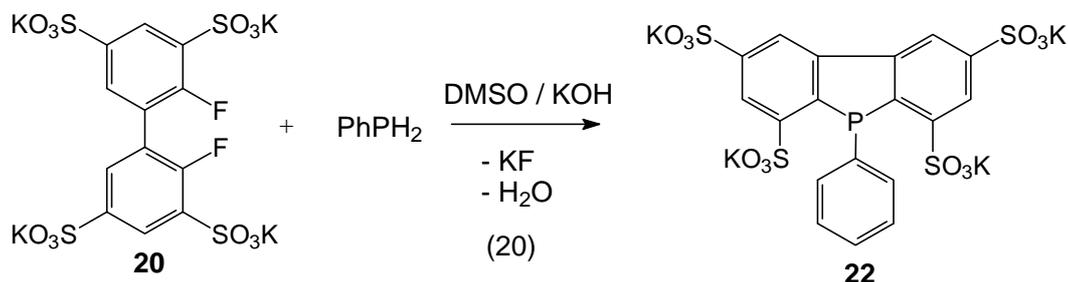
Die Zuordnung der zwei Signale im 400MHz ^1H -NMR-Spektrum von **20** gelingt durch Vergleich mit den Spektren von **L12** und **19**. Eine Auswertung dieser Signale ist auch hier aufgrund mangelnder Auflösung nicht möglich.

Das ^{19}F -NMR Spektrum zeigt ein Signal im Bereich von -110.5 bis -110.7 ppm und ist gegenüber dem Signal von **19** um ca. 9 ppm hochfeldverschoben.

2.4.6 Umsetzung von Phenylphosphan mit 20 im superbasischen Medium DMSO / KOH

Durch Arylierung von Phenylphosphan mit **20** im superbasischen Medium DMSO / KOH sollte das vierfach sulfonierete Dibenzophospholderivat **22** zugänglich sein (Gl.(20)).

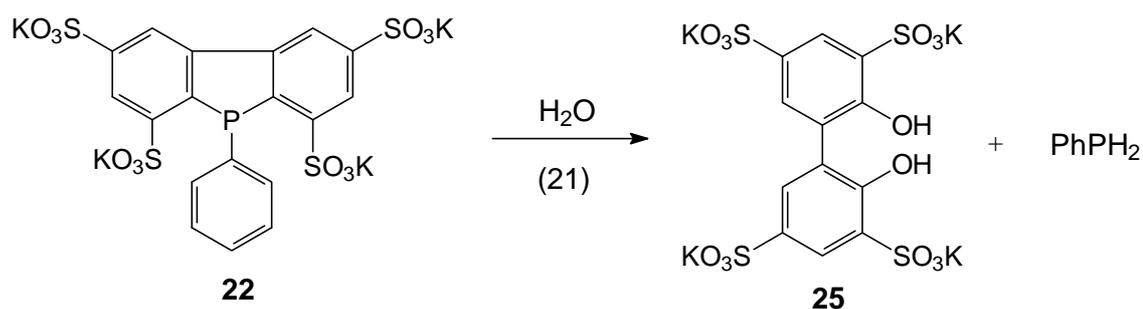
Dabei wurde das Kaliumsalz aufgrund seiner im Vergleich zum Ba-Salz **20a** höheren Löslichkeit in DMSO eingesetzt. Das Kaliumsalz von **20** wurde aus dem Ba-Salz durch H^+ -Ionenaustausch und anschließende Neutralisation mit KOH dargestellt. Die Reaktionsführung wurde analog zur Synthese von **19** (Gl.17) gewählt.



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des aus der Reaktionslösung mit Isopropanol ausgefällten und anschließend getrockneten Reaktionsprodukts zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = -7$ ppm, das auf die Bildung des Dibenzophospholderivats **22** deutet.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt aber zusätzliche Signale (s.u.), die dem Phosphan **22** nicht zuzuordnen sind. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus H_2O bei 60°C erhält man eine kristalline Substanz die überraschenderweise im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal mehr zeigt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung werden sechs Signale im Bereich von $\delta\text{C} = 121 - 156$ ppm beobachtet. Das DEPT-Spektrum zeigt nur noch zwei Signale ($\delta\text{C} = 124.9$ ppm und $\delta\text{C} = 121.2$ ppm).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlauge wird ein schwaches Signal bei $\delta\text{P} = -115$ ppm beobachtet. Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß sich das ursprünglich gebildete Dibenzophospholderivat **22** mit Wasser zu Phenylphosphan ($\delta\text{P} = -125.7$ ppm)^[30] und dem zweifach sulfonierten Dihydroxybiphenylderivat **25** umgesetzt hatte (Gl.(21)).



Die Resonanz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta\text{C} = 155.4$ ppm deutet auf die Bildung von **25**. Dieses Signal liegt in dem für C-OH - Gruppen typischen Bereich (z.B. in 2,2'-Dihydroxybiphenyl ($\delta\text{C} = 152.5$)^[66] und Phenol ($\delta\text{C} = 155.6$)^[36]).

Das Dibenzophospholderivat **22** lässt sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen also nicht selektiv darstellen. Die beiden *o*-ständigen Sulfonat-Gruppierungen führen offensichtlich zu einer Destabilisierung des Phosphorsystems.

2.4.7 Reaktion von PH_3 mit **20 im superbasischen Medium**

DMSO / KOH

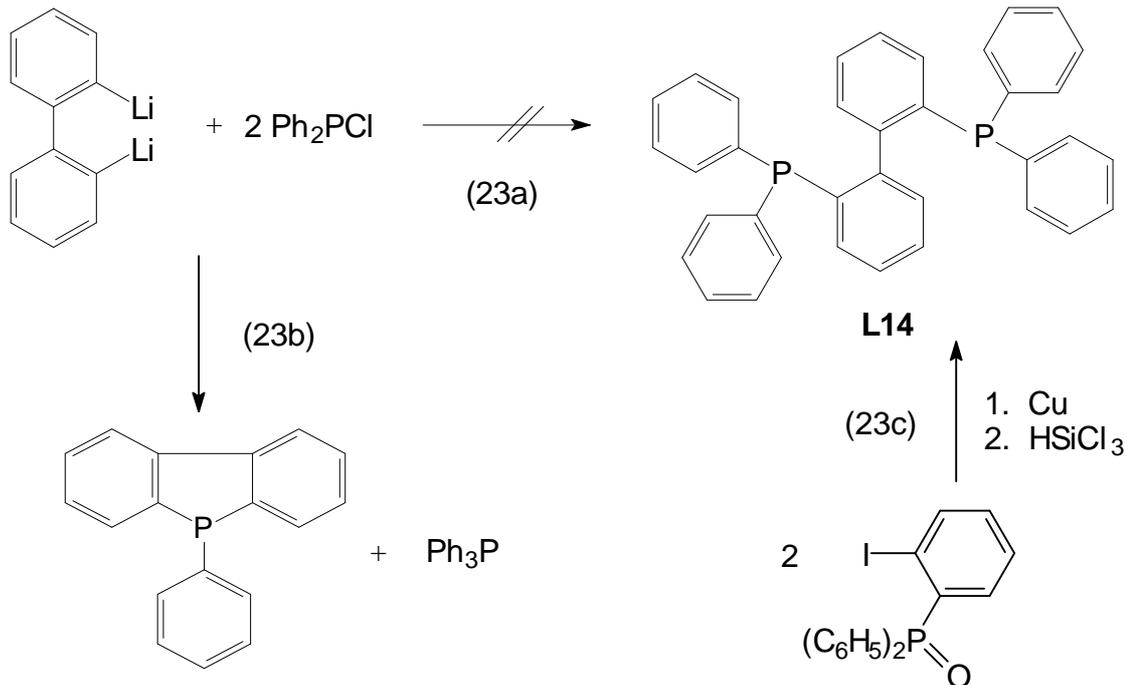
Das Ziel dieser Reaktion war die Synthese des wasserlöslichen sekundären Phosphans **24** (Gl.(16)). Auch hier sollte durch Derivatisierung der P-H-Gruppierung der Zugang zu einer Reihe von wasserlöslichen Derivaten des Dibenzophosphors möglich sein.

Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu den bei der Synthese von **23** gewählt. Auch hier konnte die Bildung des Dibenzophosphorsystems nicht beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte mehrere Signale im Bereich von +20 ppm bis +40 ppm, die auf die Oxidation des intermediär gebildeten Phosphans **24** durch das Medium DMSO / KOH unter Bildung von Phosphanoxiden und Phosphinsäuren bzw. deren Kaliumsalze hindeuteten.

2.4.8 Reaktion von Diphenylphosphan mit **19 im superbasischen Medium DMSO / KOH**

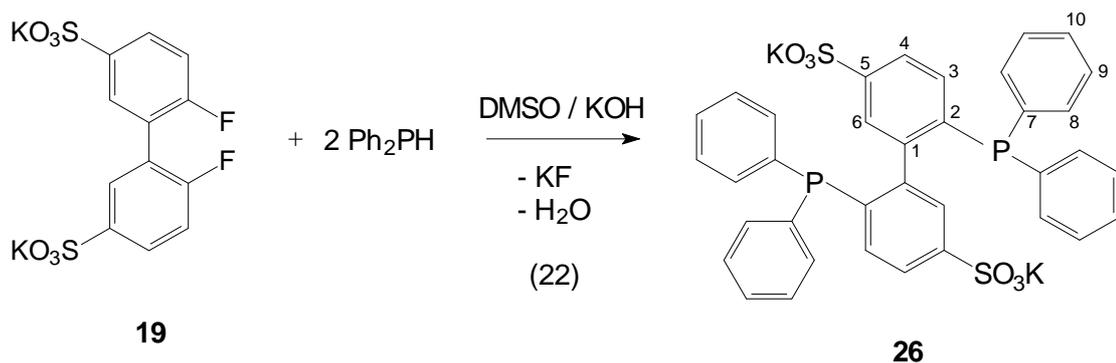
Derivate des zweizähligen Phosphanliganden **L14** werden bei Übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Hydrierungen eingesetzt^[69].

Die Synthese von **L14** wurde erstmals von Uehara et al. 1982 erwähnt^[67]. Miyamoto fand jedoch, daß die von Uehara beschriebene Reaktion (Gl.(23a)) nicht **L14**, sondern ein Gemisch aus Phenyldibenzophosphol und Triphenylphosphan liefert^[64] (Gl.(23b)).



Schlosser griff 1996 die Problematik auf und entwickelte eine gezielte Synthese für **L14**^[68] (Gl.(23c)).

Durch Arylierung von Diphenylphosphan mit **19** im superbasischen Medium DMSO / KOH sollte das zweizählige, wasserlösliche Phosphan **26** glatt und auf einfache Weise zugänglich sein (Gl.(22)).



Zweizählige wasserlösliche Phosphane des Typs **26** wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. **26** stellt einen interessanten neuen zweizähligen wasserlöslichen Liganden dar, der für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen im Zweiphasensystem von potentieller Bedeutung ist.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **26** zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = -15.7$ ppm. Die chemische Verschiebung δP von **26** entspricht somit dem von Schlosser gefundenen Wert für das nicht sulfonierte Derivat **L14** ($\delta\text{P} = -14.1$ ppm)^[68].

Das axialchirale Zentrum der Biphenyleinheit in **26** führt zu einer Inäquivalenz der Phenylreste der Ph_2P -Gruppierungen. Dies äußert sich in einer Verdopplung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der diastereotopen Phenylringe. Für C7, C8 und C9 werden jeweils zwei Signale beobachtet ($\delta\text{C} = 136.6 / 136.4$; $133.0 / 132.9$ und $128.3 / 128.2$ ppm). Zusätzlich zeigen die Signale von C1, C2, C4, C7 und C8 die typischen Aufspaltungsmuster von X – Teilen in ABX – Spinsystemen^[37] (A,B = P; X = ^{13}C), wobei vier Signalgruppen (C2, C4, C7, C8) mit Triplettfeinstruktur und eine Signalgruppe (C1) mit fünf Linien beobachtet wird.

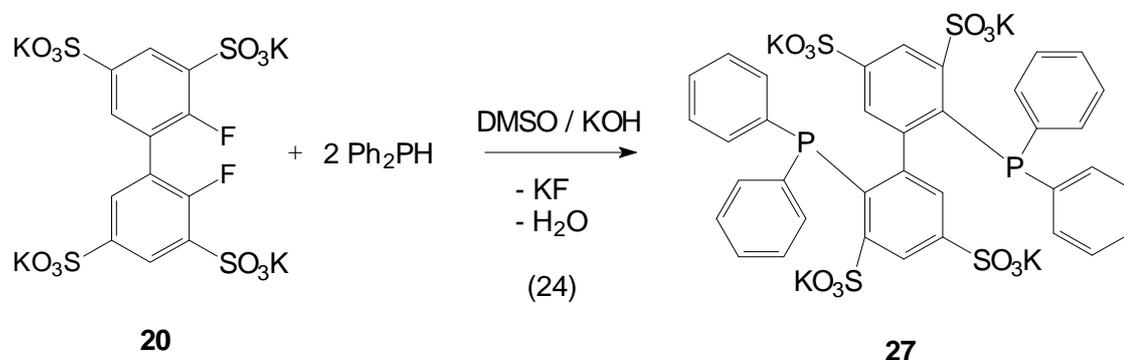
Die Zuordnung der Signale gelingt durch Auswertung des DEPT – Spektrums und durch Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **19**, **21** und **21a**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Linienmuster im Bereich von 7.1 – 7.6 ppm. Die Auswertung gelingt nicht.

2.4.9 Reaktion von Diphenylphosphan mit 20 im superbasischen Medium DMSO / KOH

Ziel der Reaktion war die Synthese eines wasserlöslichen, zweizähligen Phosphanliganden des Typs **L14**, wobei die Wasserlöslichkeit höher sein

sollte als die von **26**. Hier bot sich die Arylierung von Diphenylphosphan mit **20** im superbasischen Medium DMSO / KOH an (Gl.(24)).

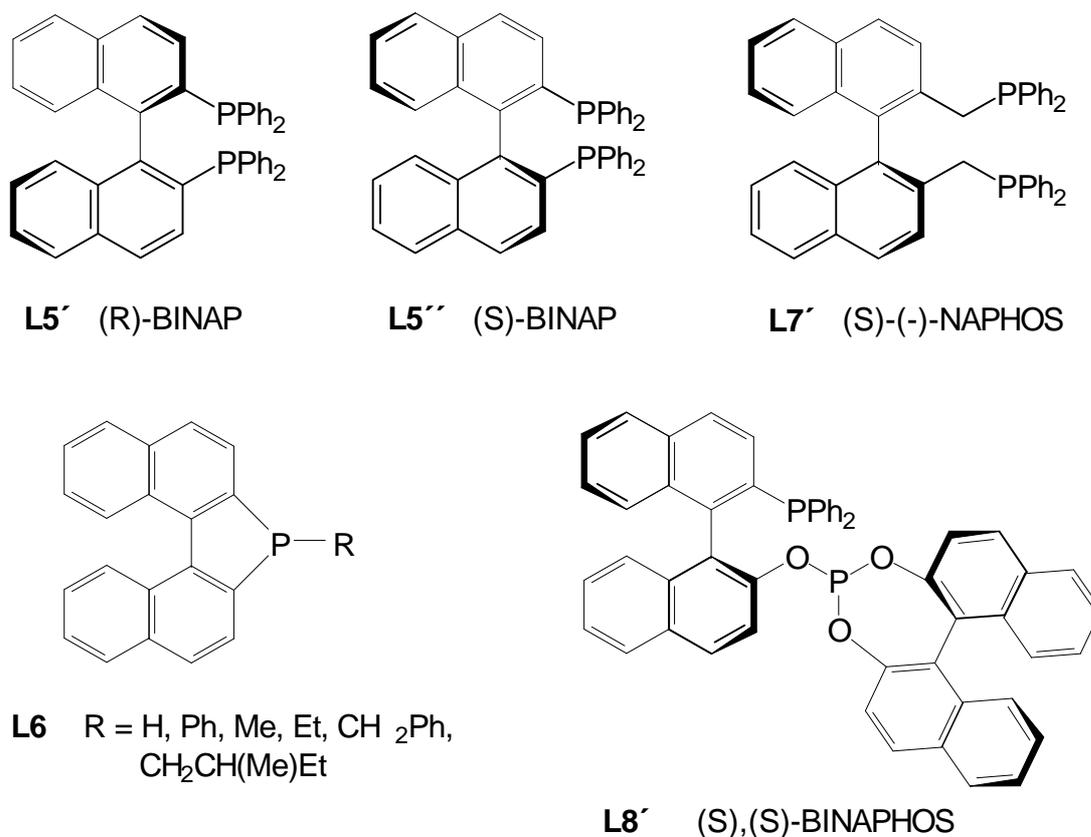


Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt nach 14h Reaktionszeit bei 60°C drei Signale unterschiedlicher Intensität zwischen -3 und -9 ppm, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Auch durch Einsatz eines Überschusses an Diphenylphosphan und die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C konnte keine vollständige Umsetzung im Sinne der Bildung von **27** erreicht werden.

3. Synthese von primären, sekundären und tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)- und 1,1'-Biphenyl-2,2'-bis(methylen)rückgrat

Axialchirale Phosphanliganden mit 1,1'-Binaphthyl- (Abb. 13) oder 1,1'-Biphenylrückgrat spielen als chirale Auxilliare in der asymmetrischen Synthese eine bedeutsame Rolle^[25a, 25b].

Abb. 13 Beispiele für axialchirale Phosphanliganden mit 1,1'-Binaphthylrückgrat



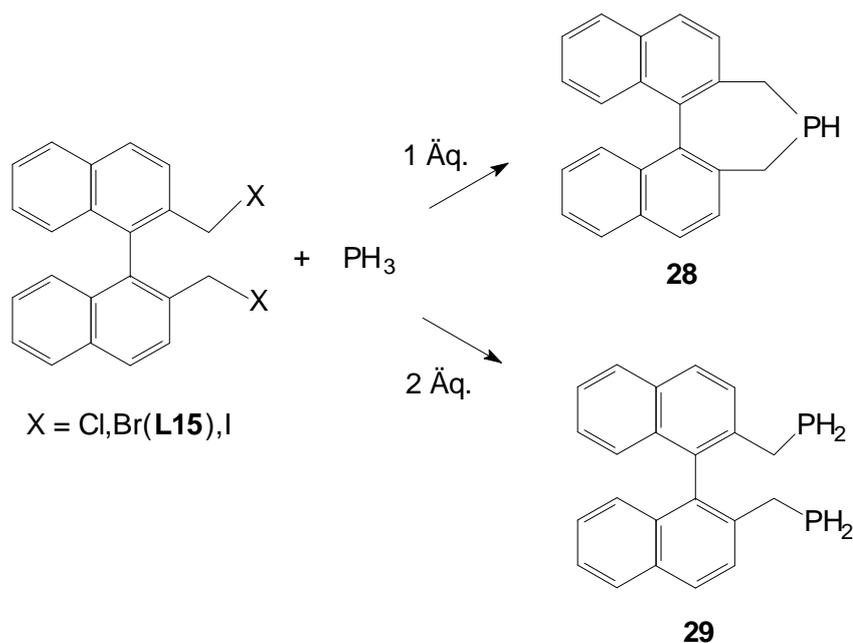
Ru(II), Pt(II) und Rh(I) - Komplexe der optisch reinen Phosphanliganden z.B. **L5'**, **L5''** und **L7'** werden als Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen^[26, 27] eingesetzt. Diese

Reaktionen verlaufen mit hoher Enantioselektivität. Mit Ausnahme von **L6** (R=H)^[19] wurden in der Literatur bislang nur tertiäre Phosphane mit 1,1'-Binaphthylrückgrat beschrieben. PH - funktionelle Derivate der Phosphane **L5-L8** sind von speziellem Interesse, da diese als Ausgangsverbindungen für die maßgeschneiderte Synthese von neuen tertiären Phosphanen eingesetzt werden können.

3.1 Synthese von primären, sekundären und tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)rückgrat

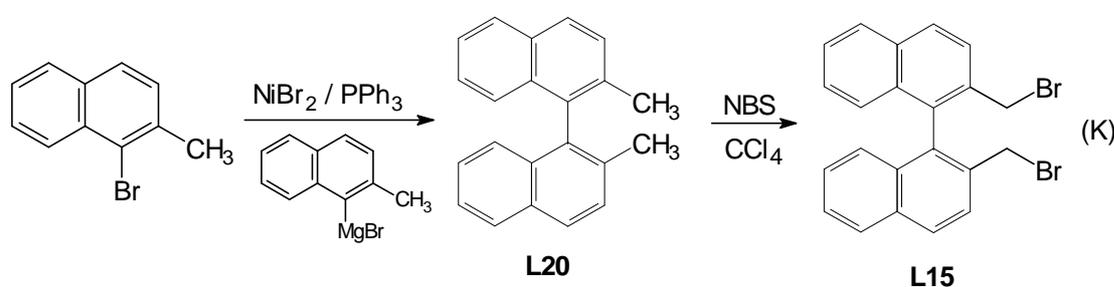
Die PH-funktionellen Phosphane **28** und **29** sollten durch Umsetzung von 2,2'-Bis(halogenmethyl)-1,1'-binaphthyl-Verbindungen mit PH_3 zugänglich sein (Reaktionsschema 3).

Reaktionsschema 3 Mögliche Reaktionen von 2,2'-Bis(halogenmethyl)-1,1'-binaphthyl-Verbindungen mit PH_3



Als Ausgangsverbindung für diese Synthesen wurde zunächst 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (**L15**) gewählt. **L15** ist durch Nickel-katalysierte Aryl-Aryl - Kupplung von 1-Brom-2-methylnaphthalin mit dem davon abgeleiteten Grignard-Reagenz und anschließende Seitenkettenbromierung des dabei gebildeten 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyls (**L20**) gut zugänglich ^[70a, 70b] (Gl.(K)).

Der Einsatz des superbasischen Mediums DMSO / KOH sollte auch hier zur erfolgreichen Synthese der Phosphane **28** und **29** führen.



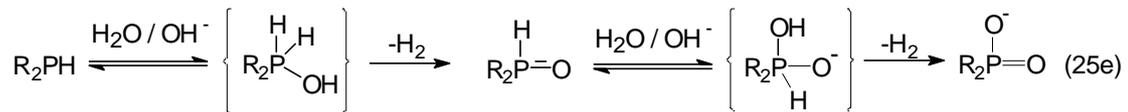
3.1.1 Reaktion von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **L15** mit PH_3 im superbasischen Medium DMSO / KOH

Führt man die Umsetzung von **L15** im superbasischen Medium DMSO / KOH_{fest} analog zu den in Kap.2 beschriebenen Reaktionen durch, so erhält man ein Gemisch aus **28** und **29b** (Gl.(25a-d)).

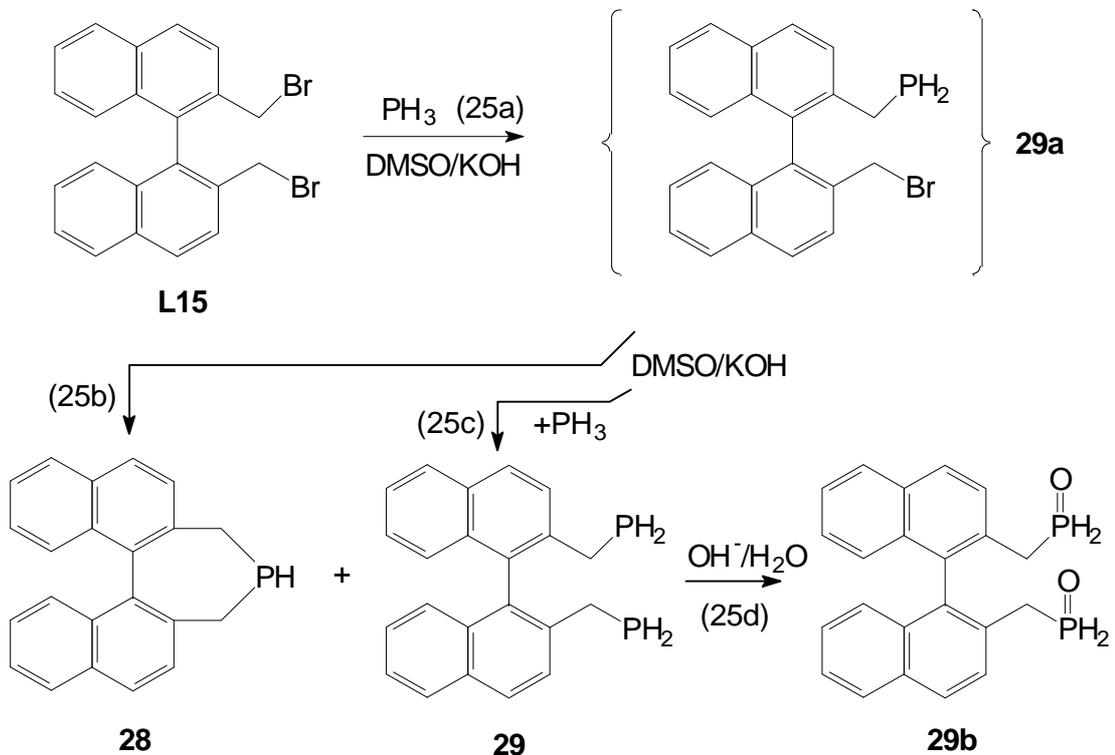
Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt für **28** ein Dublett bei $\delta\text{P} = -30.5$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 192.0$ Hz und ein Triplett bei $\delta\text{P} = 2.3$ ppm mit einer $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung von 472.4 Hz, das wohl dem diprimären Phosphanoxid **29b** zuzuordnen ist (Vgl.: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{H}_2$ $\delta\text{P} = 11.4$ ppm $^1\text{J}(\text{PH}) = 502$ Hz)^[65b].

Die Bildung des diprimären Phosphanoxids im superbasischen Medium durch $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ lässt sich nach einem von Campbell und Stevens^[65a] vorgeschlagenen Schema plausibel machen, wonach sekundäre

Phosphane durch $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ schrittweise über das sekundäre Phosphanoxid unter Wasserstoffentwicklung zur Phosphinsäure oxidiert werden (Gl.(25e)).



Analog zur Oxidation sekundärer Phosphane ist eine Oxidation primärer Phosphane durch $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ nach dem gleichen Schema vorstellbar; eine weitere Oxidation des im zweiten Schritt (Gl.(25d)) gebildeten diprimären Phosphanoxids durch $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ findet unter den Bedingungen der Synthesen (Gl.(25a-25d)) offensichtlich nicht statt.



Setzt man statt KOH-Pulver konzentrierte wässrige KOH-Lösung ein und arbeitet im Zweiphasensystem DMSO-wässrige KOH / Toluol, so kann die Bildung des diprimären Phosphanoxids **29b** (Gl.(25d)) unterdrückt wer-

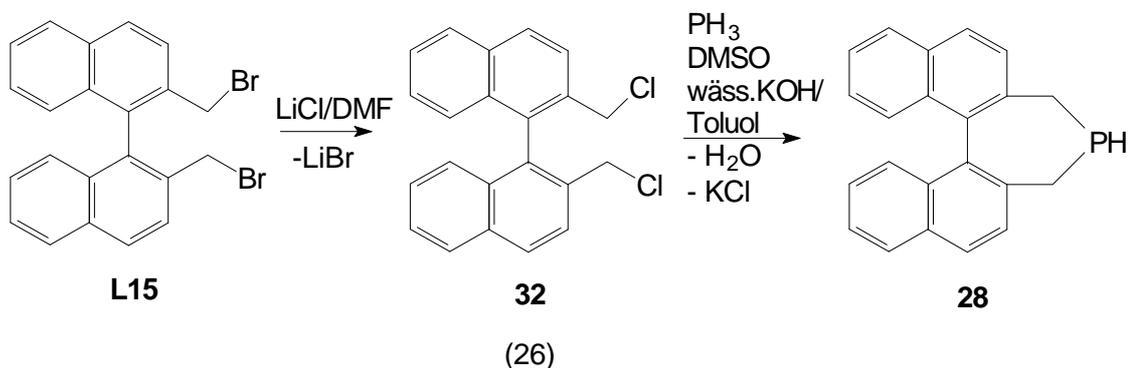
den. Es bildet sich ein Gemisch aus **28** ($\delta P = -30.5$ ppm) und **29** ($\delta P = -128$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 195.3$ Hz) im Verhältnis 70 : 30. Durch die Verwendung des Lösungsmittels Toluol werden die gebildeten Produkte aus der DMSO-wäß.KOH Phase entfernt wodurch die Oxidation verhindert wird. Das bei der Alkylierung von PH_3 im ersten Schritt intermediär gebildete primäre Phosphan **29a** (Gl.(25a)) kann in zwei verschiedenen Reaktionskanälen weiterreagieren. Die Deprotonierung von **29a** führt zum Ringschluß (Gl.(25b)), es bildet sich das sekundäre Phosphan **28**. Diese Reaktion steht in Konkurrenz zu einem weiteren Angriff eines PH_2^- Anions an der CH_2Br -Gruppe, der zu dem diprimären Phosphan **29** führt (Gl.(25c)). Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen verläuft die Ringschlußreaktion offensichtlich schneller als der Angriff eines PH_2^- Anions.

3.1.2 Reaktion von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl mit PH_3

Ringschlußreaktion zu **28** und die Bildung des diprimären Phosphans **29** sollten sich durch den Einsatz von 2,2'-Bis(halogenmethyl)-1,1'-binaphthylverbindungen steuern lassen. Der zur Bildung von **28** führende intramolekulare Ringschluß im Zwischenprodukt **29a** sollte als monomolekulare Reaktion (Gl.(25b)) bei geringer Reaktivität der C-X – Bindung im Vergleich zur bimolekularen Bildung des diprimären Phosphans **29** (Gl.(25c)) begünstigt werden.

Die Reaktivität von Alkylhalogeniden gegenüber Nucleophilen steigt von der Chlor- über die Brom- bis zur Iod-Alkylverbindung an^[71]. Die Reaktion von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl (**32**) mit PH_3 sollte deshalb bevorzugt das sekundäre Phosphan **28** liefern.

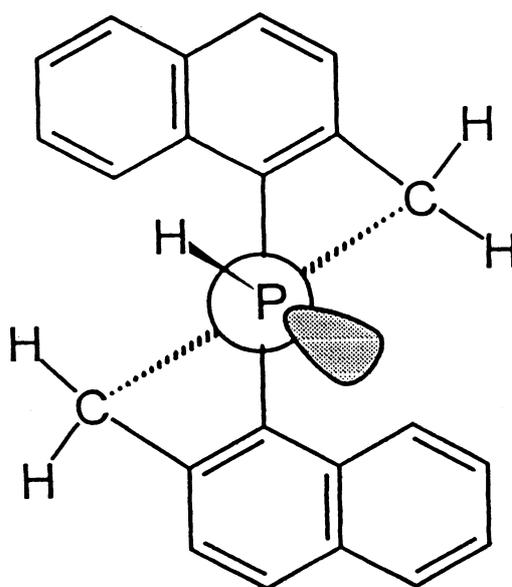
32 wurde bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. Es läßt sich aus dem Dibromid **L15** durch Halogenaustausch mit LiCl in DMF in sehr guten Ausbeuten darstellen (Gl.(26)).



Die Reaktion von **32** mit PH_3 im Zweiphasensystem DMSO-wäss.KOH / Toluol liefert das sekundäre Phosphan **28** in selektiver Weise und in guten Ausbeuten.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = -30.5$ ppm. Im ^1H gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein Dublett mit einer $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 192.0 Hz auf. Diese Werte liegen in dem für sekundäre Phosphane typischen Bereich ^[72].

Abb. 14 Konformation von **28**, von oben

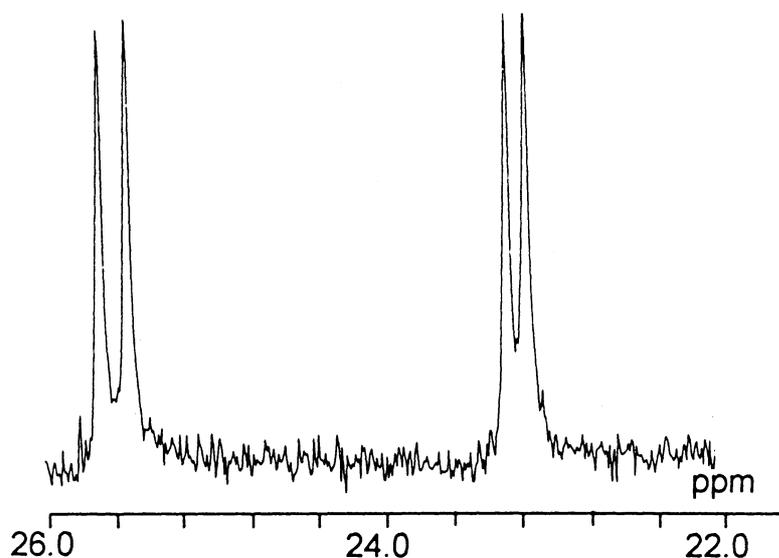


Bei Bildung von **28** aus **32** geht die C_2 -Symmetrie des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrats verloren. Die daraus resultierende Inäqui-

valenz der beiden Naphthyl-Systeme (Abb.14) führt zu einer Verdopplung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für die quarternären und Wasserstoff tragenden C-Atome des aromatischen Systems. In Übereinstimmung hiermit zeigen die diastereotopen CH_2 -Gruppen zwei Dubletts ($\delta\text{C} = 25.5, 23.1$ ppm; $^1\text{J}(\text{PC}) = 17.3, 12.2$ Hz) (Abb.15).

Die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen repräsentieren den AB und CD Teil eines ABCDMX Spektrums ($\text{A,B} = ^1\text{H}(\text{CH}_2)_a$, $\text{C,D} = ^1\text{H}(\text{CH}_2)_b$, $\text{M} = ^1\text{H}$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$) und zeigen ein kompliziertes Linienmuster im ^1H -NMR-Spektrum. Ein ähnliches Ergebnis erhielt Gladiali et al. für das Ph-Derivat von **28** [23].

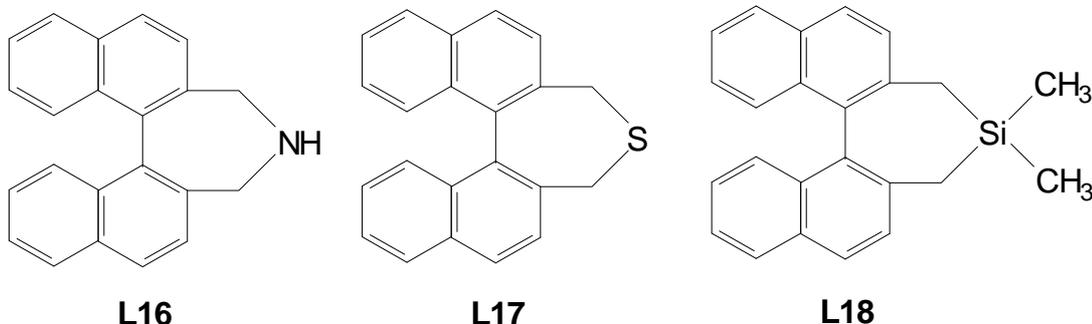
Abb. 15 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR - Spektrum von **28** (CH_2 – Gruppen)



Im Fall des Stickstoff- (**L16**)^[73] und des Schwefel Analogons (**L17**)^[74] von **28** und **L18**^[75a, 75b] beobachtet man im Unterschied zu **28** im ^1H -NMR-Spektrum nur das Linienmuster eines AB-Spinsystems.

Das sekundäre Phosphan **28** ist also im Gegensatz zu seinem Stickstoff-Analogon, für welches eine rasche Inversion der Konfiguration am Heteroatom angenommen wird, in bezug auf die NMR-Zeit-Skala konfigura-

tionsstabil. Auch eine Konfigurationsänderung an der zentralen C-C-Bindung kann ausgeschlossen werden.



Im Fall des Ph-Derivats von **28** gelang die Isolierung der beiden enantiomeren Atropisomere. Die strukturverwandten Dinaphtho-[2,1-*b*;1'2'-*d*]phosphole (**L6**) sind jedoch nicht konfigurationsstabil^[19, 20]. Die Energiebarriere für die Umwandlung der atropisomeren Konformere beträgt 55-60 kJ/mol.

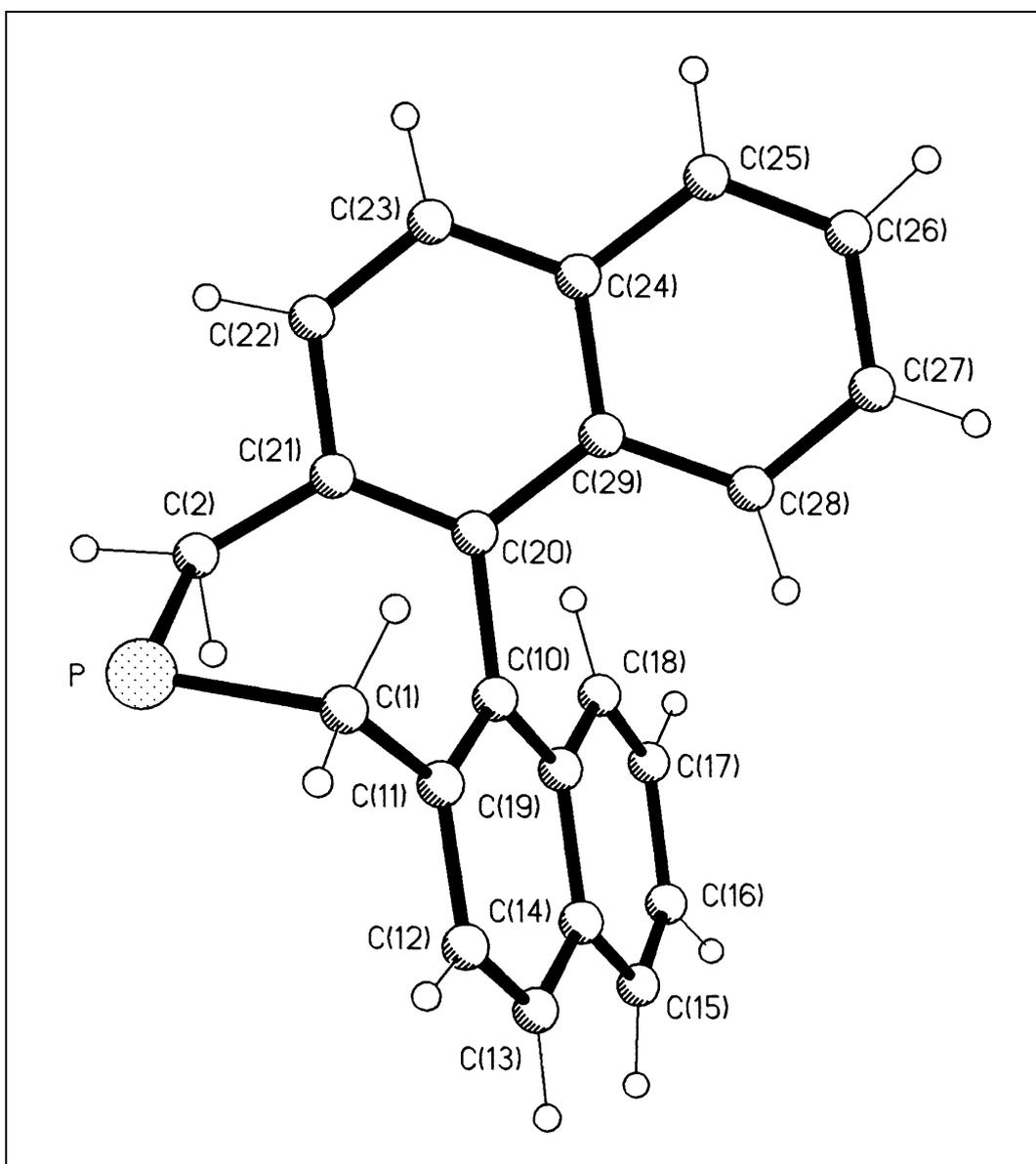
3.1.3 Kristallstruktur von **28**

Durch Umkristallisation von **28** aus Toluol wurden für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle der Zusammensetzung $\mathbf{28} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ erhalten. $\mathbf{28} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten von $\mathbf{28} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in der Elementarzelle. Die Röntgenstruktur (Abb.16, Tab. 10-12) zeigt die cisoide Anordnung um die C(10)-C(20) Bindung; der Dihedralwinkel beträgt $67.6(5)^\circ$. Für die Torsionswinkel P-C(1)-C(11)-C(10) und P-C(2)-C(21)-C(20) erhält man Werte von $77.5(5)$ und $73.7(5)^\circ$, die darauf hinweisen, daß das P-C-C-C-Skelett gauche-Formation einnimmt^[76a, 76b]. Ähnliche strukturelle Eigenschaften wurden für das Schwefelanalogon **L17**^[77] von **28** und S-(+)-2,2'-(2,2-Dimethyl-2-silapropen-1,3-diyl)-1,1'-binaphthyl **L18**^[75a, 75b] ermittelt.

Die Phosphor-Kohlenstoff Abstände (P-C(1) = 1.860(6), P-C(2) = 1.862(6) Å) liegen im typischen Bereich für P-C(alkyl) Bindungslängen^[78]. Die C-C-

P-Winkel des Dihydrophosphepinrings (C(11)-C(1)-P = 109.9(3), C(21)-C(2)-P = 114.5(3)°) unterscheiden sich geringfügig. Der dem Binaphthylrückgrat gegenüberliegende C(1)-P-C(2) Bindungswinkel am Phosphoratom beträgt 99.5(2)° und entspricht dem Wert, der für den Bindungswinkel am Schwefel-Atom in **L17** ermittelt wurde (C-S-C = 99.5(1)°^[77]).

Abb.16 Kristallstruktur von **28**



Die übrigen Werte der Bindungswinkel im Dihydrophosphepinring sind erwartungsgemäß größer als der Tetraederwinkel. Die größte

Abweichung zeigt der Winkel P-(C2)-C(21) mit 114.5(3)°. Die Werte der Bindungswinkel in den aromatischen Systemen zeigen keine Auffälligkeiten und liegen in dem für aromatische Systeme typischen Bereich. Die zentrale Bindungslänge des 1,1'-Binaphthylrückgrats C(10)-C(20) (1.498(6)Å) unterscheidet sich nur wenig von der des Schwefelanalogs **L17** (C(4)-C(5) = 1.491(3)Å).

Tabelle 10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **28** $0.5C_7H_8$

Bindungslängen

P-C(1)	1.860(6)	C(20)-C(21)	1.368(6)
C(1)-C(11)	1.498(7)	C(21)-C(22)	1.423(7)
C(10)-C(11)	1.390(6)	P-C(2)	1.862(6)
C(11)-C(12)	1.406(7)	C(2)-C(21)	1.510(7)
C(10)-C(20)	1.498(6)		

Bindungswinkel

C(1)-P-C(2)	99.5(2)	C(11)-C(1)-P	109.9(3)
C(11)-C(10)-C(20)	118.5(4)	C(21)-C(2)-P	114.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(4)	C(10)-C(11)-C(1)	120.2(4)
C(21)-C(20)-C(10)	119.4(4)	C(20)-C(21)-C(2)	120.3(4)
C(20)-C(21)-C(22)	119.9(5)		

Tabelle 11 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter ($\text{Å} \times 10^4$)

	x	y	z	U (eq)
P	124(2)	572(1)	445(2)	73(1)
C(1)	246(6)	6422(2)	1014(6)	57(1)
C(2)	-250(6)	5451(2)	2497(7)	61(1)
C(10)	-1136(4)	6460(2)	3375(6)	42(1)
C(11)	-1023(5)	6584(2)	1693(6)	45(1)

C(12)	-2138(5)	6843(2)	618(6)	53(1)
C(13)	-3340(5)	6960(2)	1157(6)	55(1)
C(14)	-3536(5)	6813(2)	2818(6)	49(1)
C(15)	-4821(5)	6899(2)	3380(7)	61(1)
C(16)	-4996(6)	6731(2)	4957(8)	68(2)
C(17)	-3903(6)	6478(2)	6069(7)	62(1)
C(18)	-2644(5)	6398(2)	5595(6)	53(1)
C(19)	-2417(4)	6561(2)	3950(5)	43(1)
C(20)	87(4)	6205(2)	4525(6)	43(1)
C(21)	507(5)	5722(2)	4109(6)	48(1)
C(22)	1695(6)	5484(2)	5163(7)	60(1)
C(23)	2438(5)	5736(2)	6562(7)	60(1)
C(24)	2083(5)	6237(2)	6988(6)	49(1)
C(25)	2900(5)	6523(2)	8386(6)	56(1)
C(26)	2580(5)	7014(2)	8722(6)	59(1)
C(27)	1401(6)	7260(2)	7704(6)	55(1)
C(28)	579(5)	6998(2)	6380(6)	47(1)
C(29)	888(4)	6483(2)	5968(5)	40(1)
C(9)	4711(16)	5477(6)	12634(14)	96(2)
C(3)	5339(12)	4703(4)	8002(9)	96(2)
C(4)	4363(11)	4504(3)	8901(13)	96(2)
C(5)	4145(10)	4748(4)	10398(12)	96(2)
C(6)	4903(12)	5191(4)	10994(10)	96(2)
C(7)	5878(10)	5391(3)	10095(13)	96(2)
C(8)	6096(10)	5147(4)	8599(12)	96(2)

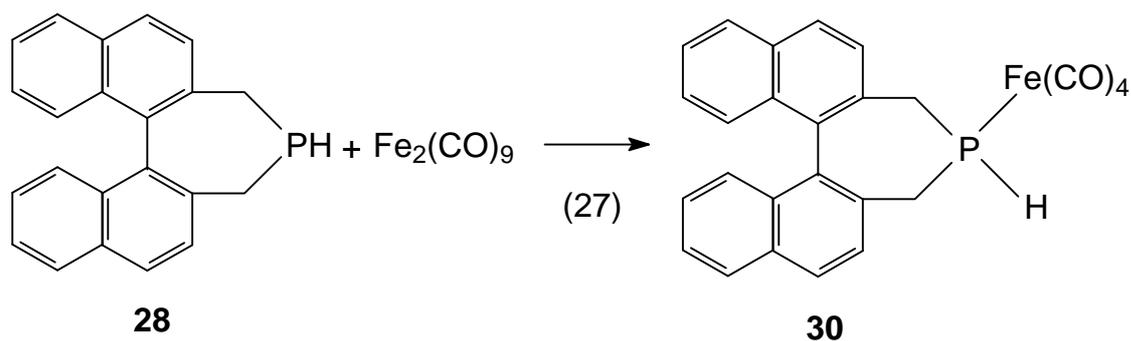
Tabelle 12 Kristallographische Daten von **28**·0.5C₇H₈

Formel	C _{25.5} H ₂₁ P
Kristallgröße [mm]	0.72 x 0.45 x 0.53
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c

Zelldimensionen [Å]	a = 9.723(2) b = 25.746(5) c = 7.892(2)
Volumen [Å ³]	1937(7)
Z	4
Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1.229
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.148
F(000)	756
Diffraktometer	Siemens R3m/V
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Temperatur [K]	293(2)
Monochromator	Graphit
2 θ Bereich	1.58 - 22.50 °
Scan-Methode	ω
Scan-Geschwindigkeit [°/min]	2.50 - 15.00
Scan-Breite (ω) [°]	1.20
Gemessene Reflexe	2741
Unabhängige Reflexe	2527
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Parameterzahl	586
$\Delta\rho$ [e/Å ³]	0.650 bis -0.392
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1951
R indices (alle Daten)	R1 = 0.1016, wR2 = 0.2246

3.1.4 Reaktion von **28** mit Eisencarbonyl (Fe₂CO₉)

Das sekundäre Phosphan **28** zeigt typische Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetallen. Dies wird durch die Bildung des Fe(CO)₄-Komplexes **30** (Gl.(27)) belegt.



Verglichen mit dem δP -Wert von **28** ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta P = 53.2$ ppm) um ca. 80 ppm zu tieferem Feld verschoben.

In Analogie zu **28** sind die beiden CH_2 -Gruppen von **30** inäquivalent und zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta C = 29.22$ ppm ($^1J(\text{PC}) = 28.6$ Hz) und $\delta C = 32.35$ ppm ($^1J(\text{PC}) = 27.5$ Hz).

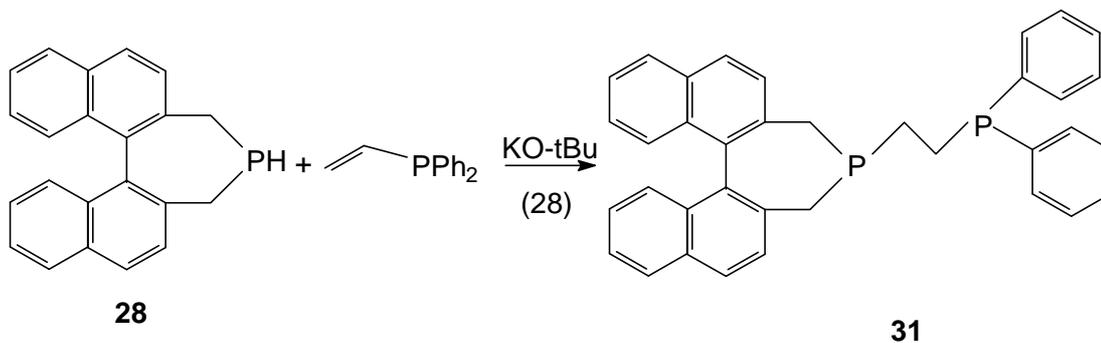
Das ^1H -NMR-Spektrum von **30** zeigt für die beiden chemisch verschiedenen CH_2 -Gruppen ein komplexes Linienmuster (AB und CD Teil eines ABCDXY-Spinsystems) im Bereich von $\delta H = 2.8 - 3.6$ ppm. Für die PH-Einheit findet man ein Dublett bei $\delta H = 5.70$ ppm ($^1J(\text{PH}) = 349$ Hz), das durch die Kopplung zu den H-Atomen der CH_2 -Gruppen eine zusätzliche Feinaufspaltung aufweist.

Der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex **30** zeigt im IR-Spektrum vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2051, 2012, 1977 und 1940 cm^{-1} (CH_2Cl_2), die auf eine äquatoriale Stellung des sperrigen Liganden **28** in der trigonal bipyramidalen Struktur hinweisen^[79,80].

3.1.5 Addition von Vinyldiphenylphosphan an **28**

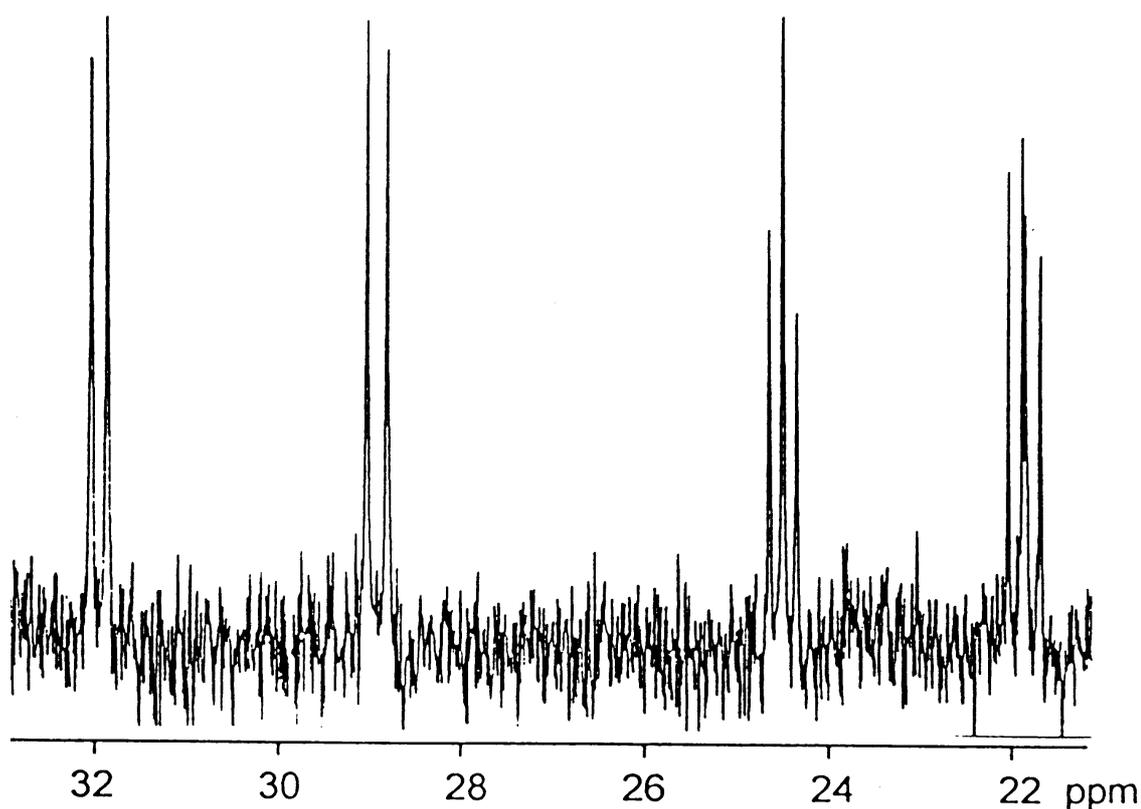
Die Reaktivität der P-H-Gruppierung in **28** ermöglicht eine vielfältige Derivatisierung des sekundären Phosphans **28**. Es ist somit ein nützliches Synthon zur Darstellung von axialchiralen tertiären Phosphanen mit 1,1'-Binaphthyl-Gruppierung.

Die Addition von Vinyldiphenylphosphan^[81a, 81b] an **28** (Gl.(28)) liefert das ditertiäre Phosphan **31** in guten Ausbeuten. Als Katalysator wurde Kalium-*tert.*-butylat eingesetzt.



Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **31** zeigt das erwartete 4-Linienmuster eines AB-Spektrums ($\delta P(A) = -11.7$, $\delta P(B) = 9.8$ ppm; $^3J(P(A)P(B)) = 30.0$ Hz)^[82a, 82b].

Abb.17 ¹³C{¹H} – NMR - Spektrum von **31** (CH₂- Gruppen)

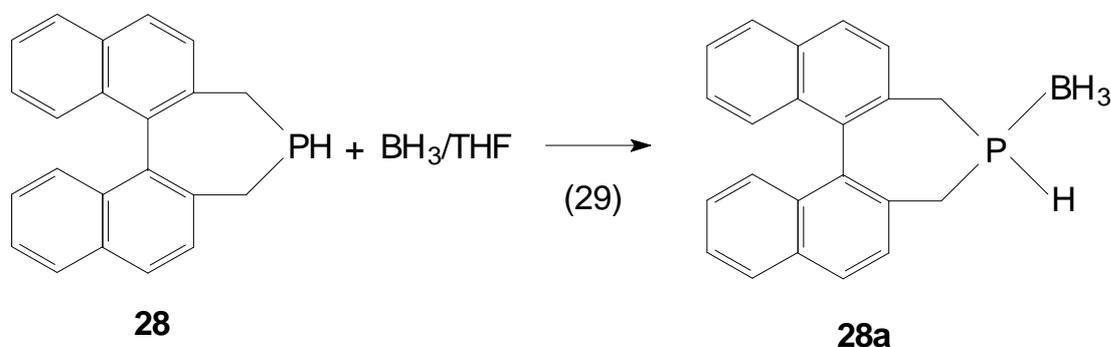


Für die C₂H₄-Brücke werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei Signalgruppen beobachtet ($\delta_C = 24.54$ ppm (30.5 Hz), 21.86 ppm (15.3, 19.8 Hz)), die als Triplett oder Dubletts von Dubletts höherer Ordnung erscheinen (Spin-System ABX; A, B = ³¹P, X = ¹³C) (Abb.17). Analog zur Ausgangsverbindung **28** sind auch in **31** die beiden CH₂-Gruppen inäquivalent. Sie zeigen zwei ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen jeweils mit P-C-Kopplungsfeinstruktur.

3.1.6 Darstellung des BH₃-Addukts **28a** durch Umsetzung von **28** mit BH₃/THF

Die Metallierung von **28** mit Methyl-, n-Butyl- oder t-Butyllithium in THF oder DME bei verschiedenen Temperaturen (-70°C - +20°C) gelingt nicht glatt. Sie verläuft unter Bildung von nicht charakterisierbaren Nebenprodukten. Aus diesem Grund war es erforderlich, das tertiäre Phosphan vor der Metallierung zu schützen. Dies gelingt durch Komplexbildung von **28** mit BH₃ (Gl.(29)).

Das sekundäre Phosphan **28** zeigt erwartungsgemäß gegenüber Hauptgruppenverbindungen mit Akzeptorcharakter wie z.B. BH₃ typische Donoreigenschaften.



Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **28a** zeigt ein Singulett bei -19.2 ppm und ist im Vergleich zu dem von **28** um ca. 50 ppm tieffeldverschoben.

Die beiden inäquivalenten CH₂-Gruppen zeigen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei Dubletts bei δC = 26.79 ppm (¹J(PC) = 32.5 Hz) und δC = 25.06 ppm (¹J(PC) = 34.3 Hz).

Durch die Inäquivalenz der CH₂-Gruppen erscheinen die ¹H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum als komplexes Linienmuster (AB und CD Teil eines ABCDXY-Spinsystems) im Bereich von 2.4 - 2.5 ppm. Die P-H-Gruppierung zeigt ein Dublett bei δH = 4.70 ppm (¹J(PH) = 350 Hz). Analog zu **30** weisen die Dublett-Signale durch Kopplung zu den H-Atomen der CH₂-Gruppen eine zusätzliche Feinstruktur auf.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein breites Singulett bei δB = -39.3 ppm.

Die Metallierung von **28a** mit n-BuLi verläuft im Gegensatz zu der Metallierung von **28** selektiv (Gl.(30a)). Das BH₃-geschützte Lithiumphosphid **28b** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein breites Singulett bei δP = -39.2 ppm. **28b** erwies sich als ein nützliches Synthone für die Synthese ein- und zweizähliger Phosphane mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrat wie im folgenden gezeigt wird.

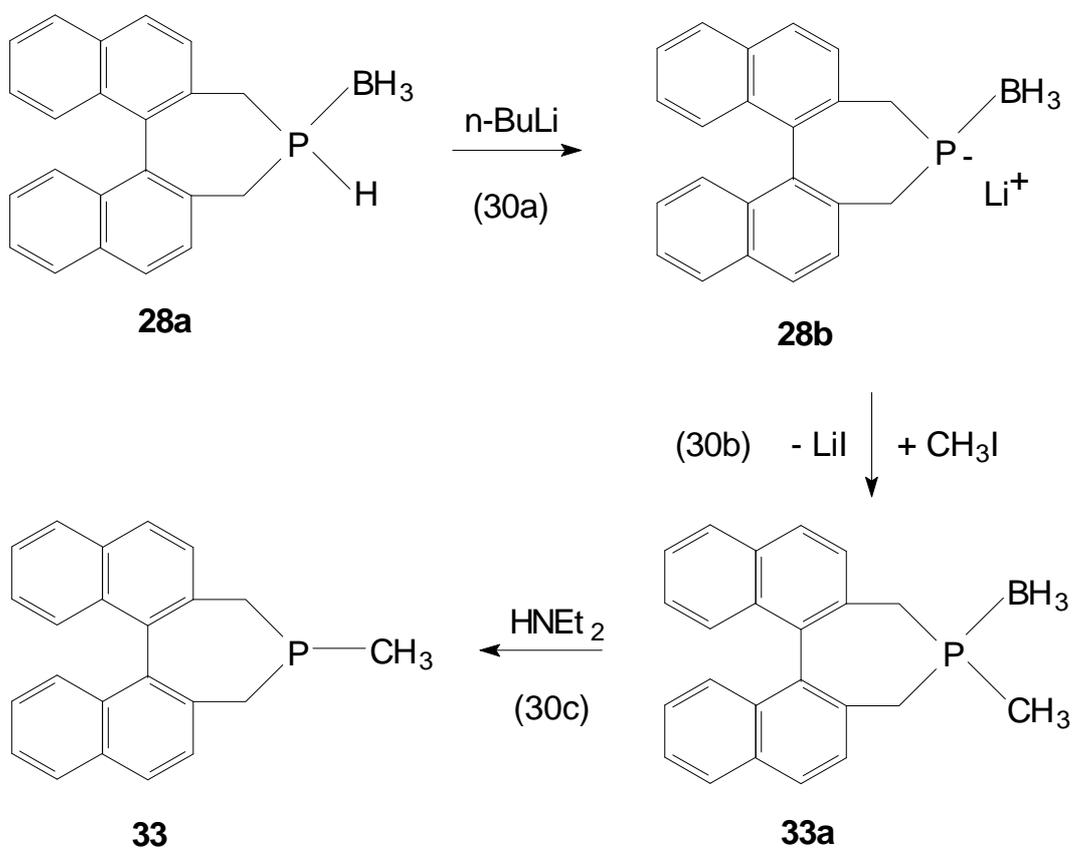
3.1.7 Alkylierung von **28b** mit Methyljodid

Die Reaktion von **28b** mit Methyljodid liefert das Boranaddukt **33a** in guten Ausbeuten (Gl.(30b)). Durch Abspaltung der BH₃ Schutzgruppe mit Diethylamin^[83a, 83b, 84] erhält man auf einfache Weise das Phosphan **33** (Gl.(30c)).

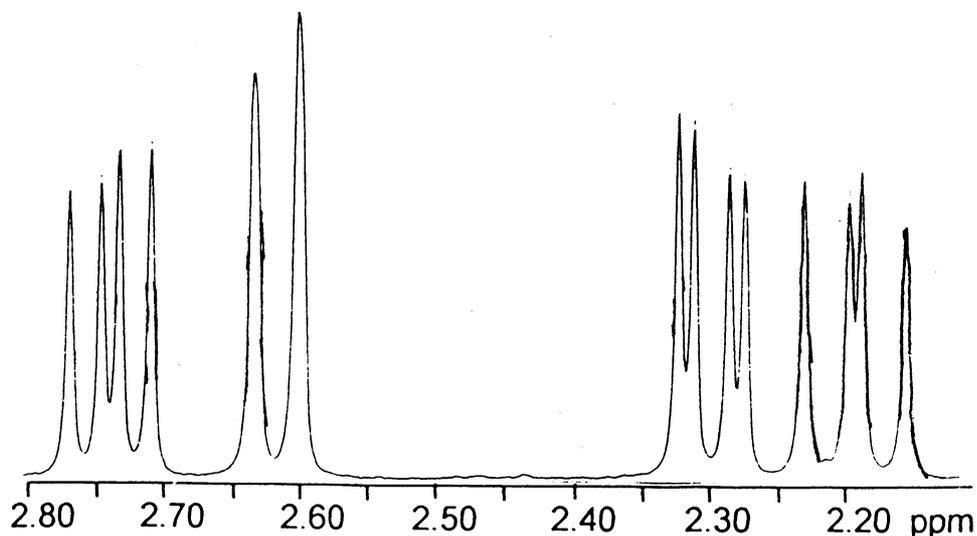
Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **33a** zeigt ein Singulett bei δP = 41.9 ppm. Die Abspaltung der BH₃-Gruppe führt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals um ca. 46 ppm. **33** zeigt ein Singulett bei δP = -5.8 ppm. Dieser Wert steht im Widerspruch zu der von Gladiali et al. angegebenen chemischen Verschiebung für **33**^[23] (δP = 62.8 ppm), die wahrscheinlich

dem Oxid von **33** zuzuordnen ist, da Gladiali bei der säulenchromatographischen Reinigung des sauerstoffempfindlichen Rohprodukts kein Schutzgas einsetzte.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **33** beobachtet man für die C-Atome der Methylen-Gruppen analog zu **28**, **30**, **31** und **28a** zwei Signale mit P-C-Kopplungsfeinstruktur ($^1J(\text{PC}) = 21.4 \text{ Hz}$ bzw. 16.2 Hz).



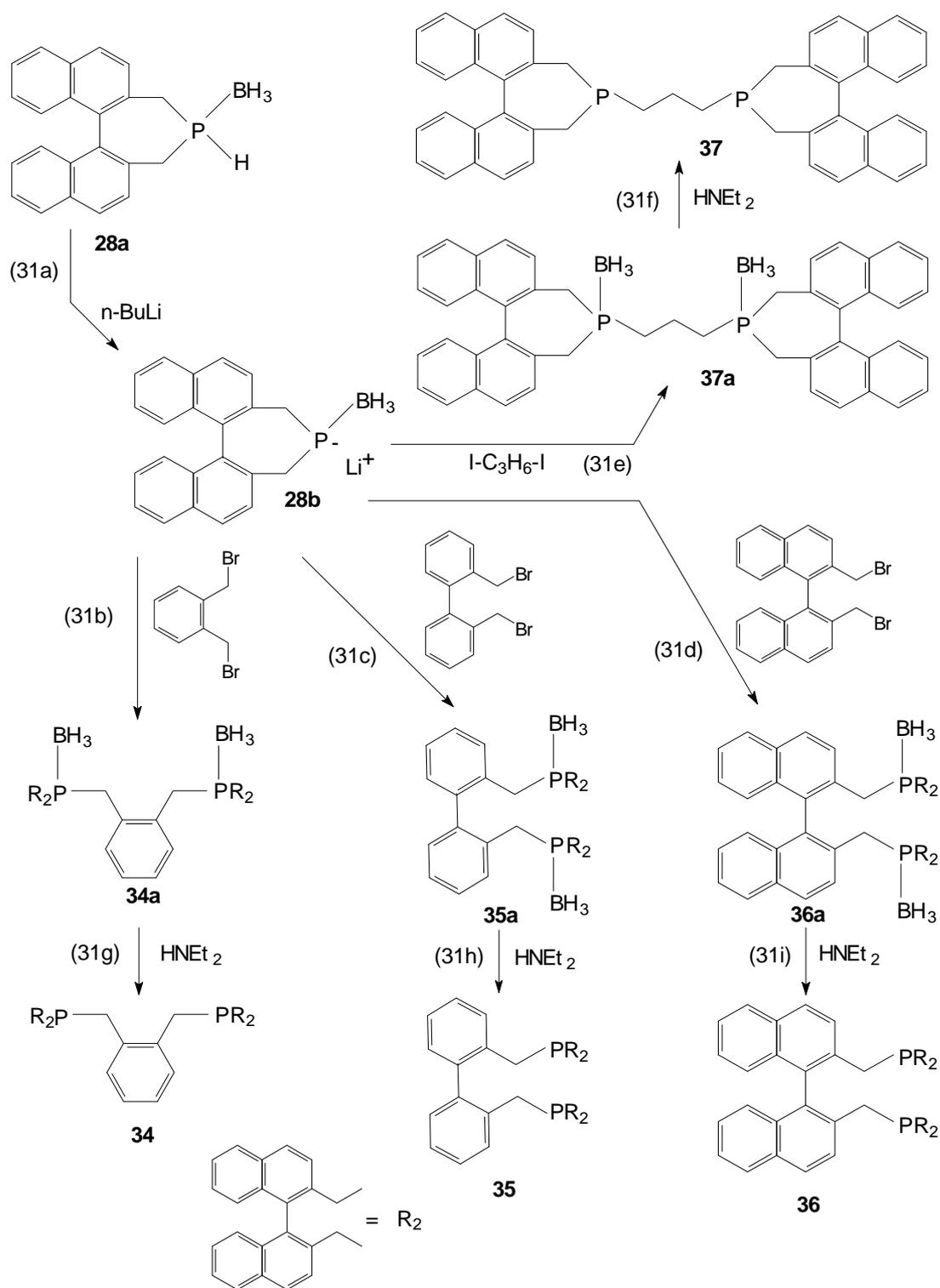
Die Inäquivalenz der beiden CH_2 -Gruppen erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum durch typische Linienmuster von AB-Teilen zweier ABX-Spinsysteme (A,B = H; X = P) (Abb.18).

Abb.18 ^1H – NMR – Spektrum von **33** (CH_2 – Gruppen)

3.1.8 Kopplung von **28b** mit α,ω - Dihalogenverbindungen

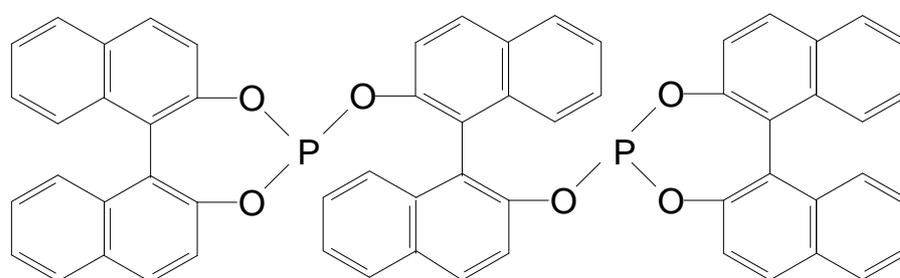
Durch Kopplung von **28b** mit α,ω - Dihalogenverbindungen erhält man die BH_3 -Addukte von zweizähligen Phosphanen, die zwei (**34,37**) oder drei Einheiten (**35,36**) mit axialer Symmetrie enthalten (Gl.(31a-i)). **34a** erhält man durch Reaktion von **28b** mit α -Dibromxylool (Gl.(31b)). **34a** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei breite Signale ($\delta\text{P} = 49.4, 48.2$ ppm), die den beiden Diastereomeren (Mesoform und Racemat) zuzuordnen sind.

Für **37a** beobachtet man nur ein stark verbreitertes Signal bei $\delta\text{P} = 47.8$ ppm. Die Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppen von **34a** und **37a** gelingt mit Diethylamin (Gl.(31g),(31f)) und liefert die zweizähligen Phosphane **34** und **37** mit zwei axialchiralen Einheiten. Diese zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Resonanzen bei $\delta\text{P} = 4.5$ und 4.2 ppm bzw. bei $\delta\text{P} = 7.2$ und 5.5 ppm, die den beiden Diastereomerenpaaren (SS(RR), SR(RS)) zuzuordnen sind.



Durch Umsetzung von **28b** mit axialchiralen α,ω -Dihalogenverbindungen wie 2,2'-Bis-(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl **L15** (Gl.(31d)) oder dem kommerziell erhältlichen 2,2'-Bis-(bromomethyl)-1,1'-biphenyl (Gl.(31c)) erhält man die BH_3 -Addukte **36a** bzw. **35a** mit drei axialchiralen Einheiten. Diese

sollten in Form von drei Diastereomerenpaaren SSS(RRR), SRS(RSR) und SSR(RRS) vorliegen. Berücksichtigt man jedoch die chemische Inäquivalenz des Phosphoratoms im Diastereomerenpaar SSR(RRS), so sollten die Phosphane **36a** und **35a** in ihren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils vier Signale zeigen. Für das zu **36a** strukturell verwandte zyklische Phosphit **L19**^[85] beobachteten Huttner et al. ebenfalls vier Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Zwei der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind durch eine long range P-P-Kopplung ($^7J(\text{PP}) = 17 \text{ Hz}$) aufgespalten.

**L19**

Das Phosphan **35a** zeigt vier sich teilweise überlappende Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta\text{P} = 51.9, 51.2, 49.7 \text{ ppm}$ und eine Schulter bei ca. 51.6 ppm), die den drei Diastereomerenpaaren SSS(RRR), SRS(RSR) und SSR(RRS) zugeordnet werden. Nach Abspaltung der BH_3 -Gruppen erhält man das freie Phosphan **35** (Gl.(31h)), für das man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier Signale bei $\delta\text{P} = 14.0, 13.7(2.9 \text{ Hz}), 11.6$ und 10.3 ppm (2.9 Hz) beobachtet.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Boran-Addukts **36a** zeigt, analog dem von **35a**, vier Resonanzen ($\delta\text{P} = 50.9, 50.1, 49.7$ und 49.2 ppm), von denen zwei gleiche Intensität aufweisen ($\delta\text{P} = 50.1$ und 49.2 ppm). Die Entfernung der BH_3 -Schutzgruppe mit Diethylamin (Gl.(31i)) liefert das Phosphan **36**. Es liegt in Form von drei Diastereomerenpaaren (SSS(RRR), SRS(RSR) und SSR(RRS)) vor, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier Signale zeigen ($\delta\text{P} = 10.9, 10.0, 8.8$ und 8.7 ppm).

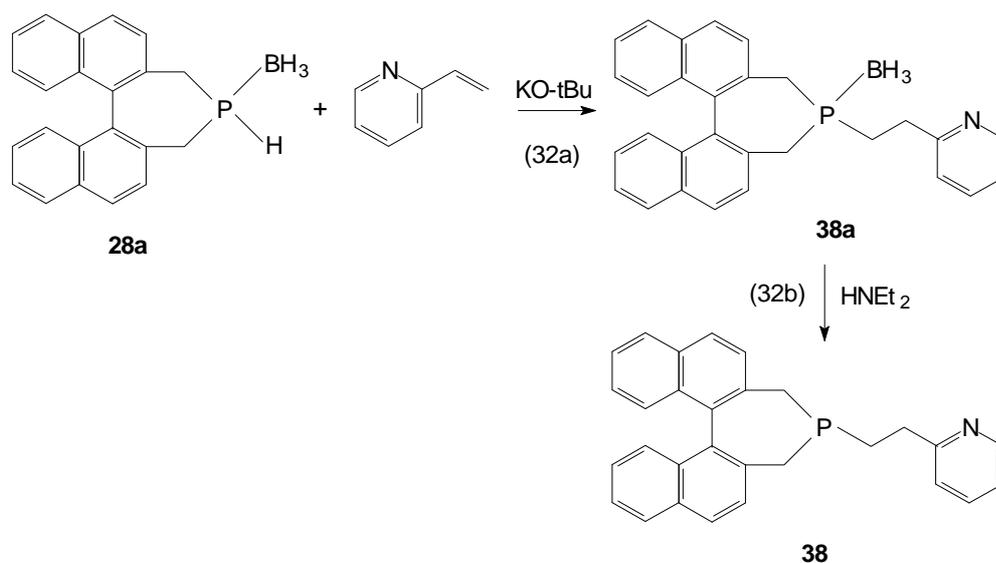
Die nähere Identifizierung der Phosphane **34** - **36** durch Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren gelang nicht, da die Spektren durch die Vielzahl der auftretenden Signale, die alle eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, unübersichtlich werden und eine Zuordnung nicht zulassen. Neben der ^{31}P -NMR-Spektroskopie erweist sich die Massenspektrometrie als geeignete Methode, um zusätzliche Informationen über die Identität der Phosphane **34** - **36** zu erhalten.

In den Massenspektren von **34**, **35** und **36** werden die jeweiligen Moleküllionen M bei $m/e = 726$, 803 bzw. 903 beobachtet. Intensive Signale mit m/e bei 591 , 577 , 446 , 415 (**34**), 522 , 491 , 477 (**35**) und 621 , 592 , 577 (**36**) können den Fragmentionen zugeordnet werden, die sich durch Spaltung der P-CH₂-Brücken und Abspaltung der terminalen 4,5-Dihydro-3H-Dinaphtho-[2,1-c:1',2'-e]-phosphopin-Gruppen bilden. Der Basispeak für **35** läßt sich dem Fragmention $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{-PR}_2 - \text{H}$ ($m/e = 477$) zuordnen und der für **36** dem Fragment PR_2 ($m/e = 311$) (Gl.(31)). Der Basispeak für **34** ($m/e = 265$) ergibt sich nach Eliminierung einer P-CH_n-Einheit ($n = 2,3$) aus einem PR_2 -Fragment.

Die Massenspektren belegen zusammen mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ebenfalls die Identität der dargestellten Phosphane.

3.1.9 Addition von 2-Vinylpyridin an **28a**

Auch durch Addition der P-H – Bindung an C=C - Doppelbindungen kann das Boran-Addukt **32** auf einfache und selektive Weise derivatisiert werden. Die Kalium-*tert*-butylatkatalysierte Umsetzung von **28a** mit 2-Vinylpyridin (Gl.(32a)) führt zu dem Boran-Addukt **38a**, aus dem durch Abspaltung der BH₃-Gruppe mit Diethylamin das Phosphan **38** freigesetzt werden kann (Gl.(32b)). Führt man diese Reaktion mit freiem **28** durch, so bilden sich neben **38** zahlreiche nicht charakterisierbare Nebenprodukte.

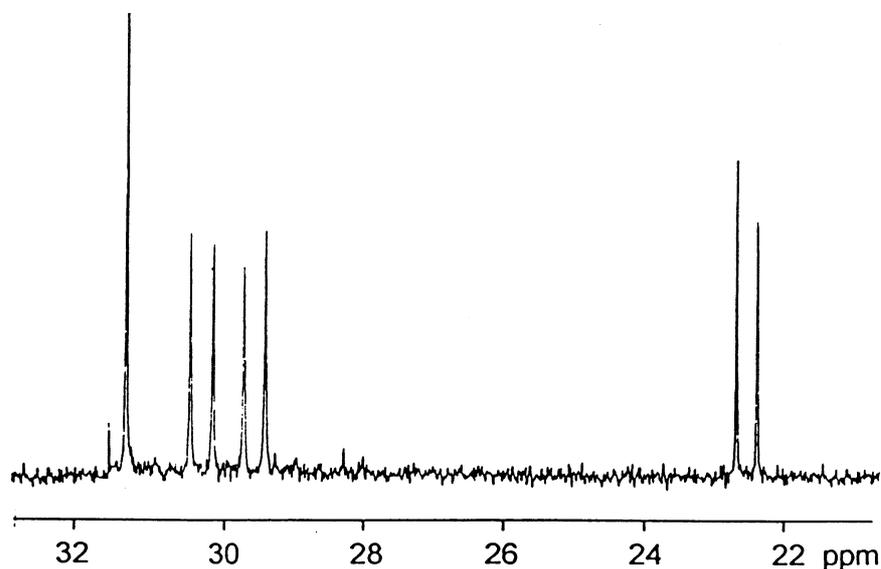


Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **38a** zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = 48.7$ ppm. Die Abspaltung der BH_3 -Gruppe führt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals um ca. 42 ppm ($\delta\text{P} = 6.3$ ppm).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **38a** beobachtet man für die C_2H_4 -Einheit ein Dublett (α -C-Atom) und ein Singulett (β -C-Atom) (Abb.19).

Die beiden CH_2 -Gruppen des Phosphepinrings in **38a** und **38** sind auch hier inäquivalent und zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen jeweils mit P-C-Kopplungsfeinstruktur (Abb.19 für **38a**).

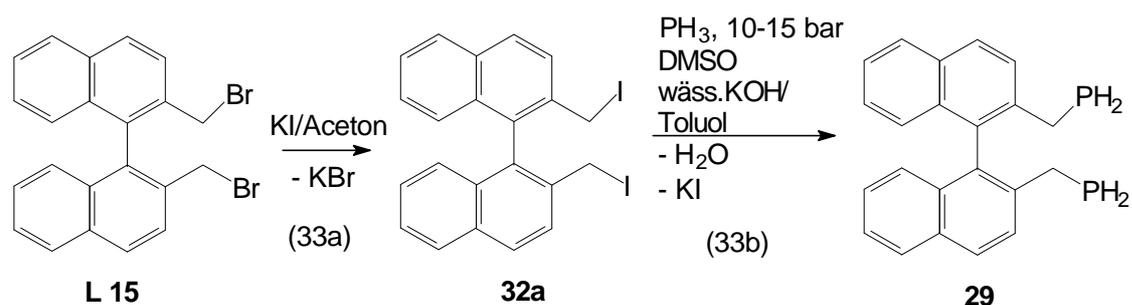
Abb.19 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Spektrum von **38a** (CH_2 – Gruppen)



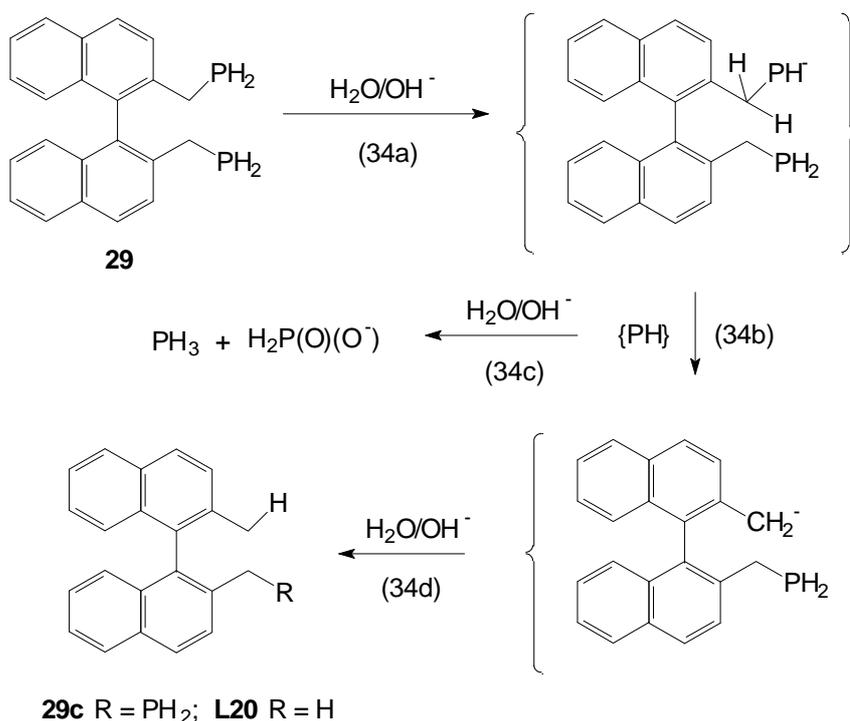
3.1.10 Reaktion von 2,2'-Bis(iodmethyl)-1,1'-binaphthyl mit PH_3

Wie unter 3.1.2 diskutiert, sollten reaktive C-X – Bindungen bei der Umsetzung von 2,2'-Bis(halomethyl)-1,1'-binaphthylen mit PH_3 die Bildung des diprimären Phosphans **29** begünstigen. Die Zyklisierungsreaktion zu **28** tritt in den Hintergrund. Als reaktives 2,2'-Bis(halomethyl)-1,1'-binaphthyl wurde die Iodverbindung **32a** für die Umsetzung mit PH_3 eingesetzt. Die Reaktion von 2,2'-Bis(iodmethyl)-1,1'-binaphthyl (**32a**) mit PH_3 verläuft jedoch nicht einheitlich. Unter den gewählten Bedingungen (0.1 bar PH_3 Überdruck, Toluol-wässr.KOH / DMSO) bildet sich ein Gemisch aus **28** und **29** im Verhältnis von ca. 40 : 60.

Neben der Erhöhung der Reaktivität des Alkylierungsmittels sollte die Bildung des diprimären Phosphans durch eine Erhöhung der PH_2^- - Konzentration positiv beeinflusst werden (Gl.(25)). Aus diesem Grund wurde die Reaktion von **32a** mit PH_3 in einem Autoklaven bei einem PH_3 -Überdruck von 10-15 bar durchgeführt (Gl.(33b)).



Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt ausschließlich ein Triplett bei $\delta\text{P} = -128$ ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 195.3$ Hz), das die Bildung von **29** belegt. Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt jedoch, daß neben **29** das 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl^[86, 70a, 70b] **L20** (Gl.(34)) in erheblicher Menge gebildet wurde.

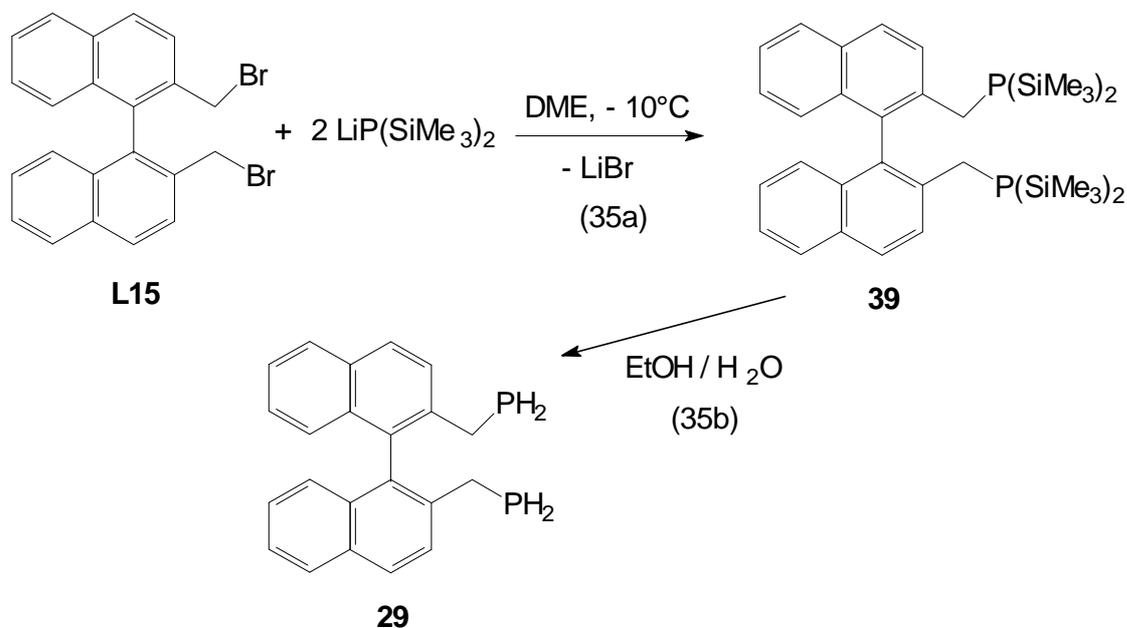


Die Bildung des Methyl- (**29c**) und Dimethylderivats (**L20**) lässt sich durch die basenkatalysierte Zersetzung des diprimären Phosphans **29** mit Eliminierung von Phosphiniden $\{\text{PH}\}^{[87]}$ (Gl.(34a, 34b, 34d)) plausibel machen. $\{\text{PH}\}$ ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und liefert neben PH_3 Hypophosphit (Gl.(34c)).

3.1.11 Darstellung von **29** durch Reaktion von Lithium-bis-(trimethylsilyl)phosphan mit **L15**

Als synthetische Alternative zur Darstellung von **29** durch Umsetzung von **32a** mit PH_3 bot sich die Reaktion von Lithium-bis-(trimethylsilyl)phosphan $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2^{[88]}$ mit **L15** an. Tris-(trimethylsilyl)phosphan lässt sich im Unterschied zu PH_3 stöchiometrisch einsetzen und reagiert mit einem Äquivalent $n\text{-BuLi}$ selektiv zum Lithiumphosphid $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2^{[89, 80]}$, das mit **L15** unter Bildung des Silylphosphans **39** (Gl.(35a)) glatt abreagiert.

Die hydrolytische Spaltung der Si-P-Bindungen in **39** mit einem EtOH / H₂O - Gemisch führt abschließend quantitativ zu dem gewünschten diprimären Phosphan **29** (Gl.(35b)).

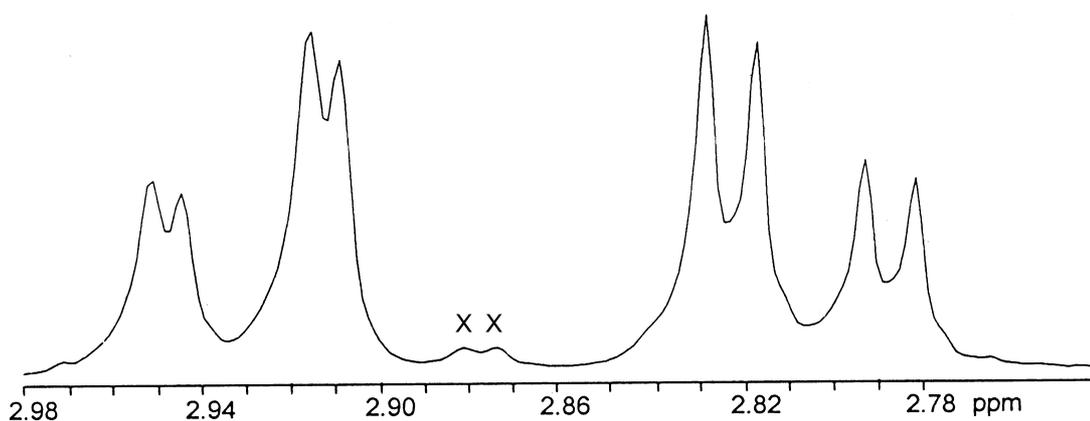


Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **29** (δP = -128.9 ppm) und **39** (δP = -168.7 ppm) zeigen Singulett in dem für primäre- bzw. für Silyl-Phosphane des Typs RP(SiMe₃)₂ typischen Bereich^[72]. Unter Protonenkopplung spaltet das Singulett von **29** zu einem Triplett mit einer Kopplung von ¹J(PH) = 195.3 Hz auf.

Für eine isolierte α,β-substituierte Naphthyl-Einheit erwartet man im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zehn Signale von denen vier Signale den vier quaternären C-Atomen zugeordnet werden können^[72]. Dies trifft für die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Phosphane **29** und **39** zu. Die Durchführung zweier DEPT-Experimente belegt die Existenz von jeweils vier quaternären C-Atomen in **29** und **39**. Im Gegensatz zu **28** beobachtet man für die CH₂-Gruppen des diprimären Phosphans **29** und des Silylphosphans **39** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nur ein Dublett (δC (¹J(PC), Hz) : **29**: 19.15 (11.1), **39**: 19.92 (11.1)). Im Protonen-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum sind diese Resonanzen in Triplett aufgespalten (¹J(CH), **29**: 131.9, **39**:

ca. 130 Hz), die zusätzliche Feinstruktur aufweisen ($^3J(\text{C-C}=\text{C-H})$ und $^2J(\text{C-P-H})$).

Abb.20 ^1H – NMR – Spektrum von **39** (CH_2 – Gruppen)
(X = Verunreinigung)



Während **29** für die CH_2 -Gruppen ein kompliziertes Linienmuster im ^1H -NMR-Spektrum aufweist (AB-Teile von ABMNX-Spektren; A, B = ^1H (CH_2), N, M = ^1H (PH_2), X = ^{31}P) wird für **39** ein wesentlich einfacheres Spektrum beobachtet (AB-Teile von ABX-Spinsystemen) (Abb.20).

3.1.12 Ergebnisse von quantenchemischen- und Kraftfeldberechnungen^[90]

Die computergestützten Untersuchungen^[91] sollten Hinweise liefern, ob die sperrigen Phosphane wie z.B. **36** in der Lage sind, einkernige Übergangsmetallkomplexe zu bilden, die bei katalytischen Reaktionen als Präkatalysatoren von Bedeutung sind. Mehrkernige hochkoordinierende Komplexe, die sich durch Verbrückung von mehreren Metallzentren über zweizählige Phosphane bilden, verfügen im Gegensatz zu einkernigen Komplexen nur über geringe katalytische Aktivität.

Zur computergestützten Untersuchung der Struktur von **36** und der kleineren Bausteine **28** und **29** wurden molekülmechanische Berechnungen (Kraftfeld CFF 91)^[91, 92] eingesetzt.

Die Geometrien der energetisch niedrigsten Konformationen von **28**, die mit der Kraftfeldmethode CFF91^[91, 92] und der semiempirischen Methode PM3^[93] bestimmt wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten der Röntgenstrukturanalyse (Tab. 13). Durch den Verlust der C₂-Symmetrie der 1,1'-Binaphthyl-Einheit nach der Einführung der PH-Gruppierung sind die beiden Methylen-Gruppen inäquivalent. Dies konnte bereits mit Hilfe der ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie belegt werden. Die quantenchemischen Ergebnisse zeigen, daß die CFF91-Kraftfeld-Näherung wohl auch für weitere Untersuchungen eine geeignete Methode ist.

Der Dihedralwinkel C(11)-C(10)-C(20)-C(21) ist ein Maß für den Winkel den die Ebenen der beiden Naphthyl-Gruppen einschließen. Der Phosphorring in **28** schränkt den Torsionswinkel C(11)-C(10)-C(20)-C(21) auf 60° ein (Tab.13).

Tabelle 13 Geometrien der energieärmsten Konformationen von **28**; Vergleich der berechneten Daten (CFF91, PM3) mit experimentellen Ergebnissen. Abstände in Å, Winkel in °.

Methode	Abstände		Winkel			
	C(10)-C(20)	P-C(1), P-C(2)	C(11)-C(10)-C(20)-C(21)	C(1)-P-C(2)	H-P-C(1)-C(11)	H-P-C(2)-C(21)
CFF91	1.51	1.85	60	99	56	-143
PM3	1.48	1.91	64	101	61	-148
X-ray	1.498(6)	1.862(6)	67.6(5)	99.5(2)	-	-

Tabelle 14 Geometrien und relative Energien ΔE für zwei Konformationen von **29**, ermittelt durch Kraft-Feld-Berechnungen (CFF91). Energien in kcal/mol, Abstände in Å, Winkel in °.

ΔE	Abstand	Winkel			
	P-P	C(11)-C(10)- C(20)-C(21)	P-C(1)- C(11)-C(12)	H-P-C(1)-C(11)	
0.0 ^a	6.59	86	-101	75	169
2.5 ^{*b}	3.66	99	72	118	-148

^a Energie Referenz. ^b Chelat-Konformation.

In der energieärmsten Struktur von **29** liegt keine derartige Einschränkung vor; der Torsionswinkel beträgt 86° (Tab.14). Dabei wird die trans-Konformation der Bindungen C(11)-C(10) und C(20)-C(21) als 0°-Referenz für den Dihedralwinkel zugrunde gelegt.

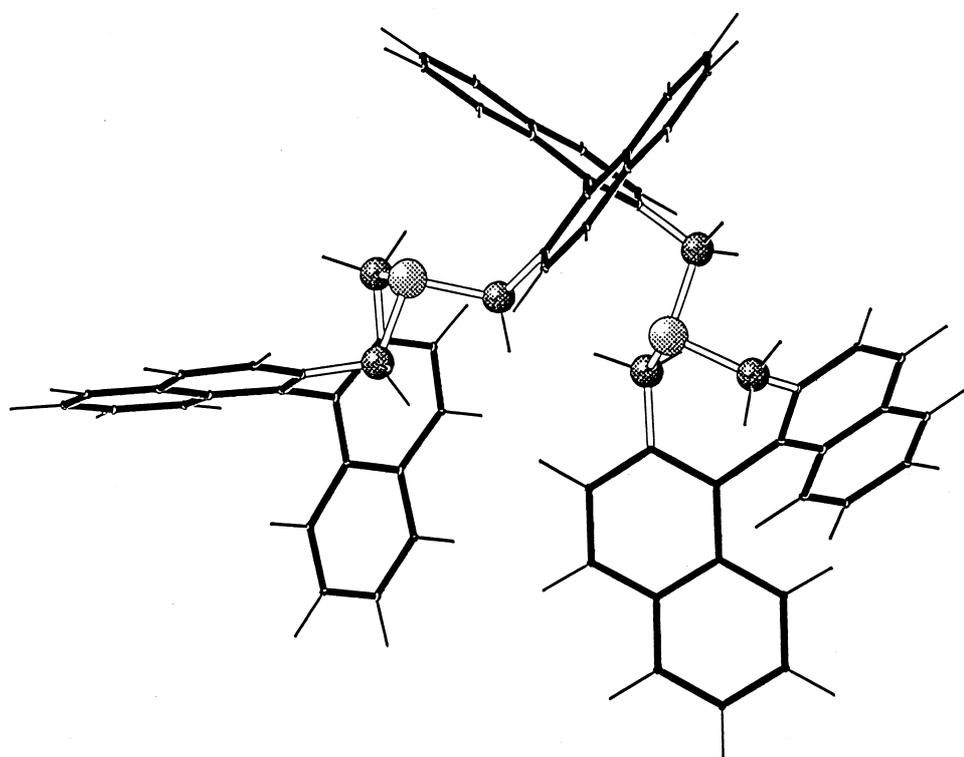
Die Bindungswinkel C(11)-C(1)-P und C(21)-C(2)-P in **29** mit Werten von ca. 110° sind den entsprechenden Winkeln in **28** (109.9(3) und 114.5(3)°) vergleichbar. Auch die Bindungslängen in **28** und **29** stimmen mit Abweichungen unter 0.01 Å gut überein.

Die energiereiche Konformation von **29** ($\Delta E = 2.5$ kcal/mol) ist in der Lage zweizählige Chelat-Übergangsmetallkomplexe ohne signifikante, strukturelle Änderungen zu bilden. Der Begriff 'Chelat' wird hier verwendet, um die Lage der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen zu charakterisieren: Wenn beide freien Elektronenpaare sich gegenüber stehen, wird die Struktur als 'Chelat' bezeichnet und mit einem * versehen (s.Tab.14). Alle anderen Stellungen der freien Elektronenpaare werden als 'Nicht-Chelat' bezeichnet. Der Torsionswinkel C(11)-C(10)-C(20)-C(21) in der Chelat-Struktur ist auf 99° aufgeweitet ist.

Durch die Kraftfeldberechnungen können viele energiearmen Konformationen des Phosphans **36** vorhergesagt werden (mit ΔE -Werten unter 5 kcal/mol). Von über 50 Konformationen mit lokalem Minimum sind einige typische in Tabelle 15 aufgelistet. Für die drei Einheiten mit axialchiraler Symmetrie in **36** erhält man die Diastereomeren SSS(RRR), SSR(RRS)

und RSR(SRS). Die energetisch niedrigste Konformation von **36** erhält man für das Diastereomer SSR. Es handelt sich hierbei um eine 'Nicht-Chelat-Struktur' (Abb.21). Für diese Struktur wird kein einkerniger Übergangsmetallkomplex erwartet.

Abb.21 Energieärmste Konformation (Nicht-Chelat) von **36** (SSR, s.Tab.15).



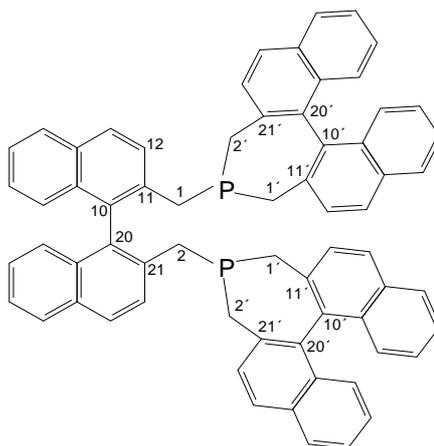
Von energetisch niedrigsten Konformationen der Diastereomeren RSR und SSS gibt es ebenfalls 'Nicht-Chelat'-Konformationen, deren Energien in dem Bereich des SSR-Grundzustand-Konformers liegen ($\Delta E \approx 0.3$ kcal/mol).

Für das energieärmste 'Chelat'-Konformer RSR*, für das die Bildung eines einkernigen Übergangsmetallkomplexes angenommen werden kann, wurde ΔE mit ≈ 0.9 kcal/mol bestimmt.

Tabelle 15 Geometrien und relative Energien ΔE von verschiedenen typischen energiearmen Konformationen^a von **36** (CFF91-Methode). Energien in kcal/mol, Abstände in Å, Winkel in °.

ΔE	Winkel ^{b,e}						Abstände		
	C(11)-C(10)- C(20)-C(21)	P-C(1)- C(11)-C(12)	C(1')-P- C(1)-C(11)	C(2')-P- C(1)-C(11)	C(1)-P-C(1')- C(11')	C(1)-P-C(2')- C(21')	P-P	d ^c	
SSR	0.0 ^d	97	72	-120	135	64	-152	5.38	-
			108	68	173	-71	157		
RSR	0.1	91	-101	72	-159	91	-163	6.72	-
SSS	0.3	91	99	-92	163	67	-153	6.97	-
			84	-113	141	67	-154		
RSR*	0.9	108	97	-69	-174	72	-159	3.29	3.8
SSS*	1.2	104	82	-106	148	-76	163	3.38	3.7
SSS	2.5	97	95	95	160	-68	156	6.40	-
			-101	61	166	-72	157		
SSR*	2.8	102	76	-98	158	66	-152	3.59	-
			78	-110	145	-73	160		
RSR*	4.0	106	80	-93	163	64	-150	3.42	4.1
			118	-92	163	68	-154		
RSR*	4.1	105	85	-125	131	63	-151	3.65	7.2

^aChelat'-Konformationen sind mit einem * gekennzeichnet. ^bZentren des sekundären Phosphans unterscheiden sich durch ein ' von den Zentren der primären Einheiten. ^cAbstände der Naphthyl-Einheiten. ^dReferenz-Energie, ^eNotation der C-Atome in **36**:



Die Bindungslängen in den verschiedenen Konformeren von **36** sind ähnlich. Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Werten für **28** und **29** zeigt keine signifikanten Unterschiede. Der P...P Abstand in **36** korreliert in etwa mit dem Torsionswinkel C(11)-C(10)-C(20)-C(21) der primären Einheit: Je größer der Winkel, desto kleiner wird der P-P-Abstand (Tab.15). Bei allen berechneten 'Chelat'-Strukturen ist der Torsionswinkel C(11)-C(10)-C(20)-C(21) der primären Phosphaneinheit, analog zu **29**, größer als bei den 'Nicht-Chelat'-Strukturen.

Die Werte für den angrenzenden Dihedral-Winkel P-C(1)-C(11)-C(12) in **36** variieren zwischen 72° - 118°.

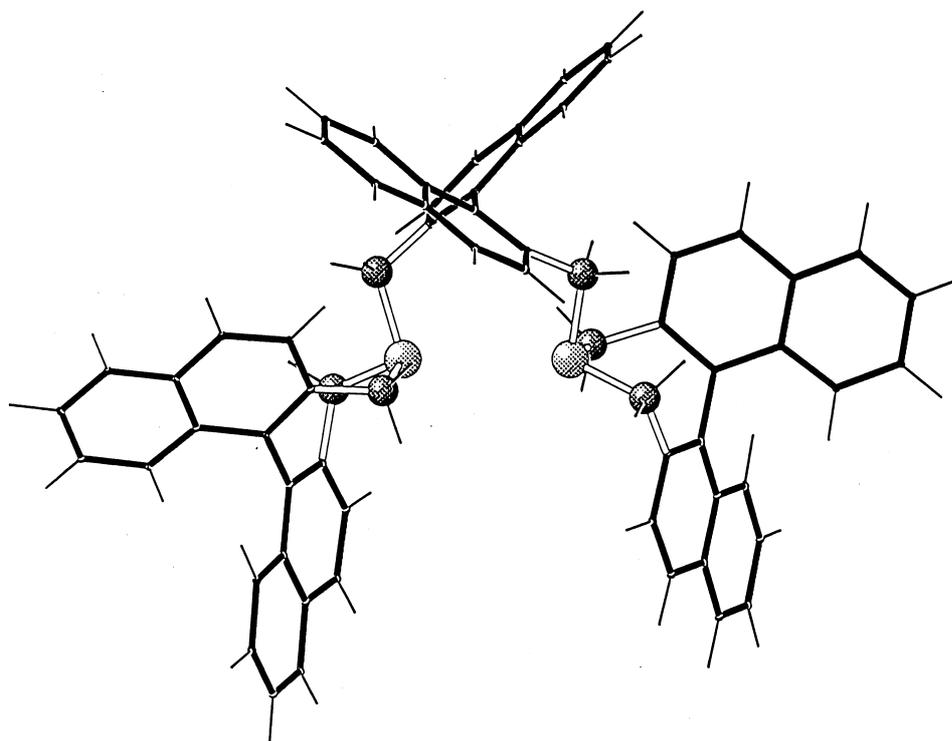
Alle zentralen Torsionswinkel der sekundären Phosphaneinheiten C(11')-C(10')-C(20')-C(21') (Notation der C-Atome, Fußnote e Tab.15) liegen im Bereich von 60°. Im Unterschied zu **29** oder zu der primären Einheit in **36** kann mit diesem, zwischen den Ebenen der Naphthylsubstituenten liegenden Torsionswinkel, die Konformation der sekundären Phosphaneinheit nicht hinreichend charakterisiert werden. Aus diesem Grund wurden die Torsionswinkel C(1)-P-C(1')-C(11') und C(1)-P-C(2')-C(21'), sowie die entsprechenden Winkel C(2)-P-C(1')-C(11') und C(2)-P-C(2')-C(21') (Tab.15) berechnet. Die Abweichungen dieser Winkel um $\pm 30^\circ$ von den idealen Werten $\pm 60^\circ$ und $\pm 180^\circ$ zeigen, daß die energetisch bevorzugten Konformationen mehr oder weniger gestaffelt vorliegen.

Der Ligand **36** ist flexibel in bezug auf Rotationen um die Bindungen C(11)-C(1) und C(21)-C(2) der primären Einheit. Es wurden keine Beziehung zwischen den entsprechenden Torsionswinkeln und dem Energieinhalt der Konformeren gefunden.

Für Diastereomere mit sekundären Phosphanfragmenten mit gleicher axialer Symmetrie wird eine Stapelung der Naphthyleinheiten gefunden. Die Abstände der Naphthyleinheiten (d, Tab.15) erstrecken sich von 3.7 bis 7.2 Å. In der energiereichsten der drei Chelat-Konformationen RSR* ($\Delta E = 4.1$ kcal/mol) sind die Naphthyleinheiten am günstigsten für die Aufnahme eines Übergangsmetallzentrums angeordnet (Abb.22). Das

Übergangsmetallatom findet genügend Raum um die beiden Naphthyleinheiten zu „passieren“ und die P-Atome zu koordinieren.

Abb.22 RSR* Konformation (Chelat) von **36** mit $\Delta E = 4.1$ kcal/mol (s.Tab.15)

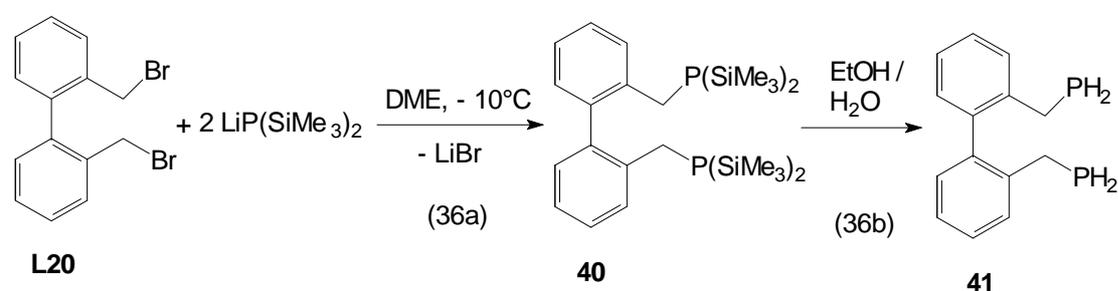


3.2 Synthese eines primären Phosphans mit 1,1'-Biphenyl-2,2'- bis(methylen)rückgrat

Analog zur Darstellung von **29** durch Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphan mit **L15** (3.1.11) sollte es möglich sein in gleicher Weise durch Verwendung des kommerziell erhältlichen 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyls **L20** das diprimäre Phosphan **41** mit 1,1'-Biphenylrückgrat zu erhalten (Gl.(36)). Im ersten Reaktionsschritt bildet sich das Silylphosphan **40** (Gl.(36a)), aus dem dann durch Hydrolyse das

gewünschte diprimäre Phosphan **41** in guten Ausbeuten dargestellt werden kann.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **40** ($\delta\text{P} = -162.3$ ppm) und **41** ($\delta\text{P} = -125.5$ ppm) zeigen Singulets in dem für primäre- bzw. für Silyl-Phosphane des Typs $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ typischen Bereich^[72]. Das Singulett von **41** spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Triplett mit einer Kopplung von $^1\text{J}(\text{PH}) = 191.2$ Hz auf. Diese ist vergleichbar mit der $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung in **29** ($^1\text{J}(\text{PH}) = 195.3$ Hz).



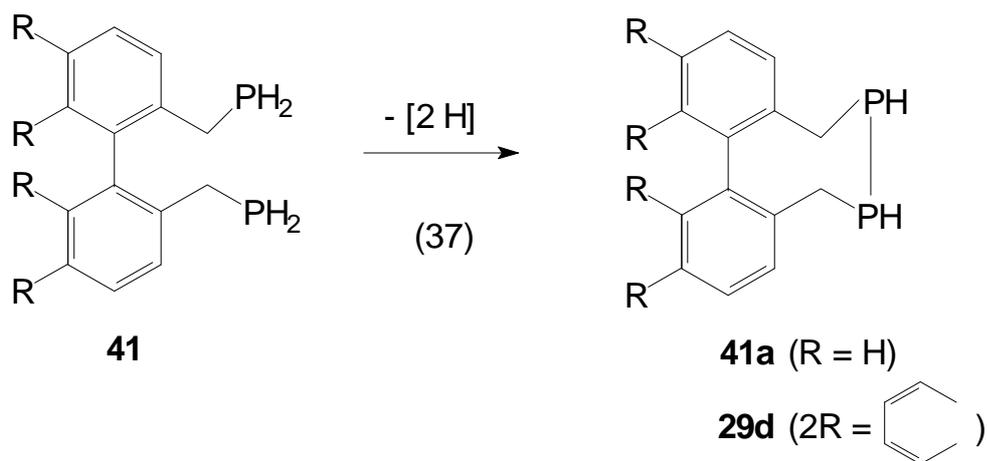
Für die CH_2 -Gruppen in **40** ($\delta\text{C} = 18.32$ ppm, $^1\text{J}(\text{PC}) = 11.0$ Hz) und **41** ($\delta\text{C} = 18.29$ ppm, $^1\text{J}(\text{PC}) = 11.2$ Hz) beobachtet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein Dublett, die im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Triplett (**40**: $^1\text{J}(\text{CH}) = 131.8$ Hz; **41**: $^1\text{J}(\text{CH}) = 131.0$ Hz) mit zusätzlicher Feinstruktur ($^3\text{J}(\text{C-C}=\text{C-H})$ und $^2\text{J}(\text{C-P-H})$) aufspalten.

Analog zu **29** zeigt das diprimäre Phosphan **41** im ^1H -NMR-Spektrum für die CH_2 -Gruppen ein kompliziertes Linienmuster (AB-Teil von ABMNX-Spektren; A, B = $^1\text{H}(\text{CH}_2)$, N, M = $^1\text{H}(\text{PH}_2)$, X = ^{31}P), während für **40**, analog zu **39**, ein wesentlich einfacheres Spektrum beobachtet wird (AB-Teile von ABX-Spinsystemen).

Die Synthesen der diprimären Phosphane **29** und **41** werden teilweise von der Bildung geringer Mengen an Nebenprodukten begleitet, bei denen es sich wohl um die Diphosphane **29d** bzw. **41b** handelt (Gl.(37)).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen Singulets bei $\delta\text{P} = -79.4$ bzw. -75 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man komplexe Linienmuster

(Spin-System $[ABMX]_2$ mit $A, B = H(CH_2)$, $M = H(P)$, $X = P$). Die Analyse als $AA'XX'$ -Spinsystem mit $A, A' = H(P)$, $X, X' = P$ (ohne Berücksichtigung der Feinstruktur durch Kopplung zu den CH_2 -Gruppen) liefert einen Wert von ca. 240 Hz für die $^1J(PP)$ Kopplungskonstante. Dieser Wert liegt in dem für Diphospane typischen Bereich ^[72].



Die Bildung von Diphosphanen durch oxidative P-P -Kupplung von PH_2 -Einheiten mit entsprechendem Rückgrat, z.B. einer Trimethylen-Kette, unter basischen Bedingungen ist in der Literatur bekannt^[94a, 94b, 94c].

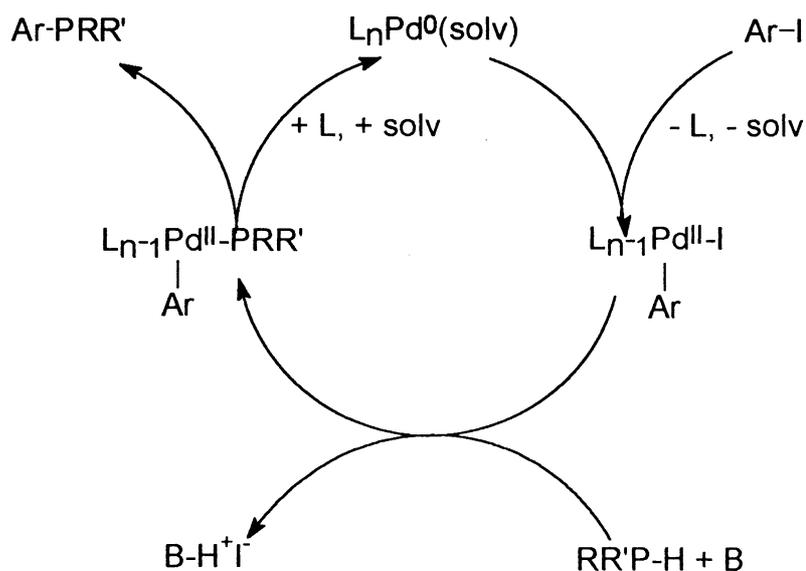
4. Palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktionen

Die als 'Heck'-Reaktion^[95] bekannt gewordene Pd-katalysierte C-C-Verknüpfung stellt eine der wichtigsten Methoden für die Arylierung und Alkenylierung von Alkenen dar^[96, 97]. Als katalytisch wirksames Agens wird hierbei ein koordinativ ungesättigter 14-Elektronen-Palladium(0)-Phosphan-Komplex angesehen, der in situ häufig aus Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)^[98 - 100] $[\text{Pd}^{(0)}(\text{PPh}_3)_4]$ oder durch Reduktion von Palladiumacetat $[\text{Pd}^{(II)}(\text{OAc})_2]$ in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphan^[101] gebildet wird. Im Vergleich zu diesen C-C-Kupplungsreaktionen wurden Pd-katalysierte P-C-Verknüpfungen bislang nur wenig untersucht. Dieses Syntheseprinzip sollte für den Aufbau der ansonsten nur schwer oder gar nicht zugänglichen sekundären und tertiären Arylphosphate mit Sulfonsäuregruppierungen in dem aromatischen Substituenten einsetzbar sein. Bislang wurden bei diesen Synthesen z.B. nach Tunney und Stille^[102] silylgeschützte primäre^[103] und sekundäre Phosphate ($\text{RP}(\text{H})\text{SiMe}_3$ mit $\text{R} = \text{iPr}$ und tBu bzw. $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$) mit Arylhalogeniden zu den entsprechenden sekundären und tertiären Phosphaten umgesetzt. Die Synthese optisch aktiver Phosphat-Boran-Addukte durch Pd-katalysierte Kupplung sekundärer Phosphinoborane (z.B. $\text{Ph}(\text{MenO})(\text{H})\text{P-BH}_3$ mit $\text{Men} = \text{Menthyl}$) mit Iodanisol wurden von Imamoto und Mitarbeitern bereits beschrieben^[104].

Die palladiumassistede P-C-Kupplung stellt eine interessante synthetische Alternative für den im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Aufbau sulfonierter wasserlöslicher Phosphate durch nucleophile Phosphinierung von sulfonierten Fluoraromaten mit primären und sekundären Phosphaten oder auch PH_3 dar.

Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktion ist im Reaktionsschema 4 dargestellt. Danach erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition des Arylhalogenids an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex unter Bildung des Pd^{II}-Komplexes. Anschließende basenunterstützte HX-Eliminierung führt zur anionischen Anlagerung des primären bzw. sekundären Phosphans. Die reduktive Eliminierung von Ar-PRR' unter P-C-Kopplung liefert schließlich die sekundären bzw. tertiären Phosphane unter Regeneration des Katalysators^[105].

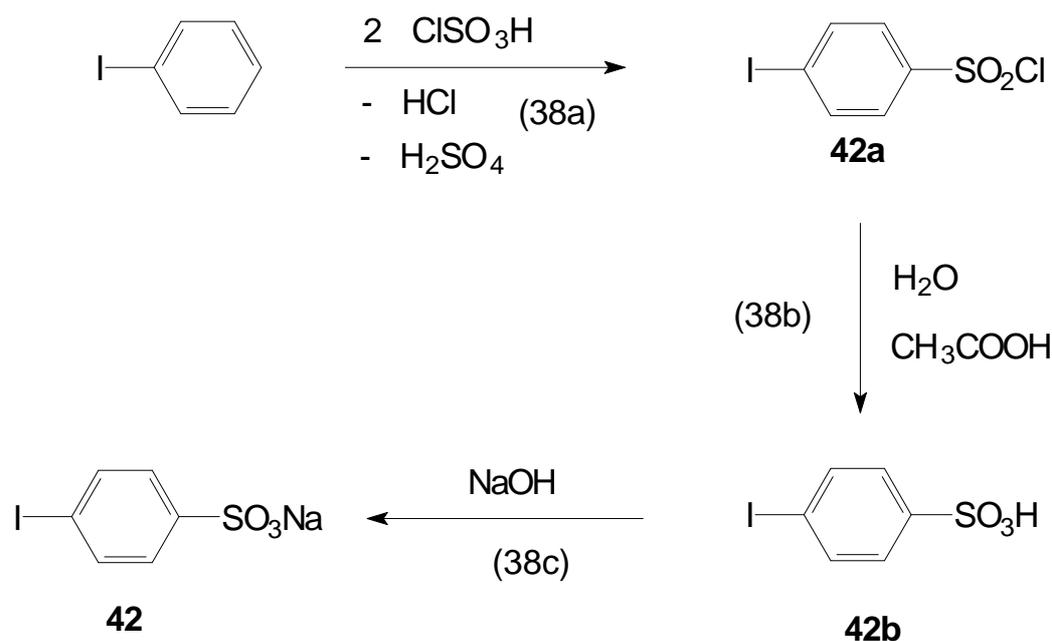
Reaktionsschema 4 Mechanismus der P-C-Kupplungsreaktion



R = Ph, R' = Ph, H; L = Phosphanligand; solv = Lsm.; B = Base

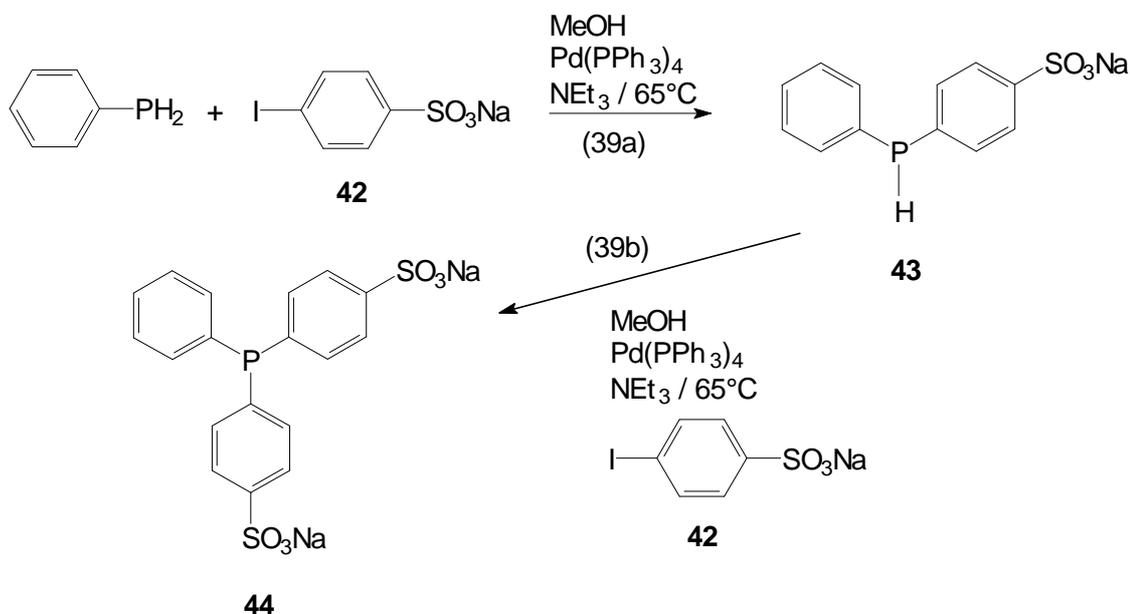
4.1 Reaktion von Phenylphosphan mit Natrium-*p*-iodbenzolsulfonat **42**

Für die Synthese von sulfonierten wasserlöslichen Phosphanen durch palladiumassistierte P-C-Kupplung sollte das Na-Salz der *p*-Iodbenzolsulfonsäure als Kupplungskomponente eingesetzt werden. Die Darstellung von **42** erfolgte analog der von **1**. Im ersten Schritt wird durch Umsetzung von Iodbenzol mit Chlorsulfonsäure das *p*-Iodbenzolsulfonsäurechlorid **42a** erhalten. **42a** wurde anschließend mit wässriger Essigsäure hydrolysiert und mit NaOH neutralisiert (Gl.(38b-c)).



Bei der Umsetzung von **42** mit Phenylphosphan wurde als Base Triethylamin eingesetzt. Als Lösungsmittel eignet sich Methanol, da **42** darin löslich ist. Als Katalysator für die P-C-Verknüpfungsreaktion wurde Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) (2mol%), das durch Reaktion von PdCl₂ mit Triphenylphosphan und anschließender Reduktion mit Hydrazinhydrat zugänglich ist, verwendet. Die Umsetzung von 2 Äquivalenten **42** mit Phenylphosphan bei 65°C verläuft in 2 Stufen. Im ersten Schritt

entsteht das sekundäre Phosphan **43** (Gl.(39a)), das mit einem weiteren Äquivalent **42** zu dem tertiären Phosphan **44** (Gl.(39b)) weiterreagieren kann.



Im Unterschied zu den in Kap.2 beschriebenen nucleophilen Phosphinierungsreaktionen im superbasischen Medium DMSO / KOH, bei denen man nur durch Einführung einer sperrigen Sulfonat-Gruppierung in *o*-Stellung zum F-Atom des sulfonierten Fluoraromaten sekundäre Phosphane darstellen kann, läßt sich das sekundäre Phosphan **43** durch Umsetzung von einem Äquivalent **42** mit Phenylphosphan auf einfache Weise darstellen. Man erhält ein sekundäres wasserlösliches, chirales Phosphan aus dem durch Deprotonierung und anschließende Alkylierung oder Arylierung eine große Palette neuer tertiärer wasserlöslicher, chiraler Phosphane zugänglich sein sollte^[106].

Das sekundäre Phosphan **43** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum das für sekundäre Phosphane charakteristische Dublett bei $\delta\text{P} = -36.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^1\text{J(PH)} = 226$ Hz. Diese ist mit der in Ph_2PH ($^1\text{J(PH)} = 199.5$ Hz)^[72] gut vergleichbar.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **43** werden im aromatischen Bereich erwartungsgemäß acht Signale als Singulets bzw. Dubletts ($^n\text{J}(\text{CP})$, $n = 2, 3$) beobachtet, die sich den C-Atomen des unsubstituierten und *p*-disubstituierten Phenylrestes zuordnen lassen. Das Signal des sulfonierten ipso-C-Atoms liegt zu niedrigem Feld verschoben ($\delta\text{C} = 142.8$ ppm). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **44** zeigt ein Singulett bei $\delta\text{P} = -5.6$ ppm (in MeOD) und unterscheidet sich nur wenig von dem Wert für das K-Salz von **44** ($\delta\text{P} = -8.4$ ppm (in D_2O)), das bereits in vorangegangenen Arbeiten durch nucleophile Phosphinierung im superbasischen Medium erfolgreich dargestellt werden konnte^[55a].

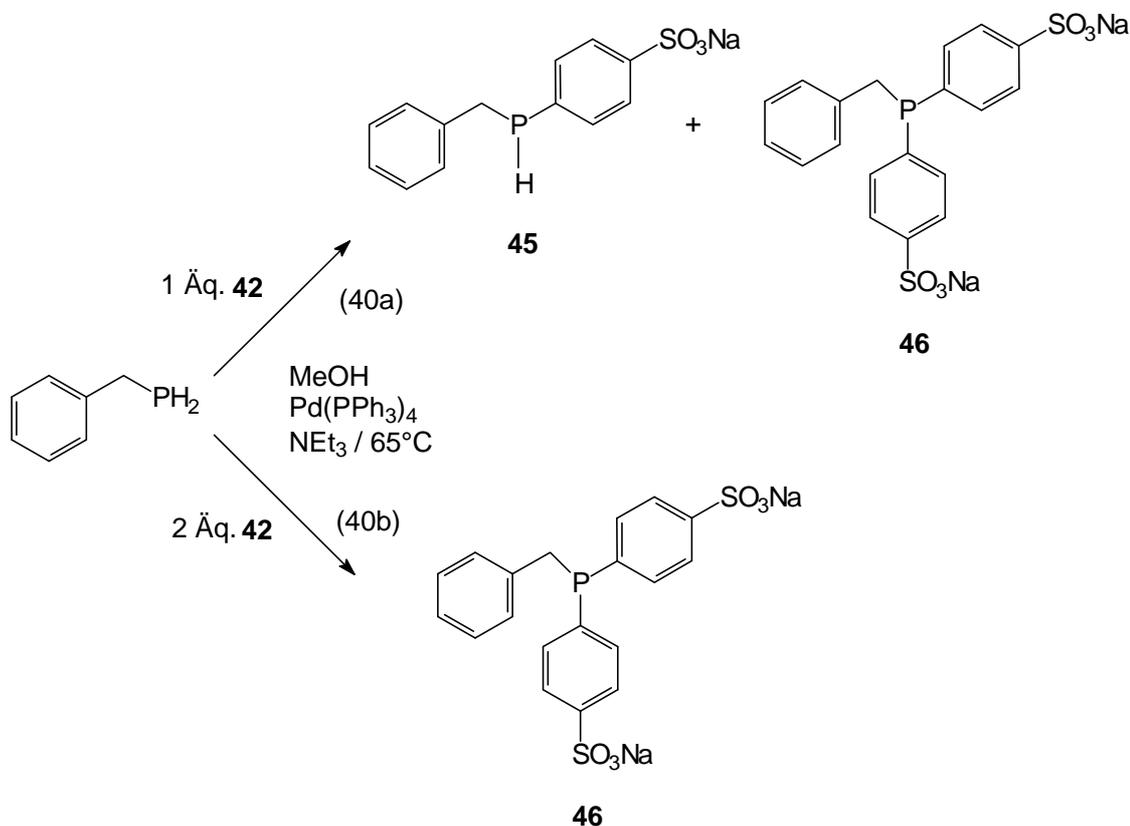
4.2 Palladiumkatalysierte Arylierung von Benzylphosphan mit **42**

Die palladiumkatalysierte Umsetzung von Benzylphosphan mit **42** sollte klären, inwieweit das vorstehend beschriebene Verfahren für die Synthese von sekundären bzw. tertiären wasserlöslichen Phosphanen ausgehend von Alkylphosphanen geeignet ist.

Die Reaktion von Benzylphosphan mit einem Moläquivalent **42** sollte das sekundäre Phosphan **45** liefern (Gl.(40a)). Unter den in Gl.(40) skizzierten Reaktionsbedingungen gelang es jedoch nicht, das sekundäre Phosphan **45** selektiv darzustellen. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches ergab, daß die Reaktion ein Gemisch aus ca. 55 % des sekundären Phosphans **45** (Dublett bei $\delta\text{P} = -37.1$ ppm; $^1\text{J}(\text{PH}) = 210$ Hz) und ca. 45% des tertiären Phosphans **46** (Singulett bei $\delta\text{P} = -9.2$ ppm) lieferte.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperaturänderungen, Variation der Katalysatormenge) gelang es nicht die Bildung des tertiären Phosphans **46** zu unterdrücken. Die entstandenen Phosphane konnten auch nicht durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln voneinander getrennt werden.

Werden zur Umsetzung zwei Moläquivalente **42** eingesetzt, so entsteht ausschließlich das tertiäre Phosphan **46** (Gl.(40b)).



46 zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett im typischen Bereich für tertiäre sulfonierte Phosphane bei $\delta\text{P} = -9.2$ ppm.

Für die sulfonierten aromatischen Reste in **46** werden vier Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Ihre Zuordnung wurde durch Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **2** und **44** abgesichert. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des C-Atoms, das die Sulfonat-Gruppierung trägt, liegt auch hier im typischen Bereich von δC bei $\delta\text{C} = 143.5$ ppm.

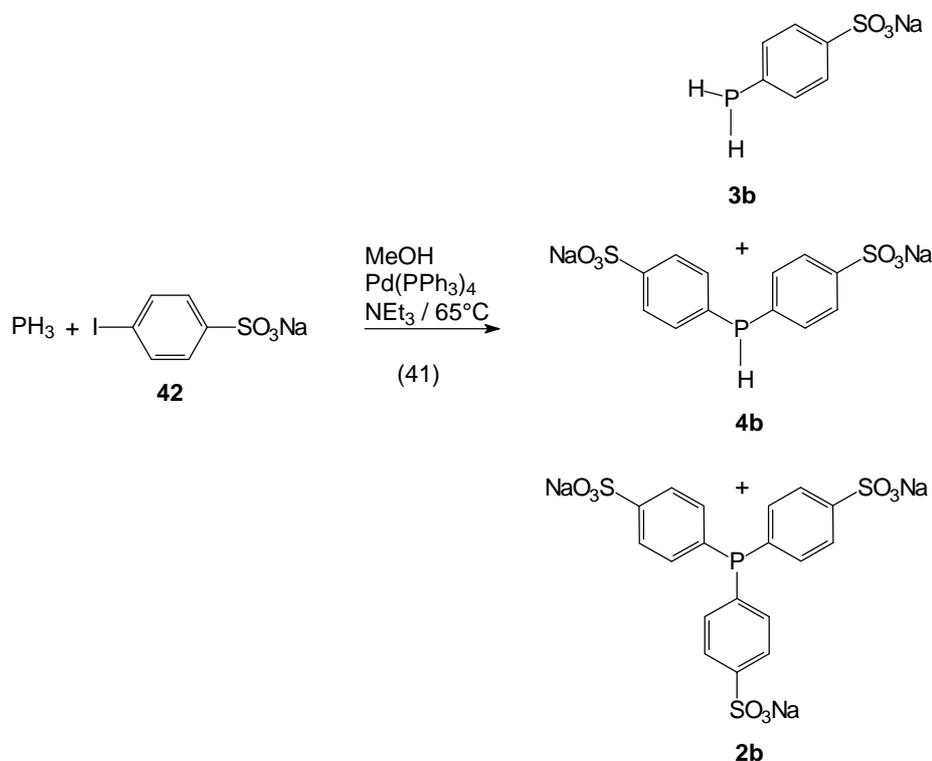
Der Benzylrest zeigt erwartungsgemäß fünf $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, deren Zuordnung durch Vergleich mit denen von Benzylphosphan gelang. Das Dublett bei $\delta\text{C} = 34.3$ ppm ($^1\text{J}(\text{PC}) = 13.0$ Hz) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird der CH₂-Gruppierung zugeordnet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **46** erscheinen die Signale der CH₂-Protonen erwartungsgemäß als Dublett bei $\delta\text{H} = 3.3$ ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 33.5$ Hz). Die

aromatischen Protonen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie zeigen ein komplexes Multipllett im Bereich von 6.9 - 7.7 ppm.

4.3 Palladiumkatalysierte Reaktion von PH_3 mit **42**

Die palladiumkatalysierte Umsetzung von PH_3 mit **42** in MeOH verläuft nicht selektiv (Gl.(41)).



Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt neben dem Signal von **2b** ($\delta\text{P} = -8$ ppm) ein Dublett bei -38.2 ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 220$ Hz), das bei ^1H -Entkopplung zu einem Singulett kollabiert. Dieses Signal kann durch Vergleich mit dem δP - Wert für Ph_2PH ($\delta\text{P} = -41.1$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 214$ Hz)^[30] dem sekundären Phosphan **4b** (vgl. Gl.(3)) zugeordnet werden. Ein stark verbreitertes Signal bei $\delta\text{P} = -125$ ppm wird dem primären Phosphan **3b** zugeordnet (vgl. PhPH_2 : $\delta\text{P} = -125.7$ ppm)^[30]. Neben den Resonanzen der Phosphane **2b**, **3b** und **4b** beobachtet man drei Signale bei $\delta\text{P} = 18.6$,

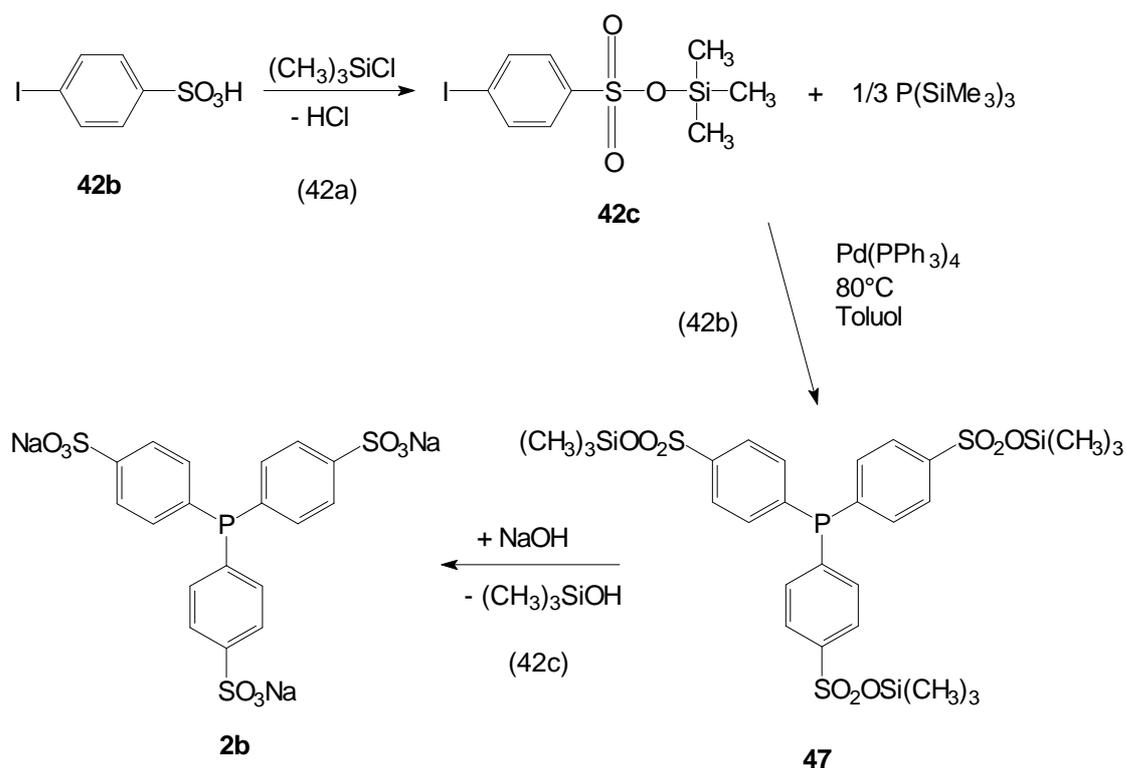
27.0 und 36.9 ppm, die wohl verschiedenen Oxidationsprodukten zuzuordnen sind. Versuche, die in Wasser hervorragend löslichen Phosphane **2b**, **3b** und **4b** durch Umkristallisation voneinander zu trennen, blieben erfolglos.

Die selektive Darstellung primärer, sekundärer oder tertiärer, wasserlöslicher Phosphane durch palladiumkatalysierte Umsetzung von PH_3 mit **42** gelingt unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht. Für die selektive Darstellung primärer oder sekundärer Phosphane ist der Einsatz stöchiometrischer Mengen von PH_3 entscheidend. Dies konnte aber in der verwendeten Apparatur nicht realisiert werden. Die Reaktionen wurden stets mit einem Überschuß an PH_3 (Überdruck von $\approx 0.1\text{bar}$) durchgeführt. Für die selektive Bildung des tertiären Phosphans **2b** wären wohl längere Reaktionszeiten ($> 2\text{Tage}$) notwendig gewesen; dies ließ sich aber ebenfalls aufgrund der verwendeten Apparatur nicht realisieren. Ein Autoklav stand für diese Reaktion nicht zur Verfügung.

Die Reaktion von PH_3 mit **1** (Kap. 2.1.3) im superbasischen Medium DMSO / KOH ist sicherlich die bessere Methode zur Darstellung des tertiären, wasserlöslichen Phosphans **2** bzw. **2b**.

4.4 Palladiumkatalysierte Reaktion von Tris-(trimethylsilyl)phosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit dem Trimethylsilylester von **42**

Im Unterschied zu den beschriebenen Reaktionen sollte durch die palladiumkatalysierte Kupplung von Tris-(trimethylsilyl)phosphan mit dem Trimethylsilylester der 4-Iodbenzolsulfonsäure **42c** in einer Art Stille-Kupplung^[102] der Zugang zu primären, sekundären und tertiären Phosphanen möglich sein. Im Unterschied zu PH_3 läßt sich das flüssige $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ leichter dosieren und ermöglicht somit den Einsatz stöchiometrischer Mengen, durch den eine selektive Bildung primärer und sekundärer Phosphane möglich sein sollte.



Die Verwendung des Silylesters **42c**, der durch Umsetzung der freien Säure **42b** mit Trimethylsilylchlorid auf einfache Weise zugänglich ist (Gl.(42a)), ist notwendig, da das Na-Sulfonat **42** geringe Mengen Kristallwasser enthält, das zur Hydrolyse des Tris-(trimethylsilyl)phosphans führen würde. Als Lösungsmittel zur Reaktion eignet sich Toluol, da hierin beide Reaktionskomponenten gut löslich sind.

Trotz Einsatz stöchiometrischer Mengen $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ gelingt es unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht primäre oder sekundäre Phosphane selektiv darzustellen. So führt z.B. die Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit zwei Äquivalenten **42c** zu einem Gemisch aus dem Silylester des sekundären Phosphans **4b** ($\delta\text{P} = -36$ ppm) und dem tertiären Phosphan **47** ($\delta\text{P} = -4$ ppm). Die Reaktion von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit drei Äquivalenten **42c** liefert dagegen ausschließlich und in guten Ausbeuten das tertiäre Phosphan **47** (Gl.(42b)). Durch anschließende Hydrolyse des Silylesters mit wäss. NaOH erhält man das Na-Salz **2b** des in Kap.2.1.3 beschriebenen Phosphans **2**.

Das in organischen Lösungsmitteln lösliche Phosphan **47** stellt ein interessantes Synthon für die Synthese wasserlöslicher Phosphankomplexe dar. Zur Reindarstellung wasserlöslicher Übergangsmetallkomplexe des zu **2** verwandten TPPTS **L1** bedarf es, aufgrund der guten Wasserlöslichkeit aller beteiligten Komponenten, aufwendiger Trennverfahren wie beispielsweise der Gelpermeationschromatographie an Sephadex-Gelen^[107]. Im Unterschied dazu sollte das Phosphan **47** eine Komplexbildung und anschließende Reinigung in organischen Lösungsmitteln ermöglichen; die so erhaltenen Übergangsmetallkomplexe von **2** könnten dann auf einfache Weise durch Hydrolyse in die wasserlöslichen Spezies überführt werden. Dieser Aspekt der koordinierenden Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten wurde aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

Die Trimethylsilylgruppe in **47** besitzt, wie der Vergleich zu **2** zeigt, nur geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta\text{P} = -4.1$ ppm, **2**: $\delta\text{P} = -8.9$ ppm).

47 zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, ähnlich wie **2**, vier Signale im aromatischen Bereich, deren Zuordnung durch Vergleich mit den entsprechenden Daten von **2** und Triphenylphosphan gelingt. Die δC – Werte unterscheiden sich, mit Ausnahme der chemischen Verschiebung von C4, nur wenig von denen der analogen C – Atome in Triphenylphosphan^[36]. Für die C - Atome der Trimethylsilylgruppen beobachtet man ein Singulett im typischen Bereich^[36] ($\delta\text{C} = 0.3$ ppm).

5 Tabellen

5.1 ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten

Tab.5.1: ^{31}P -NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **2 – 4, 6, 9 – 18, 21, 22, 26, 28 – 31, 33 – 41** und **43 - 47**; chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf 85 %ige H_3PO_4 , extern; 30°C; Kopplungskonstanten in Hz.

	δP	$^1\text{J}(\text{PH})$	$^n\text{J}(\text{PP})$	Lösungsmittel
2	-8.9			D_2O
2a	31.4			D_2O
2b	-8.0			D_2O
3	-148.3			DMSO
3b	-125.0		breit	MeOH
4	-43.2	228		DMSO
4b	-38.2	220		MeOH
6	-46.5	245		D_2O
6a	1.6	620		D_2O
6b	19.4			D_2O
9	-8.4			D_2O
10	-13.2			D_2O
11	-43.9	240		D_2O
12	-7.3			D_2O
13	-13.0			D_2O
14	-7.9			D_2O
15	-10.8			D_2O
16	-8.1			EtOH
17	-24.0			EtOH

Tab.5.1: ^{31}P -NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

18	-19.4			D_2O
21	-9.0			D_2O
21a	39.0			D_2O
22	-7.0			D_2O
26	-15.7			$\text{D}_6\text{-DMSO}$
28	-30.5	192		CD_2Cl_2
28a	-19.2	350		CD_2Cl_2
28b	-39.2			THF
29	-128.0	195		CD_2Cl_2
29b	2.3	472		D_2O
29d	-79.4		$^1J_{\text{PP}}=240$	CD_2Cl_2
30	53.2	349		CDCl_3
31	$P_A = -11.7$ $P_B = 9.8$		$^3J_{\text{PP}}=30$	CD_2Cl_2
33	-5.8			C_6D_6
33a	41.9			CDCl_3
34	4.5 4.2			Diastereo- mere CD_2Cl_2
34a	49.3 48.2			Diastereo- mere CD_2Cl_2
35	13.9 13.7 11.6 10.3		$^7J_{\text{PP}}=2.9$ $^7J_{\text{PP}}=2.9$	Diastereo- mere CD_2Cl_2
35a	51.9 51.2			Diastereo- mere CD_2Cl_2

Tab.5.1: ^{31}P -NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Fortsetzung)

	49.7		
	51.6	Schulter	
36	10.9	Diastereo- mere	C_6D_6
	9.9		
	8.8		
	8.7		
36a	50.9	Diastereo- mere	CD_6D_6
	50.1		
	49.7		
	49.2		
37	7.1	Diastereo- mere	C_6D_6
	5.4		
37a	47.8	breit	CD_2Cl_2
38	6.3		CD_2Cl_2
38a	48.7		CDCl_3
39	-168.7		CD_2Cl_2
40	-162.3		CD_2Cl_2
41	-125.5	191	CD_2Cl_2
41a	-75.0		CD_2Cl_2
43	-36.1	226	D_2O
44	-5.6		MeOD
45	-37.1	210	MeOD
46	-9.2		D_2O
47	-4.0		C_6D_6

5.2 ^{31}P -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{19}F -NMR- sowie ausgewählte ^1H -NMR - spektroskopische Daten von 1, 2, 5 – 7, 9 – 21, 26, 28 – 41, 43, 46 und 47

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten

Summenformel (Molmasse): $\text{C}_6\text{H}_4\text{FKO}_3\text{S}$ (214.3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

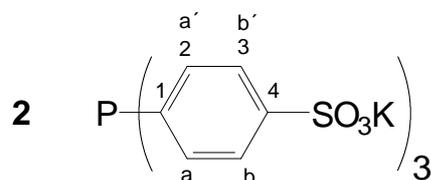
C1	164.9 ppm (d)	$^1\text{J}(\text{CF}) = 248.7 \text{ Hz}$
C2	116.8 ppm (d)	$^2\text{J}(\text{CF}) = 22.6 \text{ Hz}$
C3	128.9 ppm (d)	$^3\text{J}(\text{CF}) = 9.3 \text{ Hz}$
C4	139.5 ppm (d)	$^4\text{J}(\text{CF}) = 3.4 \text{ Hz}$

^{19}F -NMR-Spektrum: (D_2O) -121 ppm (relativ zu CCl_3F)

^1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	7.7 ppm (dd)	$^3\text{J}(\text{H}_a\text{F}) = 8.9 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b) = 8.7 \text{ Hz}$
H_b	7.1 ppm (dd)	$^4\text{J}(\text{H}_b\text{F}) = 5.7 \text{ Hz}$ $^4\text{J}(\text{H}_b\text{H}_{b'}) = 3.0 \text{ Hz}$

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)



Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{12}K_3O_9PS_3$ (616.8)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -8.9 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

		^{13}C -NMR	
C1	140.1 ppm (d)	(m)	$^1J(PC) = 11.0$ Hz
C2	135.1 ppm (d)	(ddd),	$^1J(CH) = 163.7$ Hz, $^2J(PC) = 19.8$ Hz $^3J(CH) = 7.1$ Hz
C3	126.9 ppm (d)	(dt),	$^1J(CH) = 165.7$ Hz, $^3J(PC) = 7.1$ Hz $^3J(CH) = 6.1$ Hz
C4	144.5 ppm (s)	(t),	$^3J(CH) = 8.0$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H _a	7.3 ppm (ddd)	$^3J(PH_a) = 8.0$ Hz $^3J(H_aH_b) = 8.4$ Hz $^4J(H_aH_{a'}) = 1.8$ Hz $^5J(H_aH_{b'}) = 0.1$ Hz
H _b	7.6 ppm (ddd)	$^4J(PH_b) = 1.3$ Hz $^4J(H_bH_{b'}) = 1.7$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_6H_3FK_2O_6S_2$ (332.40)

^{19}F -NMR-Spektrum: (D_2O) -119 ppm (relativ zu CCl_3F)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

		^{13}C -NMR	
C1	160.4 ppm (d)	(dm), $^3J(CH) = 9.1, 10.9$ Hz, $^2J(CH) = 4.6$ Hz	$^1J(CF) = 255.2$ Hz
C2	130.6 ppm (d)	(qt), $^3J(CH) = 4.9$ Hz, $^2J(CH) \approx ^4J(CH) \approx 1.7$ Hz	$^2J(CF) = 17.6$ Hz
C3	131.6 ppm (d)	(ddd), $^1J(CH) = 168.1$ Hz, $^3J(CH) = 7.2$ Hz	$^3J(CF) = 9.8$ Hz
C4	139.2 ppm (d)	(qt), $^3J(CH) = 8.5$ Hz, $^2J(CH) = 3.7, 1.1$ Hz	$^4J(CF) = 1.2$ Hz
C5	126.5 ppm (d)	(dm), $^1J(CH) = 170.3$ Hz, $^3J(CH) = 6.7$ Hz, $^2J(CH) = 0.9$ Hz	$^3J(CF) = 1.9$ Hz
C6	118.1 ppm (d)	(ddt), $^1J(CH) = 169.0$ Hz, $^2J(CH) \approx 1$ Hz, $^4J(CH) \approx 1$ Hz	$^2J(CF) = 23.3$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	7.38 ppm (dd)	$^3J(H_aF) = 9.9$ Hz $^3J(H_aH_b) = 8.6$ Hz
H_b	7.97 ppm (ddd)	$^4J(H_bF) = 4.6$ Hz $^4J(H_bH_c) = 2.3$ Hz
H_c	8.17 ppm (dd)	$^4J(H_cF) = 6.6$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_7K_4O_{12}PS_4$ (658.8)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -46.5 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

		^{13}C -NMR	
C1	137.8 ppm (d)	(dm), $^3J(CH) = 8.5, 6.5$ Hz, $^2J(CH) = 1.5$ Hz	$^1J(CP) = 23.0$ Hz
C2	147.4 ppm (d)	(dd), $^3J(CH) = 8.2$ Hz	$^2J(CP) = 19.2$ Hz
C3	138.7 ppm (d)	(dd), $^1J(CH) = 166.2$ Hz	$^3J(CP) = 1.3$ Hz
C4	144.0 ppm (s)	(d), $^3J(CH) = 8.5$ Hz	
C5	128.7 ppm (s)	(ddd), $^1J(CH) = 166.6$ Hz, $^3J(CH) = 6.1$ Hz, $^2J(CH) = 2.1$ Hz	
C6	125.0 ppm (d)	(ddd), $^1J(CH) = 168.6$ Hz, $^2J(CH) = 5.5$ Hz	$^2J(CP) = 2.5$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	7.36 ppm (dd)	$^3J(H_aP) = 3.9$ Hz $^3J(H_aH_b) = 8.0$ Hz
H_b	7.71 ppm (dd)	$^4J(H_bH_c) = 1.8$ Hz
H_c	8.26 ppm (dd)	$^4J(H_cP) = 2.3$ Hz
H_d	5.71 ppm (d)	$^1J(H_dP) = 239.0$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_7K_4O_{14}PS_4$ (690.8)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) 19.4 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	137.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 139.2$ Hz
C2	148.0 ppm (d)	$^2J(CP) = 8.0$ Hz
C3	137.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 11.0$ Hz
C4	148.0 ppm (d)	$^4J(CP) = 3.0$ Hz
C5	129.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 12.5$ Hz
C6	128.2 ppm (d)	$^2J(CP) = 10.2$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_6H_2FBa_{1.5}O_9S_3$ (539.3)

^{19}F -NMR-Spektrum: (D_2O) -107.7ppm (relativ zu CCl_3F)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	157.6 ppm (d)	$^1J(CF) = 261.0$ Hz
C2	133.1 ppm (d)	$^2J(CF) = 17.3$ Hz
C3	130.3 ppm (d)	$^3J(CF) = 2.8$ Hz
C4	139.8 ppm (d)	$^4J(CF) = 4.5$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	8.40 ppm (d)	$^4J(H_aF) = 6.2$ Hz
-------	--------------	----------------------

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{13}K_2O_6PS_2$ (498.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -8.4 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	141.0 ppm (d)	$^1J(CP) = 10.9$ Hz
C2	134.7 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.3$ Hz
C3	126.5 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.0$ Hz
C4	144.0 ppm (s)	
C5	135.4 ppm (d)	$^1J(CP) = 7.6$ Hz
C6	134.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 20.1$ Hz
C7	129.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.6$ Hz
C8	130.7 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{11}K_4O_{12}PS_4$ (734.9)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -13.2 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	139.7 ppm (d)	$^1J(CP) = 26.9$ Hz
C2	148.4 ppm (d)	$^2J(CP) = 25.5$ Hz
C3	137.7 ppm (s)	
C4	144.4 ppm (s)	
C5	128.5 ppm (s)	
C6	125.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 3.8$ Hz
C7	137.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 9.3$ Hz
C8	134.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 21.4$ Hz
C9	129.8 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.5$ Hz
C10	130.2 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_9K_2O_6PS_2$ (422.5)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -43.9 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	136.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 5.1$ Hz
C2	145.5 ppm (d)	$^2J(CP) = 14.0$ Hz
C3	124.1 ppm (d)	$^3J(CP) = 2.0$ Hz
C4	142.1 ppm (s)	
C5	127.6 ppm (d)	$^3J(CP) = 2.0$ Hz
C6	138.8 ppm (d)	$^2J(CP) = 10.4$ Hz
C7	133.0 ppm (d)	$^1J(CP) = 7.1$ Hz
C8	135.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 17.3$ Hz
C9	129.2 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.1$ Hz
C10	129.8 ppm (s)	

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	8.2-8.3 ppm (m)	H_d	7.1-7.3 ppm (m)
H_b	7.8-7.85 ppm (m)	H_d	7.1-7.3 ppm (m)
H_c	7.65-7.75 ppm (m)	H_d	7.1-7.3 ppm (m)
H_g	5.71 ppm (d)	$^1J(H_gP) = 240.0$ Hz	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{17}H_{12}K_2NO_6PS_2$ (499.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -7.3 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	139.4 ppm (d)	$^1J(CP) = 10.7$ Hz
C2	135.3 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.9$ Hz
C3	126.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.4$ Hz
C4	144.4 ppm (s)	
C5	161.1 ppm (d)	$^1J(CP) = 5.0$ Hz
C6	150.8 ppm (d)	$^3J(CP) = 12.1$ Hz
C7	124.9 ppm (s)	
C8	138.6 ppm (d)	$^3J(CP) = 3.0$ Hz
C9	129.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 16.1$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{17}H_{11}K_4NO_{12}PS_4$ (736.9)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -13.0 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	138.1 ppm (d)	$^1J(CP) = 26.0$ Hz
C2	148.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 25.9$ Hz
C3	137.7 ppm (s)	
C4	144.9 ppm (s)	
C5	128.9 ppm (s)	
C6	125.8 ppm (d)	$^2J(CP) = 4.1$ Hz
C7	162.9 ppm (d)	$^1J(CP) = 6.2$ Hz
C8	150.6 ppm (d)	$^3J(CP) = 13.9$ Hz
C9	124.9 ppm (s)	
C10	138.5 ppm (d)	$^3J(CP) = 1.9$ Hz
C11	130.7 ppm (d)	$^2J(CP) = 13.0$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{14}KO_3PS$ (380.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -7.9 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	142.0 ppm (d)	$^1J(CP) = 12.0$ Hz
C2	134.5 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.2$ Hz
C3	126.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.7$ Hz
C4	145.8 ppm (s)	
C5	137.3 ppm (d)	$^1J(CP) = 8.8$ Hz
C6	134.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 20.0$ Hz
C7	130.0 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.2$ Hz
C8	130.6 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{13}K_2O_6PS_2$ (498.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -10.8 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	139.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 25.7$ Hz
C2	148.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 25.9$ Hz
C3	137.6 ppm (s)	
C4	144.5 ppm (s)	
C5	128.4 ppm (s)	
C6	125.3 ppm (d)	$^2J(CP) = 4.3$ Hz
C7	137.0 ppm (d)	$^1J(CP) = 9.3$ Hz
C8	134.4 ppm (d)	$^2J(CP) = 20.0$ Hz
C9	129.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.9$ Hz
C10	130.0 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{27}H_{32}KO_3PS$ (524.7)

^{31}P -NMR-Spektrum: (EtOH) -8.1 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1	22.7 ppm (d)	$^4J(CP) = 4.5$ Hz
C2	30.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 19.7$ Hz
C3	154.4 ppm (d)	$^2J(CP) = 15.0$ Hz
C4	120.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 4.3$ Hz
C5	149.9 ppm (s)	
C6	29.3 ppm (s)	
C7	22.2 ppm (s)	
C8	135.6 ppm (d)	$^1J(CP) = 14.5$ Hz
C9	139.3 ppm (d)	$^1J(CP) = 16.7$ Hz
C10	129.8 ppm (d)	$^2J(CP) = 18.3$ Hz
C11	123.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 4.9$ Hz
C12	141.3 ppm (d)	$^4J(CP) = 1.8$ Hz
C13	125.1 ppm (d)	$^1J(CP) = 14.6$ Hz
C14	129.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 18.0$ Hz
C15	126.6 ppm (d)	$^3J(CP) = 5.2$ Hz
C16	125.7 ppm (s)	

1H -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

H_a	0.8 ppm (d)	$J(H_aH_b) = 6.6$ Hz
H_b	3.5 ppm (dsp)	$J(H_bP) = 3.3$ Hz
H_c, H_{f-j}	7.0-7.7 ppm (m)	
H_d	2.8 ppm (sp)	
H_e	0.9 ppm (d)	$J(H_eH_d) = 6.6$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{22}H_{30}KO_3PS$ (444.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (EtOH) -24.0 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1	25.1 ppm (s)	
C2	31.5 ppm (d)	$^3J(CP) = 20.0$ Hz
C3	155.5 ppm (d)	$^2J(CP) = 14.1$ Hz
C4	121.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 3.9$ Hz
C5	150.8 ppm (s)	
C6	34.1 ppm (s)	$^2J(CP) = 4.3$ Hz
C7	24.0 ppm (s)	
C8	129.3 ppm (d)	$^1J(CP) = 15.8$ Hz
C9	147.3 ppm (d)	$^1J(CP) = 16.0$ Hz
C10	128.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 16.9$ Hz
C11	125.4 ppm (d)	$^3J(CP) = 3.6$ Hz
C12	141.6 ppm (s)	
C13	11.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 17.4$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

H_a	1.0 ppm (d) $J(H_aH_b) = 6.7$ Hz	H_e	0.9 ppm (d) $J(H_dH_e) = 6.6$ Hz
H_b	3.8 ppm (dsp) $J(H_bP) = 4.7$ Hz	H_f	1.2 ppm (d) $J(H_fP) = 4.0$ Hz
H_c	7.3 ppm (s)	H_g	7.0-7.1 ppm (m)
H_d	2.8 ppm (sp)	H_h	7.6 ppm(dd) $J(H_hP) = 1.4$ Hz $J(H_hH_g) = 8.1$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{16}H_{12}KN_2O_3PS$ (382.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -19.4 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	139.0 ppm (d)	$^1J(CP) = 9.8$ Hz
C2	134.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.8$ Hz
C3	126.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.2$ Hz
C4	144.5 ppm (s)	
C5	132.4 ppm (d)	$^1J(CP) = 13.1$ Hz
C6	153.7 ppm (d)	$^2J(CP) = 27.8$ Hz
C7	150.4 ppm (s)	
C8	125.5 ppm (d)	$^3J(CP) = 4.2$ Hz
C9	143.3 ppm (d)	$^2J(CP) = 14.3$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_6F_2K_2O_6S_2$ (426.5)

^{19}F -NMR-Spektrum: (D_2O) -101.5 ppm (m) (relativ zu CCl_3F)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	125.4 ppm	$N^a) = 16.4$ Hz
C2	163.7 ppm (dd)	$^1J(CF) = 253.6$ Hz $^4J(CF) = 1.8$ Hz
C3	132.0 ppm	$N^a) = 5.4$ Hz
C4	131.2 ppm	$N^a) = 9.6$ Hz
C5	141.9 ppm (s)	
C6	119.4 ppm	$^3J(CF) = 26.2$ Hz $^4J(CF) = 2.5$ Hz $^5J(FF) = 24.0$ Hz

^{a)} $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|, m < n$

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a, H_b 7.93 – 7.99 ppm (m)

H_c 7.35 ppm (m)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_4Ba_2F_2O_{12}S_4$ (781.1)

^{19}F -NMR-Spektrum: (D_2O) -110.6 ppm (m) (relativ zu CCl_3F)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	126.4 ppm	$^2J(CF) = 26.8\text{ Hz}$ $^3J(CF) = -9.4\text{ Hz}$ $^5J(FF) = 15.4\text{ Hz}$
C2	160.0 ppm (d)	$^1J(CF) = 260.1\text{ Hz}$
C3	134.0 ppm	$N^a) = 16.7\text{ Hz}$
C4	135.2 ppm	$N^a) = 5.2\text{ Hz}$
C5	141.9 ppm (s)	
C6	130.0 ppm (s)	

^{a)} $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|$, $m < n$

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a	8.53 ppm (s)
H_b	8.35 ppm (s)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{11}K_2O_6PS_2$ (496.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -9.0 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	142.8 ppm (d)	$^2J(CP) = 4.1$ Hz
C2	142.6 ppm (d)	$^1J(CP) = 3.0$ Hz
C3	130.4 ppm (d)	$^2J(CP) = 22.4$ Hz
C4	125.6 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.1$ Hz
C5	148.5 ppm (s)	
C6	119.2 ppm (s)	
C7	135.2 ppm (d)	$^1J(CP) = 19.3$ Hz
C8	131.9 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.3$ Hz
C9	129.1 ppm (d)	$^3J(CP) = 8.1$ Hz
C10	129.6 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

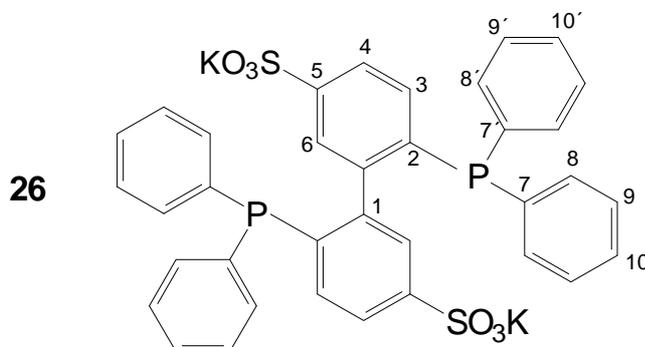
Summenformel (Molmasse): $C_{18}H_{11}K_2O_7PS_2$ (512.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) 39.0 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	144.0 ppm (d)	$^2J(CP) = 23.4$ Hz
C2	135.3 ppm (d)	$^1J(CP) = 107.8$ Hz
C3	132.8 ppm (d)	$^2J(CP) = 10.2$ Hz
C4	129.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 12.2$ Hz
C5	150.5 ppm (d)	$^4J(CP) = 3.0$ Hz
C6	121.8 ppm (d)	$^3J(CP) = 10.2$ Hz
C7	128.7 ppm (d)	$^1J(CP) = 106.1$ Hz
C8	133.0 ppm (d)	$^2J(CP) = 11.2$ Hz
C9	131.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 13.2$ Hz
C10	136.1 ppm (d)	$^4J(PC) = 3.0$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)



Summenformel (Molmasse): $C_{36}H_{26}K_2O_6P_2S_2$ (758.9)

^{31}P -NMR-Spektrum: (d_6 -DMSO) -15.7 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (d_6 -DMSO)

C1	147.0 ppm (t)	$N^a) = 48.7$ Hz
C2	137.4 ppm (t)	$N^a) = 13.2$ Hz
C3	133.6 ppm (s)	
C4	127.6 ppm (t)	$N^a) = 9.2$ Hz
C5	148.2 ppm (s)	
C6	125.2 ppm (s)	
C7/7'	136.6 ppm (t) $N^a) = 11.2$ Hz / 136.4 ppm (t) $N^a) = 10.2$ Hz	
C8/8'	133.0 ppm (t) $N^a) = 19.3$ Hz / 132.9 ppm (t) $N^a) = 20.3$ Hz	
C9/9'	128.3 ppm (s) / 128.2 ppm (s)	
C10	128.5 ppm (s)	

^{a)} $N(PC) = |^nJ(PC) + ^mJ(PC)|$, $m < n$

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{22}H_{17}P$ (312.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) -30.5 ppm (d) $^1J(PH) = 182$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	137.8 ppm (s)	
	135.3 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.8$ Hz
	133.8 ppm (d)	$^nJ(CP) = 5.1$ Hz
	133.0 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.6$ Hz
	132.6 ppm (s)	
	132.5 ppm (s)	
	132.4 ppm (d)	$^nJ(CP) = 2.0$ Hz
C3, C4, C6, C7, C8, C9	132.2 ppm (s)	
	129.0 ppm (s)	
	128.6 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.5$ Hz
	128.4 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.3$ Hz
	127.1 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.8$ Hz
	126.6 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.0$ Hz
	126.5 ppm (s)	
	126.2 ppm (s)	
C11	126.1 ppm (d)	$^nJ(CP) = 0.5$ Hz
	125.2 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.0$ Hz
	125.0 ppm (s)	
	25.6 ppm (d)	$^1J(CP) = 17.3$ Hz
	23.1 ppm (d)	$^1J(CP) = 12.2$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a	4.0 ppm (d)	$^1J(PH) = 182$ Hz
H_b, H_c	3.0, 2.7, 2.6, 2.5 ppm (m)	
$H_{aromatisch}$	7.2 - 8.0 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): C₂₂H₂₀BP (326.2)

³¹P-NMR-Spektrum: (CD₂Cl₂) -19.2 ppm (d) ¹J(PH) = 350 Hz

¹¹B-NMR-Spektrum: (CD₂Cl₂) -39.2 ppm (b)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum: (CD₂Cl₂)

C1, C2, C5, C10	133.9 ppm (s)		126.7 ppm (s)	
	133.8 ppm (s)		126.7 ppm (s)	
	133.7 ppm (d)	ⁿ J(CP) = 2.6 Hz	126.6 ppm (s)	
	133.5 ppm (d)	ⁿ J(CP) = 1.6 Hz	126.5 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 1.0 Hz
	133.3 ppm (s)		126.1 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 1.3 Hz
	133.2 ppm (s)		C11 26.8 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 32.5 Hz
	132.4 ppm (d)	ⁿ J(CP) = 11.0 Hz	25.1 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 34.3 Hz
	132.4 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 6.8 Hz		
C3, C4, C6, C7, C8, C9	129.9 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 7.7 Hz		
	129.6 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 1.7 Hz		
	129.0 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 2.0 Hz		
	128.7 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 3.4 Hz		
	128.6 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 1.5 Hz		
	128.5 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 1.0 Hz		
126.9 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 0.8 Hz			

¹H-NMR-Spektrum: (C₆D₆)

H _a	4.7 ppm (d)	¹ J(PH) = 350 Hz
H _b	0.9 – 1.8 ppm (b)	
H _c , H _d	2.4 – 2.5 ppm (m)	
H _{aromatisch}	6.9 – 7.7 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{22}H_{20}P_2$ (346.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) -128 ppm (t) $^1J(PH) = 195$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	139.0 ppm (s)	
	134.4 ppm(s)	
	133.2 ppm (s)	
	132.4 ppm (s)	
C3, C4, C6, C7, C8, C9	128.7 ppm (s)	
	128.1 ppm (s)	
	127.4 ppm (s)	
	126.5 ppm (s)	
	126.4 ppm (s)	
	125.5 ppm (s)	
C11	19.2 ppm (d)	$^nJ(CP) = 11.1$ Hz $\frac{^{13}C-NMR}{^1J(CH)} : (t)$ $^1J(CH) = 131.9$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a	3.12, 3.10, 3.09, 2.64, 2.62, 2.62	$^1J(PH) = 195$ Hz
H_b, H_c	2.8 – 2.7 ppm (m)	
$H_{aromatisch}$	7.1 – 8.0 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{26}H_{17}FeO_4P$ (480.2)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CDCl₃) 53.2 ppm (d) $^1J(PH) = 349$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CDCl₃)

C12	211.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.9$ Hz	
C1, C2, C5, C10	132.9 ppm (d)	$^nJ(CP) = 4.9$ Hz	
	132.7 ppm (d)	$^nJ(CP) = 3.0$ Hz	
	132.6 ppm (s)		
	132.5 ppm (s)		
	132.3 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.5$ Hz	
	132.0 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.7$ Hz	
	131.2 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.5$ Hz	
	131.1 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.0$ Hz	
	C3, C4, C6, C7, C8, C9	128.5 ppm (s)	
		128.2 ppm (d)	$^nJ(CP) = 1.7$ Hz
127.5 ppm (s)			
127.3 ppm (s)			
127.1 ppm (d)		$^nJ(CP) = 3.0$ Hz	
125.9 ppm (s)			
125.7 ppm (s)			
C11	125.5 ppm (s)		
	124.9 ppm (d)	$^nJ(CP) = 7.0$ Hz	
	124.8 ppm (d)	$^nJ(CP) = 3.0$ Hz	
	32.4 ppm (d)	$^1J(CP) = 27.5$ Hz	
	29.2 ppm (d)	$^1J(CP) = 28.6$ Hz	

1H -NMR-Spektrum: (CDCl₃)

H _a	5.7 ppm (d)	$^1J(PH) = 349$ Hz
H _b , H _c	3.5 (m), 3.2 (m), 2.9 ppm (m)	
H _{aromatisch}	7.1 - 8.2 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

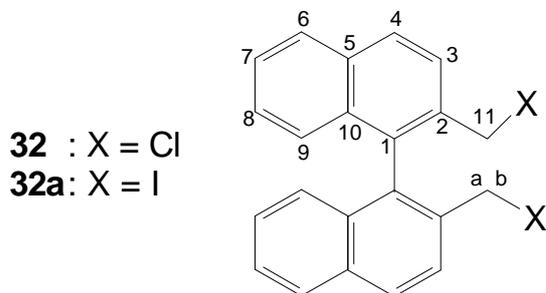
Summenformel (Molmasse): $C_{36}H_{30}P_2$ (524.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) $P_A = -11.7$ ppm (q) $^3J(PP) = 30$ Hz
 $P_B = 9.8$ ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1	32.1 ppm (d)	$^1J(PC) = 17.3$ Hz
	29.0 ppm (d)	$^1J(PC) = 22.4$ Hz
C2, C3	24.5 ppm (t)	$N = 30.5$ Hz
	21.9 ppm (dd)	$^nJ(PC) = 15.3, 19.8$ Hz
$C_{\text{aromatisch}}$ (Naphthyl + Phenyl)	138.8 – 125.0 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)



Summenformel (Molmasse): **32**: C₂₂H₁₆Cl₂ (351.3)
 32a: C₂₂H₁₆I₂ (534.2)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum:

	32 (CDCl ₃)	32a (CDCl ₃)
C1, C2, C5, C10	134.6 – 133.1 ppm	134.5 – 131.8 ppm
C3, C4, C6, C7 C8, C9	129.7 – 127.1 ppm	129.5 – 126.2 ppm
C11	45.2 ppm	5.4 ppm

¹H-NMR-Spektrum:

	32 (CDCl ₃)	32a (d ₆ -Aceton)
H _a , H _b	4.4 ppm (s)	4.2 ppm (m)
H _{aromatisch}	7.2 ppm – 8.1 ppm	6.9 ppm – 8.0 ppm

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{23}H_{19}P$ (326.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (C_6D_6) -5.8 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1, C2, C5, C10	136.2 – 132.8 ppm	
C3, C4, C6, C7 C8, C9	127.3 – 125.2 ppm	
C11	34.2 ppm (d)	$^1J(PC) = 16.6$ Hz
	31.0 ppm (d)	$^1J(PC) = 21.1$ Hz
C12	10.2 ppm (d)	$^1J(PC) = 21.4$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

H_a, H_b	2.6 – 2.5 ppm (m), 2.1 – 2.0 ppm (m)	
H_c	0.7 ppm (d)	$^2J(PH) = 1.0$ Hz
$H_{\text{aromatisch}}$	7.8 – 7.0 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): C₂₃H₂₂BP (340.2)

³¹P-NMR-Spektrum: (CDCl₃) 41.9 ppm

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum: (CDCl₃)

C1, C2, C5, C10	134.0 – 131.2 ppm	
C3, C4, C6, C7 C8, C9	129.0 – 125.8 ppm	
C11	31.1 ppm (d)	¹ J(PC) = 32.2 Hz
	30.6 ppm (d)	¹ J(PC) = 30.1 Hz
C12	8.6 ppm (d)	¹ J(PC) = 30.5 Hz

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃)

H _a , H _b	2.8 – 2.6 ppm (m), 2.3 – 2.2 ppm	
H _c	0.9 ppm (d)	² J(PH) = 9.5 Hz
H _d	1.6 – 1.2 ppm	
H _{aromatisch}	7.8 – 7.0 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{52}H_{40}P_2$ (726.8)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) 4.5 ppm
4.2 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	136.2 – 132.4 ppm	
C3, C4, C6, C7 C8, C9	130.3 – 125.0 ppm	
C11	32.3 – 30.8 ppm (m)	
C12	29.7 ppm (d)	$^1J(PC) = 24.4$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a, H_b, H_c, H_d	2.8 – 2.3 ppm (m)	$^2J(PH) = 12.0$ Hz
$H_{\text{aromatisch}}$	8.1 – 7.1 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{52}H_{46}B_2P_2$ (754.5)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) 49.3 ppm
48.2 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	134.3 – 130.4 ppm	
C3, C4, C6, C7 C8, C9	129.6 – 125.8 ppm	
C11	30.4 ppm (d)	$^1J(PC) = 30.5$ Hz
	29.9 ppm (d)	$^1J(PC) = 30.5$ Hz
	29.2 ppm (d)	$^1J(PC) = 26.3$ Hz
	29.1 ppm (d)	$^1J(PC) = 23.3$ Hz
C12	27.8 ppm (d)	$^1J(PC) = 22.2$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{58}H_{44}P_2$ (802.9)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

13.9 ppm	
13.7 ppm	$^7J(PP) = 2.9$ Hz
11.6 ppm	
10.3 ppm	$^7J(PP) = 2.9$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2 32.7 – 30.0 ppm (m)

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a, H_b, H_c, H_d	2.7 – 2.0 ppm (m)	$^2J(PH) = 12.0$ Hz
$H_{aromatisch}$	8.0 – 6.7 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{58}H_{50}B_2P_2$ (830.6)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)
51.9 ppm
51.6 ppm
51.2 ppm
49.7 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2 31.6 – 26.6 ppm (m)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{66}H_{48}P_2$ (903.1)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)
10.9 ppm
9.9 ppm
8.8 ppm
8.7 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1, C2 33.1 – 29.7 ppm (m)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{66}H_{54}B_2P_2$ (930.7)

^{31}P -NMR-Spektrum: (C_6D_6)
50.9 ppm
50.1 ppm
49.7 ppm
49.2 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1, C2 31.9 – 27.4 ppm (m)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{47}H_{38}P_2$ (664.8)

^{31}P -NMR-Spektrum: (C_6D_6) 7.1 ppm
5.4 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1, C2, C3 30.6 – 28.9 ppm (m)
25.3 – 24.7 ppm (m)

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{47}H_{44}B_2P_2$ (692.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) 47.8 ppm (breit)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	133.9 – 130.5 ppm	
C3, C4, C6, C7 C8, C9	129.1 – 125.8 ppm	
C11	30.2 ppm (d) 29.9 ppm (d)	$^1J(PC) = 12.2$ Hz $^1J(PC) = 12.2$ Hz
C13	29.3 ppm (t)	$^2J(PC) = 15.3$ Hz
C12	24.8 ppm (dd)	$^1J(PC) = 27.5$ Hz $^3J(PC) = 11.7$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{29}H_{24}NP$ (417.5)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) 6.3 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) / (C_6D_6)^{*}

C14	162.0 ppm (d)	$^3J(PC) = 11.1$ Hz
C18	149.5 ppm (d)	$^5J(PC) = 6.7$ Hz
C16	136.4 ppm (s)	
C1 – C10, C15, C17	133.9 – 121.4 ppm	
C13	35.2 ppm (d) [*]	$^2J(PC) = 17.6$ Hz
C11, C12	32.6 ppm (d) [*]	$^nJ(PC) = 18.0$ Hz
	29.4 ppm (d) [*]	$^nJ(PC) = 23.0$ Hz
	26.4 ppm (d) [*]	$^nJ(PC) = 19.3$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): C₂₉H₂₇BNP (431.3)

³¹P-NMR-Spektrum: (CDCl₃) 48.7 ppm

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum: (CDCl₃)

C14	160.2 ppm (d)	³ J(PC) = 11.8 Hz
C18	149.6 ppm (s)	
C16	136.8 ppm (s)	
C1 – C10, C15, C17	133.9 – 121.9 ppm	
C13	31.3 ppm (s)	
C11, C12	30.3 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 32.5 Hz
	29.5 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 30.5 Hz
	22.7 ppm (d)	ⁿ J(PC) = 28.5 Hz

¹H-NMR-Spektrum: (CD₂Cl₂)

H _a – H _f	3.3 – 2.0 ppm
H _g	1.0 – 0.1 ppm
H _{aromatisch}	8.7 – 7.2 ppm

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{34}H_{52}P_2Si_4$ (635.1)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) -168.7 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2, C5, C10	139.0 ppm (d)	$^nJ(PH) = 9.5$ Hz
	134.6 ppm (s)	
	133.0 ppm (s)	
	132.6 ppm (s)	
C3, C4, C6, C7, C8, C9	128.5 ppm (d)	$^nJ(PH) = 12.1$ Hz
	128.0 ppm (s)	
	127.6 ppm (s)	
	126.3 ppm (s)	
	126.1 ppm (s)	
	125.1 ppm (s)	
C11	19.9 ppm (d)	$^nJ(CP) = 11.1$ Hz
		^{13}C -NMR : (t)
		$^1J(CH) = 130.0$ Hz
C12	0.7 ppm (d)	$^2J(CP) = 8.1$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a, H_b	3.01, 2.97, 2.80, 2.79, 2.76, 2.75 ppm	$^2J(HH) = 14.9$ Hz
$H_{aromatisch}$	8.0 – 7.1 ppm	
H_c	0.04 ppm (d)	$^3J(PH) = 4.2$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{26}H_{48}P_2Si_4$ (535.0)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) -162.3 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2	140.9 ppm (d)	$^nJ(PH) = 4.0$ Hz
	140.4 ppm (d)	$^nJ(PH) = 8.1$ Hz
C3, C4, C5, C6	130.7 ppm (s)	
	129.7 ppm (d)	$^nJ(PH) = 11.2$ Hz
	127.2 ppm (s)	
	125.5 ppm (d)	$^nJ(PH) = 2.0$ Hz
C7	18.3 ppm (d) $^nJ(CP) = 11.0$ Hz	^{13}C -NMR : (t) $^1J(CH) = 131.8$ Hz
C8	1.0 ppm	

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a, H_b	2.95, 2.94, 2.91, 2.90, 2.82, 2.81, 2.79, 2.78 ppm
$H_{aromatisch}$	7.6 – 7.2 ppm
H_c	0.14 ppm (d) $^2J(PH) = 7.4$ Hz

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{14}H_{16}P_2$ (246.2)

^{31}P -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2) -125.5 ppm (t) $^1J(PH) = 191$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

C1, C2	140.7 ppm (s)	
	139.6 ppm (s)	
C3, C4, C5, C6	130.4 ppm (s)	
	128.9 ppm (d)	$^nJ(PH) = 4.0$ Hz
	128.1 ppm (s)	
	125.8 ppm (s)	
C7	18.3 ppm (d)	$^nJ(CP) = 11.2$ Hz $\frac{^{13}C-NMR}{^1J(CH)} : (t)$ $^1J(CH) = 131.0$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (CD_2Cl_2)

H_a	2.9 ppm	$^1J(PH) = 191$ Hz
$H_{aromatisch}$	7.4 – 7.2 ppm	
H_b, H_c	2.8 – 2.6 ppm	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{12}H_{10}NaO_3PS$ (288.2)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -36.1 ppm (d) $^1J(PH) = 226$ Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	127.3 ppm (s)	
C2	133.6 ppm (d)	$^2J(CP) = 16.3$ Hz
C3	125.7 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.1$ Hz
C4	142.8 ppm (s)	
C5	138.2 ppm (s)	
C6	134.4 ppm (d)	$^2J(CP) = 17.3$ Hz
C7	129.1 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.1$ Hz
C8	129.3 ppm (s)	

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{19}H_{15}Na_2O_6PS_2$ (480.4)

^{31}P -NMR-Spektrum: (D_2O) -9.2 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (D_2O)

C1	141.5 ppm (d)	$^1J(CP) = 14.3$ Hz
C2	133.7 ppm (d)	$^2J(CP) = 18.3$ Hz
C3	126.0 ppm (d)	$^3J(CP) = 6.1$ Hz
C4	143.8 ppm (s)	
C5	34.6 ppm (d)	$^1J(CP) = 13.6$ Hz
C6	137.1 ppm (d)	$^2J(CP) = 7.1$ Hz
C7	129.9 ppm (d)	$^3J(CP) = 7.1$ Hz
C8	129.0 ppm (s)	
C9	126.8 ppm (d)	$^5J(CP) = 3.1$ Hz

1H -NMR-Spektrum: (D_2O)

H_a, H_b	3.2 ppm
$H_{\text{aromatisch}}$	7.7 – 6.9 ppm

Tab.5.2: NMR - spektroskopische Daten (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse): $C_{27}H_{39}O_9PS_3Si_3$ (719.0)

^{31}P -NMR-Spektrum: (C_6D_6) -4.0 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: (C_6D_6)

C1	137.7 ppm (s)	
C2	134.3 ppm (d)	$^2J(CP) = 19.7$ Hz
C3	125.5 ppm (s)	
C4	141.1 ppm (s)	
C5	0.3 ppm (s)	

5.3 Massenspektrometrische Daten

**Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten der Verbindungen
28, 28a, 29-31, 34-39, 41**

28 C ₂₂ H ₁₇ P		
m / e	rel. Int	Molekülonen / Fragmentionen
312	100.0	M ⁺
297	62.5	M ⁺ -H, -CH ₂
266	34.2	M ⁺ -CH ₂ PH
252	17.8	M ⁺ -(CH ₂) ₂ PH
184	11.2	M ⁺ -C ₁₀ H ₆ , -2H
171	13.7	M ⁺ -C ₁₀ H ₆ CH ₂ , -H
138	22.4	C ₁₀ H ₆ C ⁺
126	11.8	C ₁₀ H ₆ ⁺

28a C ₂₂ H ₂₀ BP		
m / e	rel. Int	Molekülonen / Fragmentionen
326	12.8	M ⁺
325	5.4	M ⁺ -H
312	100.0	M ⁺ -BH ₃
297	26.7	M ⁺ -H, -BH ₃ , -CH ₂
266	21.0	M ⁺ -CH ₂ PH, -BH ₃
252	10.8	M ⁺ -(CH ₂) ₂ PH, -BH ₃
184	3.8	M ⁺ -C ₁₀ H ₆ , -2H, -BH ₃
171	5.0	M ⁺ -C ₁₀ H ₆ , -2H, -BH ₃
138	8.8	C ₁₀ H ₆ C ⁺
126	10.0	C ₁₀ H ₆ ⁺

Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

29 C ₂₂ H ₂₀ P		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
346	11.2	M ⁺
313	36.4	M ⁺ -PH ₂
312	41.8	M ⁺ -PH ₂ , -H
297	27.4	M ⁺ -CH ₂ PH ₂ , -2H
266	73.6	M ⁺ -CH ₂ PH ₂ , -PH ₂
265	100.0	M ⁺ -CH ₂ PH ₂ , -PH ₂ , -H
252	17.8	M ⁺ -2(CH ₂) ₂ PH ₂
171	4.1	C ₁₀ H ₆ CH ₂ P ⁺
138	8.8	C ₁₀ H ₆ C ⁺
126	17.6	C ₁₀ H ₆ ⁺

30 C ₂₆ H ₁₇ FeO ₄ P		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
480	8.3	M ⁺
452	8.7	M ⁺ -CO
396	31.5	M ⁺ -3CO
368	40.2	M ⁺ -4CO
366	100.0	M ⁺ -4CO, -2H
312	41.8	M ⁺ -4CO, -Fe
297	3.2	M ⁺ -4CO, -Fe, -CH ₂ , -H
266	24.2	M ⁺ -4CO, -Fe, -CH ₂ PH
252	8.1	M ⁺ -4CO, -Fe, -(CH ₂) ₂ PH
184	16.2	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ PH ⁺
138	5.3	C ₁₀ H ₆ C ⁺
126	2.6	C ₁₀ H ₆ ⁺
56	9.7	Fe ⁺

Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

31 C ₃₆ H ₃₀ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
524	84.0	M ⁺
416	10.3	M ⁺ -C ₆ H ₅ , -P
311	23.1	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	10.2	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂
265	100.0	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂ PH
252	19.1	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -(CH ₂) ₂ P
213	13.6	C ₂ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂ ⁺
183	56.6	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
138	11.1	C ₁₀ H ₆ C ⁺
126	18.1	C ₁₀ H ₆ ⁺
108	89.2	PC ₆ H ₅ ⁺
77	27.4	C ₆ H ₅ ⁺

34 C ₅₂ H ₄₀ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
726	3.8	M ⁺
592	34.0	M ⁺ -CHC ₆ H ₄ CH ₂ P
578	5.5	M ⁺ -C ₆ H ₄ CH ₂ P
432	7.9	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ P ⁺
401	7.7	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ ⁺
311	72.3	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	11.1	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂
265	100.0	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂ PH
252	14.3	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -(CH ₂) ₂ P
183	7.2	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
138	4.0	C ₁₀ H ₆ C ⁺
135	14.2	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ P ⁺
126	6.4	C ₁₀ H ₆ ⁺

Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

35 C ₅₈ H ₄₄ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
802	26.8	M ⁺
522	37.1	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂
491	44.4	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂ P
477	100.0	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂ PCH ₂
401	13.7	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄
325	12.4	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ ⁺
311	75.9	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	41.9	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - CH ₂
265	73.3	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - CH ₂ PH
252	13.7	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - (CH ₂) ₂ P
183	22.9	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
180	16.3	CH ₂ C ₁₂ H ₈ CH ₂ ⁺
152	10.7	C ₁₂ H ₈ ⁺
126	5.4	C ₁₀ H ₆ ⁺

36 C ₆₆ H ₄₈ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
903	5.8	M ⁺
621	21.9	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂
592	52.00	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂ P
578	14.4	M ⁺ - C ₂₀ H ₁₂ (CH ₂) ₂ PCH ₂
325	10.2	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ ⁺
311	100.0	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	23.4	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - CH ₂
265	98.3	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - CH ₂ PH
252	16.7	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ - (CH ₂) ₂ P
183	11.2	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
152	10.7	C ₁₂ H ₈ ⁺
140	4.8	C ₁₀ H ₆ CH ₂ ⁺
126	5.5	C ₁₀ H ₆ ⁺

Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

37a C ₄₇ H ₄₄ B ₂ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
678	4.6	M ⁺ -BH ₃
664	3.3	M ⁺ -2BH ₃
353	6.0	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁺
339	2.7	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ CH ₂ ⁺
325	2.4	C ₂₂ H ₁₆ PCH ₂ ⁺
311	26.4	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	18.5	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂
265	100.0	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂ PH
252	44.4	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -(CH ₂) ₂ P
183	16.6	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
152	8.2	C ₁₂ H ₈ ⁺
140	15.8	C ₁₀ H ₆ CH ₂ ⁺
126	72.1	C ₁₀ H ₆ ⁺
38 C ₂₉ H ₂₄ NP		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
417	46.8	M ⁺
311	2.5	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	17.0	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂
265	22.4	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂ PH
252	3.6	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -(CH ₂) ₂ P
183	3.0	C ₁₀ H ₆ (CH ₂) ₂ P ⁺
152	7.8	C ₁₂ H ₈ ⁺
136	100.0	C ₅ H ₃ N(CH ₂) ₂ P ⁺
106	40.7	C ₅ H ₄ N(CH ₂) ₂ ⁺
92	5.1	C ₅ H ₄ NCH ₂ ⁺
78	2.8	C ₅ H ₄ N ⁺

Tab.5.3: Massenspektrometrische Daten (Fortsetzung)

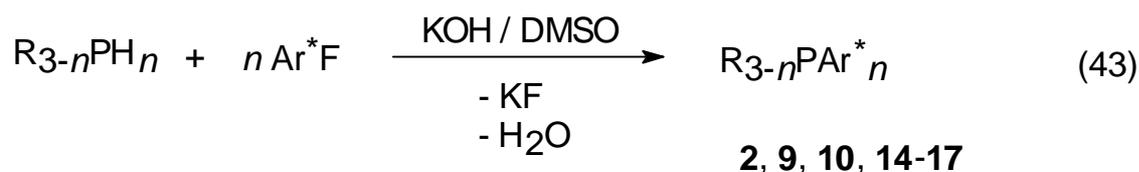
39 C ₃₄ H ₅₂ P ₂ Si ₄		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
634	1.3	M ⁺
561	6.8	M ⁺ -Si(CH ₃) ₃
488	1.3	M ⁺ -2Si(CH ₃) ₃
457	2.2	M ⁺ -P(Si(CH ₃) ₃) ₂
384	3.7	M ⁺ -P(Si(CH ₃) ₃) ₂ , -Si(CH ₃) ₃
311	2.4	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺
297	2.6	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂
265	7.9	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -CH ₂ PH
252	2.3	C ₂₂ H ₁₆ P ⁺ -(CH ₂) ₂ P
73	100.0	Si(CH ₃) ₃ ⁺

41 C ₁₄ H ₁₆ P ₂		
m / e	rel. Int	Molekülionen / Fragmentionen
244	20.3	M ⁺ -2H
213	12.5	M ⁺ -PH ₂
199	22.4	M ⁺ -CH ₂ PH ₂
178	55.1	M ⁺ -2PH ₂ , -2H
165	100.0	C ₁₂ H ₈ CH ₂ ⁺
152	23.5	C ₁₂ H ₈ ⁺
89	32.9	C ₆ H ₄ CH ⁺
76	31.7	C ₆ H ₄ ⁺

6. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßte sich mit der Synthese wasserlöslicher, sekundärer und tertiärer Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten.

Die tertiären wasserlöslichen Phosphane **2**, **9**, **10** und **14** - **17** mit sulfonierten aromatischen Resten $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K}$ und $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ lassen sich durch nucleophile Substitution des Fluors in $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$ (**1**) bzw. $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(SO}_3\text{K)}_2$ (**5**) mit PH_3 , primären oder sekundären Phosphanen im superbasischen Medium $\text{DMSO} / \text{KOH}_{\text{fest}}$ in guten Ausbeuten darstellen (Gl.(43)).



R = Alkyl, Aryl, H

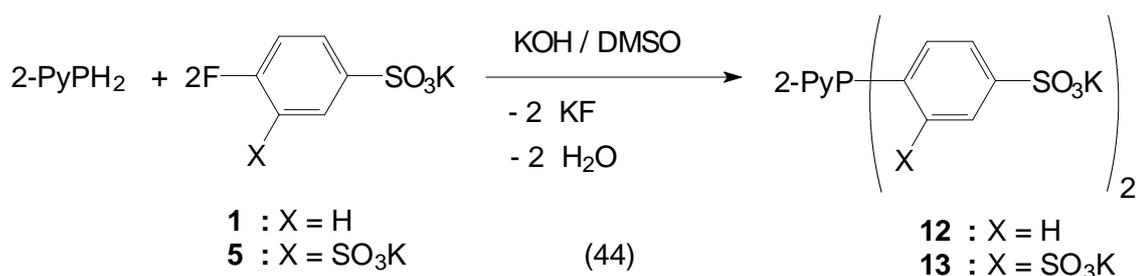
Ar* = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$, $2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})_2$

$n = 1 - 3$

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an $\mathbf{2} \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ besitzt das Trianion $[\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3]^{3-}$ C₃-Symmetrie. Die P-C-P-Bindungswinkel ($103.5(2)^\circ$) und P-C-Bindungslängen ($1.843(4) \text{ \AA}$) in **2** sind mit denen in PPh_3 nahezu identisch.

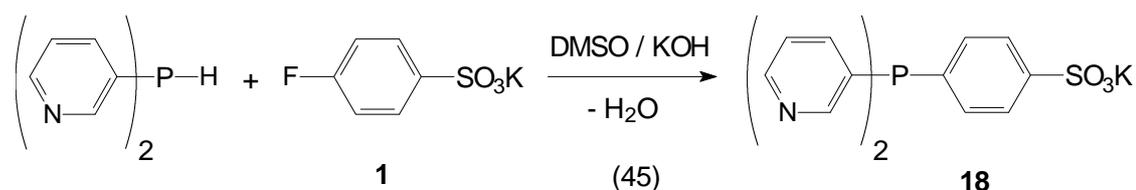
Im Vergleich zu dem Rh^{I} -Komplex von TPPTS (**L1**) liefert der von **2**, bei der Rh^{I} -katalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen zu Heptanal im Zweiphasensystem, geringere Olefin-Umsatzraten und zeigt eine geringere Aktivität. Das n/iso – Verhältnis ist bei dem Rh^{I} -Komplex von **2** jedoch günstiger als bei dem von TPPTS.

Durch Variation des primären Phosphans gelang es, auch die tertiären wasserlöslichen Phosphane mit heterozyklischen Substituenten **12** und **13** in guten Ausbeuten darzustellen (Gl.(44)).

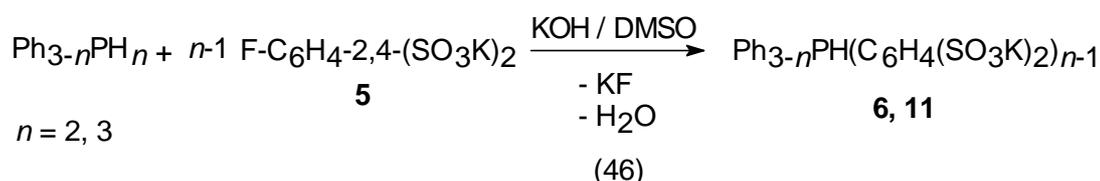


Die Phosphane **12** und **13** sind zweizählige wasserlösliche P,N-Donatorsysteme. Die Protonierung von **12** mit HNO_3 liefert bei einem pH-Wert < 2 die zweifach protonierte Form **12b** in relevanter Menge (70% bei pH = 1). Das am Pyridyl-Stickstoff einfach protonierte Phosphan **12a** liegt bei pH = 2.6 zu 89.8% vor. Im schwach sauren bis basischen Bereich (pH > 5) existiert praktisch nur noch das Phosphan **12**.

Durch Reaktion von Di-(3-Pyridyl)-phosphan mit **1** im superbasischen Medium DMSO/KOH gelang es, das wasserlösliche tertiäre Phosphan **18**, einen potentiell interessanten Katalysatorliganden für die Rh-katalysierte Hydroformylierung längerkettiger Olefine im Zweiphasensystem, in guter Ausbeute darzustellen (Gl.(45)).



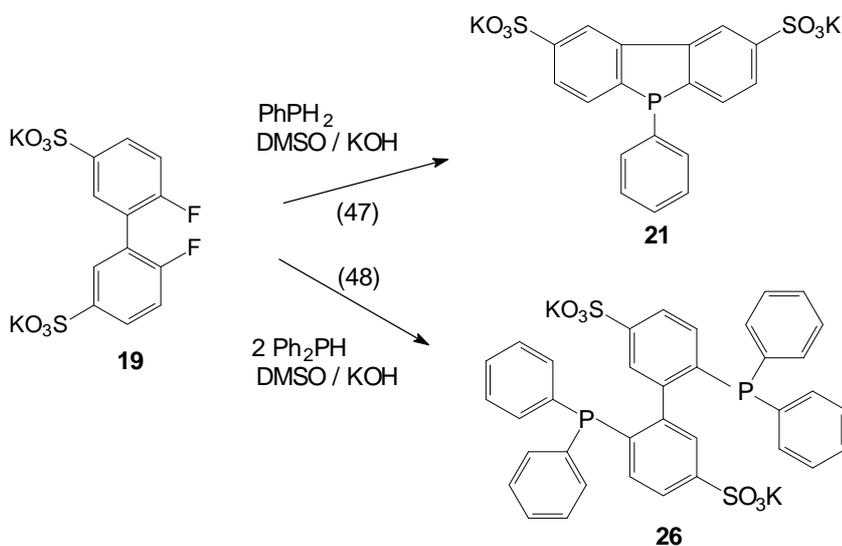
Durch Umsetzung von **5** mit PH_3 oder Phenylphosphan konnten die ersten sekundären wasserlöslichen Phosphane **6** und **11** mit sulfonierten aromatischen Substituenten dargestellt werden (Gl.(46)).



Der Versuch, das primäre wasserlösliche Phosphan mit dem sulfonierten aromatischen Rest 2,4,6-C₆H₂(SO₃K)₃ durch Umsetzung von PH₃ mit F-C₆H₂-2,4,6-(SO₃K)₃ **7** im superbasischen Medium DMSO / KOH darzustellen, scheiterte. Die Abschirmung des Reaktionszentrums (C-F) durch die beiden *o*-ständigen Sulfonat-Gruppierungen verhindert den nucleophilen Angriff des im Reaktionsmedium gebildeten PH₂⁻ - Ions.

Quantenchemische Berechnungen an Fluorbenzol und den NH₄⁺-Salzen von **1**, **5** und **7** (**1'**, **5'**, **7'**) zeigen, daß die positive Ladung des ipso C-Atoms von der Anzahl der elektronenziehenden Sulfonat-Gruppierungen abhängt. Die Berechnungen der Bildungs- und Reaktionsenthalpien von **1'**, **5'**, **7'** bzw. PhPH₂, 4-SO₃NH₄C₆H₄-PH₂ (**1''**), 2,4-(SO₃NH₄)₂C₆H₃-PH₂ (**5''**) und 2,4,6-(SO₃NH₄)₃-PH₂ (**7''**) belegen, daß die Phosphinierung durch die *o*-ständigen Sulfonat-Gruppierungen in **5'** und **7'** sterisch gehindert ist und in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis das F-Atom im dreifach sulfonierten Fluorbenzol (**7**) nicht durch PH₂⁻ substituiert werden kann.

Die Arylierung von Phenylphosphan mit dem zweifach sulfonierten 2,2'-Difluorbiphenyl (**19**) im superbasischen Medium DMSO / KOH liefert das sulfonierte Dibenzophosphol (**21**) in selektiver Weise (Gl.(47)).



Im Gegensatz zu dem tertiären sulfonierten Phosphan **9** wird **21** in neutraler wäßriger Lösung langsam zum Phosphanoxid **21a** oxidiert. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an **21a** · 2H₂O liegen die beiden Sechsringe und der planare Phosphoring annähernd in einer Ebene. Die P-C – Bindungslängen und C-P-C – Valenzwinkel sind mit denen im 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid gut vergleichbar.

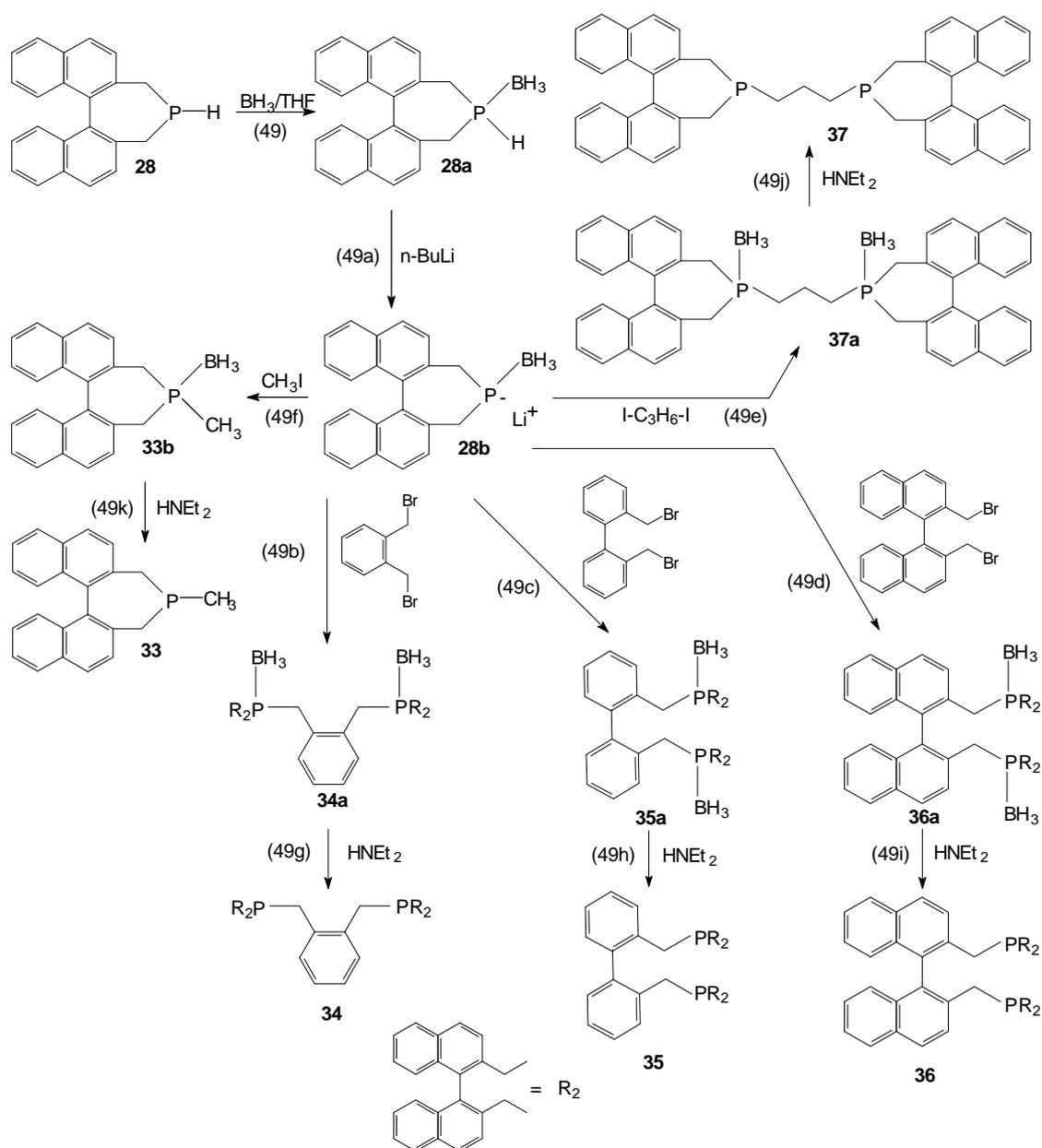
Bei der Arylierung von Diphenylphosphan mit **19** im superbasischen Medium bildet sich das neue zweizählige wasserlösliche Phosphan **26** (Gl.(48)), das als Ligand für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen im Zweiphasensystem von potentieller Bedeutung ist.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit war der Synthese von Phosphanliganden mit axialchiralem 1,1'-Binaphthyl- und 1,1'-Biphenyl-rückgrat gewidmet.

Die Phosphinierung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (**L15**) mit PH₃ im superbasischen Medium DMSO / KOH_{fest} liefert stets ein Gemisch aus dem zyklischen sekundären Phosphan **28** und dem diprimären Phosphanoxid **29b**. Die selektive Darstellung des sekundären Phosphans **28** gelang durch Umsetzung von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl (**32**), das durch Halogenaustausch mit LiCl in DMF aus der Dibromverbindung auf einfache Weise zugänglich ist, mit PH₃ im Zweiphasensystem DMSO-wäss.KOH / Toluol. Bei Bildung von **28** aus **32** geht die C₂-Symmetrie des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrats verloren. Die daraus resultierende Inäquivalenz der beiden Naphthyl-Systeme führt zu einer Verdopplung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale für die C-Atome der Naphthyl-Einheit. In Übereinstimmung hiermit zeigen die CH₂-Gruppen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei Dubletts ($\delta\text{C} = 25.5, 23.1$ ppm; $^1\text{J}(\text{PC}) = 17.3, 12.2$ Hz).

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an **28** · 0.5C₆H₅CH₃ beträgt der dem Binaphthylrückgrat gegenüberliegende C-P-C – Bindungswinkel 99.5(2)° und der Dihedralwinkel den die Ebenen der beiden Naphthylringsysteme einschließen 67.6(5)°.

28 zeigt typische Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetallen und Hauptgruppenverbindungen mit Akzeptorcharakter wie z.B. BH_3 (Gl.(49)) und lässt sich aufgrund der Reaktivität der P-H – Gruppierung vielfältig derivatisieren. Durch Addition von Vinyldiphenylphosphan gelang es das di-tertiäre Phosphan **31** darzustellen.



Ausgehend von dem Boranaddukt **28a**, das im Gegensatz zu **28** mit n -Butyllithium selektiv und glatt metalliert werden kann (Gl.(49a)), konnten die BH_3 -geschützten ein- und zweizähligen Phosphane **33a** – **37a** mit

1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrat dargestellt werden (Gl.(49b) bis (49f)). Durch Abspaltung der BH₃-Schutzgruppe mit Diethylamin wurden die entsprechenden Phosphanliganden **33** – **37** nahezu quantitativ erhalten (Gl.(49g) – (49k)).

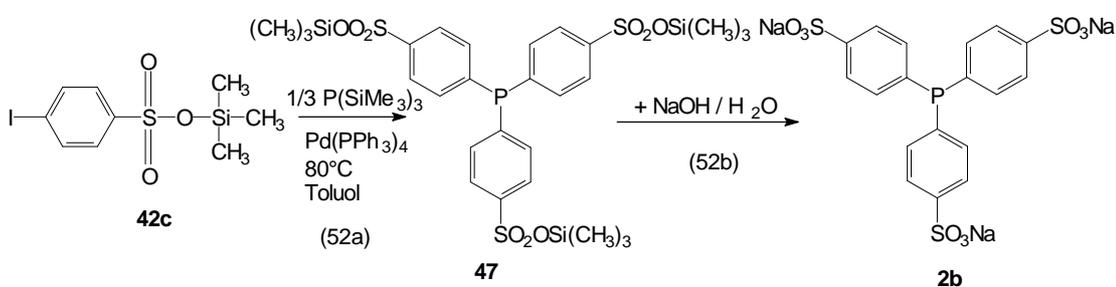
Die BH₃-Addukte **35a** bzw. **36a** und die entsprechenden freien Phosphane **35** bzw. **36** mit jeweils drei axialchiralen Einheiten liegen in Form der drei Diastereomerenpaare SSS(RRR), SRS(RSR) und SSR(RRS) vor. Durch die zusätzliche chemische Inäquivalenz des Phosphoratoms in dem Diastereomerenpaar SSR(RRS) zeigen die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren jeweils vier Signale.

Quantenchemische Berechnungen an **36** und den kleineren Bausteinen **28** und **29** ergaben, daß für **36** viele energiearme Konformationen existieren, von denen einige in der Lage sind, einkernige Übergangsmetallkomplexe zu bilden. Mehrkernige hochkoordinierende Komplexe, die sich durch Verbrückung von mehreren Metallzentren über zweizählige Phosphane bilden, verfügen im Gegensatz zu einkernigen Komplexen nur über geringe katalytische Aktivität.

Versuche, das diprimäre Phosphan **29** durch Reaktion der 2,2'-Bis(halogenmethyl)-1,1'-binaphthyl-Verbindungen **L15**, **32** und **32a** mit PH₃ unter verschiedenen PH₃-Drücken im Zweiphasensystem darzustellen, scheiterten. Erst durch die Umsetzungen stöchiometrischer Mengen Lithium-bis-(trimethylsilyl)phosphan, das durch selektive Metallierung von Tris-(trimethylsilyl)phosphan mit n-Butyllithium zugänglich ist, mit **L15** bzw. Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl (**L20**) (Gl.(50a) und anschließender Hydrolyse der gebildeten Silylphosphane **39** bzw. **40** gelang es, die ersten diprimären Phosphane mit Binaphthyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrat **29** bzw. Biphenyl-2,2'-bis(methylen)-Rückgrat **41** darzustellen (Gl.(50b)).

Weise darstellen (Gl.(51a)). Die Umsetzung von Benzylphosphan mit zwei Äquivalenten **42** liefert das tertiäre wasserlösliche Phosphan **46** (Gl.(51b)).

Durch palladiumkatalysierte Reaktion von Tris-(trimethylsilyl)phosphan mit dem Trimethylsilylester der *p*-Iodbenzolsulfonsäure (**42c**) in Toluol gelang es in einer Art Stille-Kupplung das tertiäre Phosphan **47** darzustellen (Gl.(52a)), das sich durch Hydrolyse mit wässriger NaOH in das wasserlösliche tertiäre Phosphan **2b** überführen läßt (Gl.(52b)).



Die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen umfaßte die eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung, insbesondere durch ³¹P-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie. Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen erwies sich die Massenspektrometrie als geeignete Methode um zusätzliche Informationen über die Identität der dargestellten Phosphane **28 – 31** und **34 – 39** und **41** zu erhalten.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders erwähnt, in einer trockenen Stickstoff- oder Argonatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff oder Argon gesättigt^[108 - 110].

Die Ausgangsverbindungen wurden als Handelschemikalien von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Riedel de Haen, Lancaster und Strem bezogen oder waren Geschenke der Firmen Bayer AG oder Hoechst AG, die gegebenenfalls spektroskopisch untersucht und, sofern erforderlich, gereinigt wurden.

7.2 Charakterisierung der Verbindungen

NMR-Spektroskopie: Die Messung der ³¹P-NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Varian FT 80A (32.2 MHz), Jeol FX 90 Q (36.23 MHz) und Bruker AMX 400 (161.89 MHz). Als externe Referenzsubstanz wurde 85%ige H₃PO₄ verwendet. ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Spektren wurden an den Geräten Jeol FX 90 Q (22.49 MHz bzw. 89.55 MHz), Bruker AC 250 (62.90 MHz) und Bruker AMX 400 (100.63 MHz bzw. 400.10 MHz) aufgenommen. Das Signal des Lösungsmittels diente hierbei als interner Standard. Die ¹¹B-NMR-Spektren wurden an dem Gerät Bruker AC 250 (80.25 MHz) aufgenommen. Als externe Referenzsubstanz wurde BF₃·OEt₂ verwendet.

Infrarotspektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer in Lösung zwischen KBr-Platten gemessen.

Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden von Frau Jutta Köster, Organische Chemie der BUGH Wuppertal, an einem Varian MAT 311 A aufgenommen.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen der neu synthetisierten Verbindungen führten Herr Dipl.-Ing. Ralf Radon, Analytische Chemie der BUGH Wuppertal, sowie das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen durch.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Reflexintensitäten wurden unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung an einem Siemens-P4-Diffraktometer aufgenommen. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programm Siemens SHELXTL Plus (VMS) angewendet.

Potentiometrische Titrationskurven: Die potentiometrischen Titrationskurven wurden an der Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum (Arbeitskreis Prof. Sheldrick) an einem Metrohm Titroprozessor 691 mit Dosimat 665 unter Verwendung einer Metrohm Double-Junction Glaselektrode 6.0219.100 aufgenommen.

7.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden kommerziell bezogen: Fluorbenzol, Schwefelsäure, Oleum, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Bariumcarbonat, Natriumcarbonat, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Isopropanol, 2,2'-Difluorbiphenyl, Bis-2,2'-dibrommethylbiphenyl, Dimethylformamid, Natriumiodid, Kaliumiodid, Lithiumchlorid, Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran · BH₃, Diethylamin, Dimethoxyethan, Lithiumaluminiumhydrid, Pentan, Petrolether, Methylenechlorid, 1,3-Diiodpropan, 1,3-Dibrompropan, Methyljodid, α,α'-o-Dibromxylool, Butyllithium(1.6m Lösung in Hexan),

Methylolithium (1.6m Lösung in Diethylether), Methanol, Brom, Chlortrimethylsilan, Dichlorphenylphosphan, Palladiumacetat, Palladium(II)chlorid, Vinylpyridin, Wasserstoffperoxid (30%ige Lösung in Wasser), Tetraakis(triphenylphosphan)-palladium(0).

7.3.1 Darstellung der Phosphane

Phenylphosphan PhPH_2

Phenylphosphan wurde durch Reduktion von Dichlorphenylphosphan mit Lithiumaluminiumchlorid in Diethylether dargestellt^[56].

Ausbeute: 70 % d.Th.

Diphenylphosphan Ph_2PH

Diphenylphosphan wurde durch Reduktion von Chlordiphenylphosphan mit Lithiumaluminiumchlorid in Diethylether dargestellt^[56].

Ausbeute: 61 % d.Th.

Tris(trimethylsilyl)phosphan $\text{P}(\text{SiCH}_3)_3$

Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde durch Reaktion von weißem Phosphor mit einer Na/K-Legierung in Dimethoxyethan und anschließender Umsetzung der gebildeten Phosphide mit Chlortrimethylsilan dargestellt^[88].

Ausbeute: 55 % d.Th.

Benzylphosphan PhCH_2PH_2

Benzylphosphan wurde freundlicherweise von Dipl. Chem. M. Tepper zur Verfügung gestellt.

Diphenylvinylphosphan $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2$

Diphenylvinylphosphan wurde freundlicherweise von Frau Dr. A. Heßler überlassen.

2-Pyridylphosphan 2-PyPH_2

Bis-3-Pyridylphosphan $(3\text{-Py})_2\text{PH}$

Phenyl-2,4,6-triisopropylphenylphosphahn $2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{Ph})\text{PH}$

Methyl-2,4,6-triisopropylphenylphosphahn $2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})\text{PH}$

2-Pyridylphosphan, Bis-3-Pyridylphosphan, Phenyl-2,4,6-triisopropylphenylphosphahn und Methyl-2,4,6-triisopropylphenylphosphahn wurden freundlicherweise von Dr. F. Bitterer bereitgestellt.

Phosphan PH_3

Phosphan wurde freundlicherweise von Dr. N. Weferling (Clariant GmbH, Werk Knapsack) kostenlos überlassen.

7.3.2 Darstellung der organischen Verbindungen

7.3.2.1 Darstellung von 1a

93.3 ml (96.1 g, 1.0 mol) Fluorbenzol wurden im Verlauf von 1h unter intensivem Rühren in 200 ml (349.5 g, 3.0 mol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch auf

300 g Eis gegossen und die wäßrige Lösung anschließend mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (20° C, 1.0 mbar) wurde der verbliebene Rückstand im Vakuum destilliert (Kp. 86-88° C, 0.1 mbar).

Ausbeute: 175 g (90 % d.Th.)

Schmelzpunkt: 35-38° C

7.3.2.2 Darstellung von **1b**

100 g (0.51 mol) **1a** wurden mit 250 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und die Reaktionslösung mit 350 ml Wasser versetzt. Nach 2 h Erhitzen am Rückfluß wurden alle flüchtigen Anteile abgezogen. Dabei blieb **1b** als farblose Flüssigkeit zurück.

Ausbeute: 84 g (94 % d.Th.)

7.3.2.3 Darstellung von **1**

84 g (0.48 mol) **1b** wurden in 100 ml Wasser gelöst und portionsweise mit 33.2 g (0.24 mol) K₂CO₃ versetzt, der dabei ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Dabei fiel **1** in Form farbloser Kristalle an.

Ausbeute: 88.0 g (86 % d.Th.)

C₆H₄FKO₃S (214.3)

ber.: C 33.60%

H 1.88%

gef.: C 32.45%

H 1.65%

7.3.2.4 Darstellung von 5

29.2 g (0.15 mol) **1a** wurden in 25 ml 17 %igem Oleum gelöst und 5 h auf 200° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 g Eis gegossen und anschließend mit K₂CO₃ versetzt. Das dabei ausgefallene Reaktionsprodukt wurde aus 100 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 48.0 g (87 % d.Th.)

C ₆ H ₃ FK ₂ O ₆ S ₂ ·2H ₂ O (368.4)	ber.: C 19.56 %	H 1.91 %
	gef.: C 19.31 %	H 1.71 %

Das in **5** gebundene Wasser wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA) quantitativ ermittelt. Die DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Peaks bei 220° C und 355° C. Die TGA-Kurve einer bei 100° C im Vakuum getrockneten Probe zeigt eine Gewichtsabnahme von 8-9 % (theoretisch zu erwarten: 9.7 %)

7.3.2.5 Darstellung von 7a

80.0 g (1.0 mol) SO₃ und 16.0 g (0.16 mol) Fluorbenzol wurden in einem mit Teflon ausgekleideten 1 l-Autoklaven 76 h auf 210° C erhitzt. Der Druck stieg auf 10 bar. Nach Abziehen des überschüssigen SO₃ blieben 60 g eines braunen Feststoffs zurück. Dieser wurde in 200 ml Wasser gelöst und mit BaCO₃ neutralisiert (ca.50 g, 0.25 mol). Die dunkelbraune Lösung wurde filtriert und mit Aktivkohle entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man **7a** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 33.0 g (35 % d.Th.)

C ₆ H ₂ FBa _{1.5} O ₉ S ₃ ·2H ₂ O (575.3)	ber.: C 12.53 %	H 1.12 %
	gef.: C 13.06 %	H 1.14 %

7.3.2.6 Darstellung von 7

6.0 g (10.4 mmol) **7a** wurden in 50 ml Wasser gelöst und über eine Ionenaustauscher-Säule (50 cm Länge, 3 cm Durchmesser), gefüllt mit der sauren Form von Dowex 50, gegeben. Nach Neutralisation des Eluats (**7b**) mit 1 m KOH-Lösung und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) wurde **7** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 4.1 g (78 % d.Th.)

$C_6H_2FK_3O_9S_3 \cdot 3H_2O$ (504.6)	ber.: C 14.28 %	H 1.60 %
	gef.: C 14.66 %	H 1.21 %

7.3.2.7 Darstellung von 19a

10.0 g (53 mmol) 2,2'-Difluorbiphenyl wurden in 60 ml $CHCl_3$ gelöst und langsam zu 21 ml (320 mmol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach beendeter HCl-Entwicklung und 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 30 g Eis gegossen. Die wäßrige Lösung wurde mit 50 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 30 ml gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (20° C, 1.0 mbar) wurde der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 11.7 g (57 % d.Th.)

7.3.2.8 Darstellung von 19

5.5 g (16 mmol) der freien Säure **19b**, hergestellt durch Hydrolyse von **19a** mit Eisessig/Wasser, wurden in 7 ml Wasser gelöst und mit 1.8 g (32

mmol) KOH neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel **19** in Form eines feinkristallinen Pulvers an.

Ausbeute: 6.6 g (98 % d.Th.)

$C_{12}H_6F_2K_2O_6S_2$ (426.5)	ber.: C 33.79 %	H 1.40 %
	gef.: C 33.29 %	H 2.01 %

7.3.2.9 Darstellung von **20a**

16.0 g (46 mmol) **19b** wurden in 20 ml 17 %igem Oleum gelöst und 5 h auf 200° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegossen und anschließend mit $BaCO_3$ neutralisiert. Das ausgefallene $BaSO_4$ wurde abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und das ausgefallene Rohprodukt aus 30 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 13.9 g (29 % d.Th.)

7.3.2.10 Darstellung von **20b**

13.9 g (17 mmol) **20a** wurden auf einen Kationenaustauscher (Dowex 50, H^+ -Form) gegeben und mit Wasser bis pH 6 eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) abgezogen, wobei **20b** in Form eines farblosen Feststoffs anfiel.

Ausbeute: 6.4 g (95 % d.Th.)

7.3.2.11 Darstellung von **20**

6.4 g (13 mmol) **20b** wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 2.8 g (50 mmol) KOH neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) erhielt man **20** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 9.3 g (98 % d.Th.)

$C_{12}H_4F_2K_4O_{12}S_4 \cdot 4H_2O$ (734.9)	ber.: C 19.61 %	H 1.65 %
	gef.: C 18.84 %	H 1.17 %

7.3.2.12 Darstellung von **32**^[113]

10 g (22.7 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **L15**^[70, 86] wurden mit 10 g (0.24 mol) LiCl in 120 ml DMF gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 80 ml Wasser versetzt und dreimal mit jeweils 50 ml Toluol ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Toluolphase über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) fiel **32** als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 7.7 g (97 % d.Th.)

7.3.2.13 Darstellung von **32a**

10 g (22.7 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl wurden mit 40 g (0.27 mol) NaI in 200 ml Aceton 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 100 ml Wasser aufgeschlämmt und dreimal mit jeweils 50 ml Toluol ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Toluolphase über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) fiel **32a** als rotviolett gefärbter Feststoff an.

Ausbeute: 10 g (81 % d.Th.)

$C_{22}H_{16}I_2$ (534.2)	ber.: C 49.47 %	H 3.02 %
	gef.: C 49.55 %	H 3.13 %

7.3.2.14 Darstellung von **42**

42 wurde, analog der Darstellung von **1**, durch Chlorsulfonierung von Iodbenzol, Hydrolyse des entstandenen Sulfonsäurechlorids **42a** und anschließender Neutralisation der Sulfonsäure **42b** mit NaOH in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 85 % d.Th.

7.3.2.15 Darstellung von **42c**

10 g (35 mmol) **42b** wurden mit 20 g (0.18 mol) $(CH_3)_3SiCl$ bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile blieb **42c** als klares, zähflüssiges Öl zurück.

Ausbeute: 12 g (96 % d.Th.)

2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **L15**^[70, 86] wurde freundlicherweise von Dr.N.Weferling (Clariant GmbH, Werk Knapsack) zur Verfügung gestellt.

7.3.3 Darstellung der Übergangsmetallverbindung

Fe_2CO_9 wurde freundlicherweise von Dr.F.Bitterer zur Verfügung gestellt.

aktionsgemisch auf 50-60° C erwärmt und 12 h (**11**: 5 d) bei dieser Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 7.4.1. **11** wurde zusätzlich durch mehrmaliges Fällen einer wässrigen Lösung von **11** aus Ethanol gereinigt. Dabei erhielt man die Phosphane als farblose Pulver. Ansätze und Ausbeuten siehe Tabelle 16.

9 : $C_{18}H_{13}K_2O_6PS_2 \cdot 2H_2O$ (534.6)	ber.: C 40.44 %	H 3.21 %
	gef.: C 40.04 %	H 3.50 %
10 : $C_{18}H_{11}K_4O_{12}PS_4 \cdot 4H_2O$ (807.0)	ber.: C 26.79 %	H 2.37 %
	gef.: C 26.98 %	H 2.37 %
11 : $C_{12}H_9K_2O_6PS_2 \cdot 2H_2O$ (458.5)	ber.: C 31.41 %	H 2.83 %
	gef.: C 31.60 %	H 3.09 %
12 : $C_{17}H_{12}K_2NO_6PS_2$ (499.6)	ber.: C 40.87 %	H 2.42 %
	gef.: C 40.94 %	H 2.74 %
13 : $C_{17}H_{11}K_4NO_{12}PS_4 \cdot 2H_2O$ (772.9)	ber.: C 26.42 %	H 1.96 %
	gef.: C 26.72 %	H 2.11 %
14 : $C_{18}H_{14}KO_3PS \cdot H_2O$ (398.5)	ber.: C 54.26 %	H 4.05 %
	gef.: C 54.31 %	H 3.91 %
15 : $C_{18}H_{13}K_2O_6PS_2 \cdot H_2O$ (534.6)	ber.: C 40.44 %	H 3.21 %
	gef.: C 40.89 %	H 3.58 %
16 : $C_{27}H_{32}KO_3PS \cdot H_2O$ (524.7)	ber.: C 61.81 %	H 6.53 %
	gef.: C 61.46 %	H 6.49 %

17 :C ₂₂ H ₃₀ KO ₃ PS·H ₂ O (462.6)	ber.:	C 57.12 %	H 6.97 %
	gef.:	C 57.00 %	H 6.99 %
18 :C ₁₆ H ₁₂ KN ₂ O ₃ PS·H ₂ O (400.4)	ber.:	C 47.99 %	H 3.52 %
	gef.:	C 50.13 %	H 3.35 %
21 :C ₁₈ H ₁₁ K ₂ O ₆ PS ₂ (496.6)	ber.:	C 43.54 %	H 2.21 %
	gef.:	C 43.48 %	H 2.30 %
26 :C ₃₆ H ₂₆ K ₂ O ₆ P ₂ S ₂ ·2H ₂ O (794.9)	ber.:	C 54.40 %	H 3.80 %
	gef.:	C 54.78 %	H 3.85 %

Tabelle 16 Ansätze und Ausbeuten von **2, 6, 8 – 18, 21 – 24, 26** und **27**

	g(mmol) Phosphan	DMSO ml	g(mmol) R-F	g(mmol) KOH	Ausbeute g(%)
2	PH ₃	100	21.4(100)	19.8 1 (300)	14.0(64)
6	PH ₃	100	22.1(60)	12.0 5 (182)	8.1(39)
8	PH ₃	50	4.0(7.9)	1.4 7 (25)	–
9	5.5(50) PhPH ₂	50	21.4(100)	7.0 1 (106)	14.4(54)
10	2.8(25) PhPH ₂	50	18.4(50)	3.5 5 (53)	12.0(60)
11	20(182) PhPH ₂	200	33.5(90)	6.4 5 (100)	17.8(43)
12	5.0(45) (2-Py)PH ₂	80	19.3(90)	6.5 1 (98.5)	12.5(56)
13	0.84(7.5) (2-Py)PH ₂	60	4.9(15)	1.2 5 (18.2)	2.0(35)

14	9.3(50)	40	10.7(50)	3.5	12.0(60)
	PhPH ₂		1	(53)	
15	4.7(25)	50	9.2(25)	1.75	7.7(58)
	PhPH ₂		5	(26.5)	
16	6.2(20)	50	4.3(20)	1.4	6.1(58)
	Ar [*] (Ph)PH ₂		1	(21.2)	
17	6.3(25)	50	5.4(25)	1.75	4.6(40)
	Ar [*] (Ph)PH ₂		1	(26.5)	
18	2.3(12)	40	2.6(12.2)	1.65	2.6(53)
	(3-Py) ₂ PH		1	(25)	
21	2.6(23.5)	60	10.0(23.5)	2.90	7.1(60)
	PhPH ₂		19	(51.7)	
22	1.5(13.6)	60	10.0(13.6)	1.7	–
	PhPH ₂		20	(30)	
23	PH ₃	100	15.0(35.2)	5.9	–
			19	(105)	
24	PH ₃	100	10.0(13.6)	2.3	–
			20	(40.8)	
26	7.9(42.2)	60	12.0(28.1)	2.4	9.7(43)
	Ph ₂ PH		19	(42.2)	
27	5.7(30.6)	60	15.0(20.4)	1.7	–
	Ph ₂ PH		20	(30.6)	

Ar^{*} = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₃

7.4.3 Darstellung von **2a** und **6b** durch Oxidation von **2** und **6**

Die Lösungen von 0.65 g (1.0 mmol) **2** und 0.56 g (0.8 mmol) **6** in 10 ml H₂O wurden mit jeweils 0.5 g (4.4 mmol) 30 %igem H₂O₂ versetzt und bei 20° C 12 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) verblieben **2a** und **6b** als farblose hygroskopische Pulver.

Ausbeuten: **2a**: 0.58 g (92 % d.Th.) **6b**: 0.4 g (66 % d.Th.)

2a : C ₁₈ H ₁₂ K ₃ O ₁₀ PS ₃ (632.7)	ber.: C 34.17 %	H 1.91 %
	gef.: C 34.02 %	H 2.05 %

6b : C ₁₂ H ₇ K ₄ O ₁₄ PS ₄ ·4H ₂ O (762.9)	ber.: C 18.89 %	H 1.98 %
	gef.: C 17.96 %	H 1.80 %

7.5 Darstellung der Phosphane mit axialchiralem Rückgrat

7.5.1 Darstellung des sekundären Phosphans **28**

Ein Zweiphasensystem aus 40 ml wässriger KOH (56 %) und einem Gemisch aus 200 ml DMSO und 40 ml Toluol wurde bei einem Überdruck von 0.1 bar bei 25° C mit PH₃ gesättigt. 30.0 g (0.085 mol) **32** gelöst in 150 ml Toluol wurden innerhalb 1.5 h unter konstantem PH₃-Überdruck zudosiert und das Reaktionsgemisch 1 h bei 25° C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) erhielt man einen farblosen Rückstand, der aus 50 ml Toluol umkristallisiert wurde. **28** erhielt man als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 20 g (75 % d.Th.)

$C_{22}H_{17}P$ (312.3)

ber.: C 84.60 % H 5.49 %

gef.: C 84.95 % H 5.55 %

7.5.2 Darstellung des Boran-Addukts **28a**

25.0 g (80.0 mmol) **28** gelöst in 80 ml THF wurden mit dem äquimolaren Teil eines BH_3/THF -Komplexes (1 m Lösung in THF) versetzt und für 12 h bei 40° C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) blieb **28a** als farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 26 g (100 % d.Th.)

 $C_{22}H_{20}BP$ (326.2)

ber.: C 81.01 % H 6.18 %

gef.: C 81.39 % H 5.82 %

7.5.3 Darstellung der Phosphane **28b**, **29**, **39**, **40** und **41**

Zu einer Lösung von 4.29 g (17.1 mmol) bzw. 6.75 g (27.0 mmol) $P(SiMe_3)_3$ in 25 ml (50 ml) DME wurden bei -30° C 10.7 ml (17.1 mmol) (16.8 ml (26.9 mmol)) einer 1.6 m n-BuLi Lösung in Hexan zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 48 h bei 25° C gerührt. Das entstandene Lithium-Salz **28b** wurde nicht isoliert, sondern direkt mit 3.5 g (8.0 mmol) **L15** bzw. 4.59 g (13.5 mmol) **L 20**, gelöst in jeweils 20 ml DME, versetzt und 12 h bei 25° C gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) wurde der jeweilige Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) erhielt man aus dem jeweiligen Filtrat das entsprechende Silylphosphan **39** bzw. **40** als ölige Flüssigkeit.

Die freien Phosphane **29** und **41** wurden durch Hydrolyse von **39** bzw. **40** mit einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 5 ml Wasser erhalten. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) fielen die freien Phosphane in Form farbloser Feststoffe an.

Verunreinigungen in Form von **29d** bzw. **41a** wurden durch mehrmaliges Waschen mit Methanol entfernt.

Ausbeuten: **29**: 2.3 g (84 % d.Th.)

41: 2.2 g (67 % d.Th.)

29 : C ₂₂ H ₂₀ P ₂ (346.3)	ber.: C 76.29 %	H 5.82 %
	gef.: C 76.22 %	H 6.29 %

41 : C ₁₄ H ₁₆ P ₂ (246.2)	ber.: C 68.29 %	H 6.53 %
	gef.: C 67.89 %	H 6.44 %

7.5.4 Darstellung des Eisencarbonylkomplexes **30**

1.0 g (3.2 mmol) **28** gelöst in 25 ml Toluol wurde zu einer Suspension von 1.16 g (3.2 mmol) Fe₂(CO)₉ in 25 ml Toluol gegeben. Nach 60 h Rühren bei 40° C wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) abgezogen. Der Rückstand (1.0 g) wurde in 5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und durch präparative Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel, Toluol) auf Dünnschichtplatten (Merck PSC, 20 x 20 mm, 2 mm Schichtdicke) gereinigt. Die gelbe Zone wurde isoliert und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) erhielt man **30** in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 0.1 g (7 % d.Th.)

C ₂₆ H ₁₇ FeO ₄ P (480.2)	ber.: C 65.02 %	H 3.57 %
	gef.: C 65.30 %	H 3.80 %

7.5.5 Darstellung des Phosphans 31

Zu 1.0 g (3.2 mmol) **28** gelöst in 50 ml THF wurden 0.7 g (3.3 mmol) Vinyldiphenylphosphan und 0.1 g (0.9 mmol) *t*-BuOK gegeben. Nach 72 h Rühren bei 25° C wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen (25° C, 0,1 mbar) und der Rückstand zweimal mit jeweils 30 ml Methanol gewaschen. **31** bleibt in Form eines farblosen Feststoffs zurück.

Ausbeute: 1.2 g (71 % d.Th.)

C ₃₆ H ₃₀ P ₂ (524.6)	ber.: C 82.44 %	H 5.76 %
	gef.: C 82.25 %	H 5.91 %

7.5.6 Darstellung des Boranaddukts 33a und des Phosphans 33

3.3 g (10 mmol) **28a** in 30 ml THF wurden mit 6.3 ml einer 1.6 m *n*BuLi-Lösung in Hexan bei -78° C metalliert. Nach Zugabe von 1.42 g (10.0 mmol) CH₃I und nachdem sich das Reaktionsgemisch auf 25° C erwärmt hatte, wurde eine weitere Stunde gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene farblose Rückstand zweimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (40° C, 0.1 mbar). **33a** fiel in Form eines farblosen Feststoffs an.

Ausbeute: 2.3 g (68 % d.Th.)

C ₂₃ H ₂₂ BP (340.2)	ber.: C 81.20 %	H 6.52 %
	gef.: C 81.17 %	H 5.88 %

Zur Abspaltung der BH₃-Gruppe wurden 2 g (5.9 mmol) **33a** in 15 ml Diethylamin suspendiert und 2 h bei 50° C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) fiel **33** als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 1.8 g (94 % d.Th.)

$C_{23}H_{19}P$ (326.4)	ber.: C 84.64 %	H 5.87 %
	gef.: C 83.97 %	H 6.14 %

7.5.7 Darstellung der Boranaddukte **34a**, **35a**, **36a** und der Phosphate **34**, **35** und **36**

1.21 g (3.71 mmol), 1.28 g (3.94 mmol) bzw. 1.17 g (3.59 mmol) **28a** wurden in 30 ml THF gelöst und mit 2.32 ml, 2.46 ml bzw. 2.24 ml einer 1.6 m *n*BuLi-Lösung in Hexan bei $-78^{\circ}C$ metalliert. Nach 2 h Rühren bei $-78^{\circ}C$ wurden 0.49 g (1.86 mmol) *o*-Dibromxylol, 0.67 g (1.97 mmol) **L20** bzw. 0.79 g (1.8 mmol) **L15** gelöst in jeweils 15 ml THF innerhalb von 2 h zugegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf $25^{\circ}C$ erwärmt hatte wurde eine weitere Stunde gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die verbliebenen, farblosen Rückstände je dreimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet ($40^{\circ}C$, 0.1 mbar). Die Boranaddukte **34a**, **35a** und **36a** fielen in Form farbloser Feststoffe an.

Ausbeuten: **34a**: 1.1 g (78 % d.Th.)

35a: 0.8 g (49 % d.Th.)

36a: 1.1 g (66 % d.Th.)

34a : $C_{52}H_{46}B_2P_2$ (754.5)	ber.: C 82.78 %	H 6.15 %
	gef.: C 82.52 %	H 5.89 %

35a : $C_{58}H_{50}B_2P_2$ (830.6)	ber.: C 83.87 %	H 6.07 %
	gef.: C 83.19 %	H 6.14 %

36a: C ₆₆ H ₅₄ B ₂ P ₂ (930.7)	ber.: C 85.17 %	H 5.85 %
	gef.: C 85.04 %	H 5.91 %

Zur Abspaltung der BH₃-Gruppen wurden 1.0 g (1.32 mmol) **34a**, 0.60 g (0.72 mmol) **35a** bzw. 1.0 g (1.07 mmol) **36a** in jeweils 15 ml Diethylamin suspendiert und 2 h bei 50° C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) fielen die Phosphane **34**, **35** und **36** als farblose Feststoffe an.

Ausbeuten: **34**: 0.82 g (86 % d.Th.)

35: 0.46 g (79 % d.Th.)

36: 0.72 g (75 % d.Th.)

34: C ₅₂ H ₄₀ P ₂ (726.8)	ber.: C 85.93 %	H 5.54 %
	gef.: C 86.75 %	H 5.89 %

35: C ₅₈ H ₄₄ P ₂ (802.9)	ber.: C 86.76 %	H 5.02 %
	gef.: C 86.98 %	H 5.23 %

36: C ₆₆ H ₄₈ P ₂ (903.1)	ber.: C 87.78 %	H 5.36 %
	gef.: C 88.15 %	H 5.40 %

7.5.8 Darstellung des Boranaddukts **37a** und des Phosphans **37**

20.0 g (61.3 mmol) **28a** wurden in 60 ml THF gelöst und mit 30.7 ml einer 1.6 m *n*BuLi-Lösung in Hexan bei -78° C metalliert. Nach 2 h Rühren bei -78° C wurden 9.08 g (30.7 mmol) 1,3-Diodpropan zugegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf 25° C erwärmt hatte, wurden zwei weitere Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene farblose Rückstand mit 100 ml Methanol gewaschen und

anschließend im Vakuum getrocknet (25° C, 0.01 mbar). Das Boranaddukt **37a** fiel in Form eines farblosen Feststoffs an.

Ausbeute: **37a**: 18.2 g (86 % d.Th.)

37a : C ₄₇ H ₄₄ B ₂ P ₂ (692.4)	ber.: C 81.53 %	H 6.40 %
	gef.: C 82.64 %	H 6.72%

Zur Abspaltung der BH₃-Gruppe wurden 5 g (7.2 mmol) **37a** in 30 ml Diethylamin suspendiert und 6 h bei 50° C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) fiel **37** als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 4.2 g (88 % d.Th.)

C ₄₇ H ₃₈ P ₂ (664.8)	ber.: C 84.92 %	H 5.76 %
	gef.: C 84.86 %	H 5.75 %

7.5.9 Darstellung des Boranaddukts **38a** und des Phosphans **38**

2.44 g (23.2 mmol) 2-Vinylpyridin und 7.57 g (23.2 mmol) **28a** wurden in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.5 g (4.5 mmol) *t*-BuOK wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 25° C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene hellgelbe Rückstand dreimal mit je 60 ml Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (25° C, 0.01 mbar). Das Boranaddukt **38a** fiel in Form eines hellgelben Feststoffs an.

Ausbeute: **38a**: 7.6 g (76 % d.Th.)

38a : C ₂₉ H ₂₇ BNP (431.32)	ber.: C 80.76 %	H 6.30 %	N 3.24 %
	gef.: C 80.56 %	H 6.25 %	N 3.13 %

Zur Abspaltung der BH₃-Gruppe wurden 3 g (6.96 mmol) **38a** in 20 ml Diethylamin suspendiert und 6 h bei 50° C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) und dreimaligem Waschen mit je 15 ml Methanol fiel **38** als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 1.9 g (65 % d.Th.)

7.6 Palladiumkatalysierte P-C - Kupplungsreaktionen

7.6.1 Darstellung des sekundären Phosphans **43**

Die Lösung von 16.5 g (149.9 mmol) Phenylphosphan, 48.6 g (150.0 mmol) **42**, 25.1 ml (179.9 mmol) Triethylamin in 300 ml Methanol wurde mit 3.5 g (3.0 mmol / 2 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) wurde der Rückstand dreimal mit je 150 ml Dichlormethan gewaschen und das Rohprodukt zweimal aus je 100 ml Methanol umkristallisiert. Dabei fiel **43** als schwach gelb gefärbter Feststoff an.

Ausbeute: 13.78 g (30 % d.Th.)

C₁₂H₁₀NaO₃PS·H₂O (306.2) ber.: C 47.06 % H 3.95 % P 10.11 %
gef.: C 46.63 % H 3.54 % P 9.42 %

7.6.2 Darstellung des tertiären Phosphans **44**

Die Lösung von 1.6 g (14.9 mmol) Phenylphosphan, 9.8 g (30.0 mmol) **42**, 5.0 ml (36 mmol) Triethylamin in 50 ml Methanol wurde mit 0.7 g (0.6 mmol / 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des

Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) wurde der Rückstand dreimal mit je 50 ml Dichlormethan und zweimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum (40° C, 0.1 mbar) getrocknet. Dabei fiel **44** als gelb gefärbter Feststoff an.

Ausbeute: 13.8g (30 % d.Th.)

7.6.3 Darstellung des tertiären wasserlöslichen Phosphans **46**

Die Lösung von 1.07 g (8.63 mmol) Benzylphosphan, 5.28 g (17.26 mmol) **42**, 2.65 ml Triethylamin in 50 ml abs. Ethanol wurde mit 0.39 g (0.3 mmol / 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (25° C, 0.1 mbar) wurde der Rückstand dreimal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen. Dabei fiel **46** als gelb gefärbter Feststoff an.

Ausbeute: 2.9 g (70 % d.Th.)

$C_{19}H_{15}Na_2O_6PS_2 \cdot H_2O$ (498.4)	ber.: C 45.79 %	H 3.44 %
	gef.: C 45.21 %	H 3.34 %

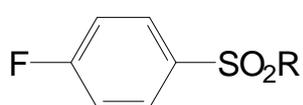
7.6.4 Darstellung der tertiären Phosphane **47** und **2b**

2.5 g (8 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan, 8.54 g (24 mmol) **42c** und 0.55 g (0.48 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) wurden in 60 ml Toluol gelöst und 48 h bei 80° C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum (50° C, 0.01 mbar) verblieb **47** als öliger Rückstand. Dieser wurde mit 30 ml 3.5 %iger NaOH versetzt und nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur mit 200 ml Ethanol versetzt. Der ausgefal-

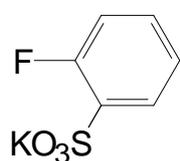
lene Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit je 30 ml Methanol gewaschen. **2b** blieb als farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 3.9 g (86 % d.Th.)

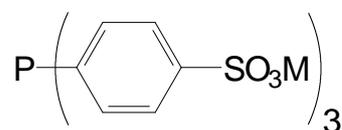
8. Verzeichnis der Verbindungen



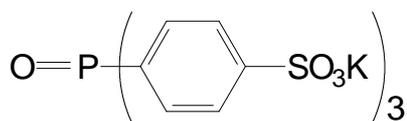
1 R = O⁻K⁺
1a R = Cl
1b R = OH



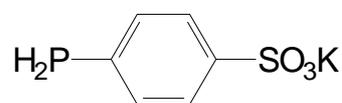
1c^[55b]



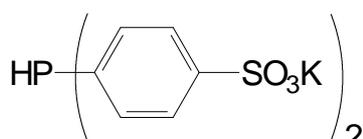
2 M = K
2b M = Na



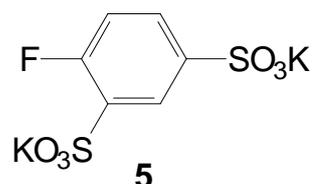
2a



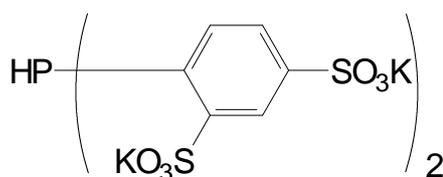
3



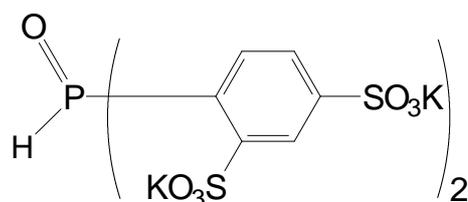
4



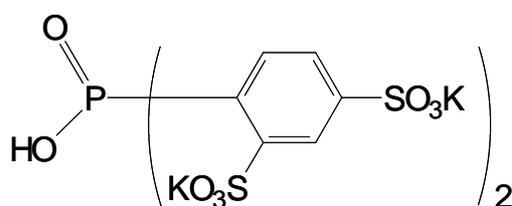
5



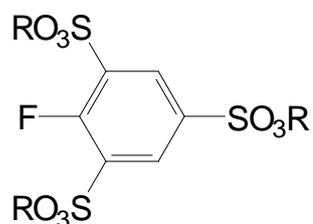
6



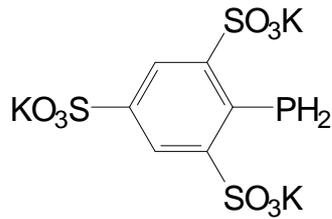
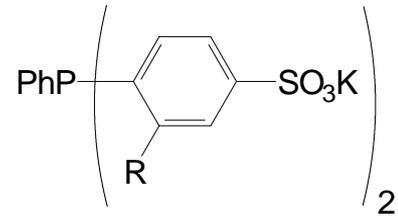
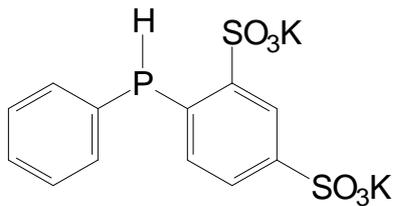
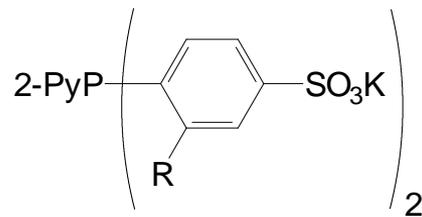
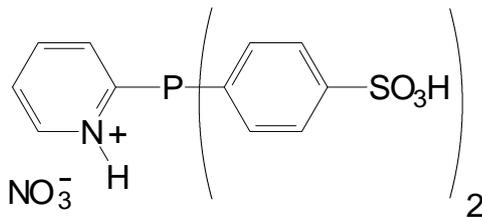
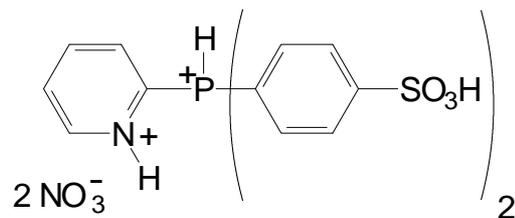
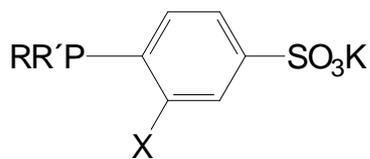
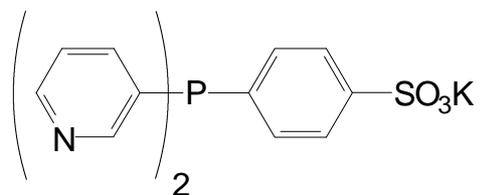
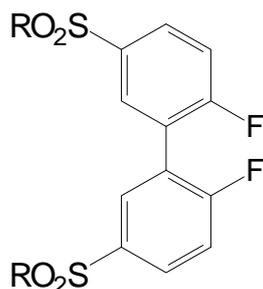
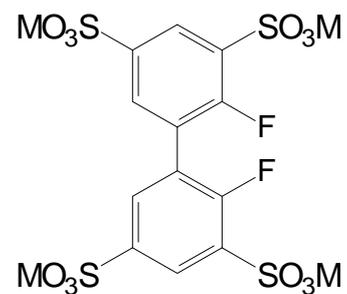
6a

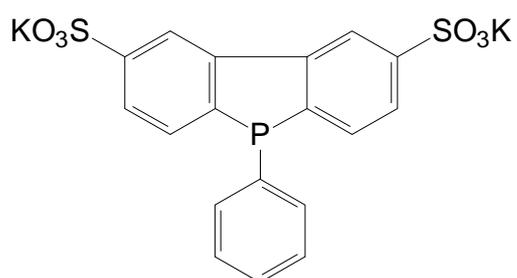
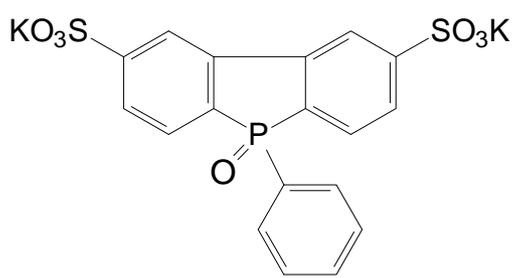
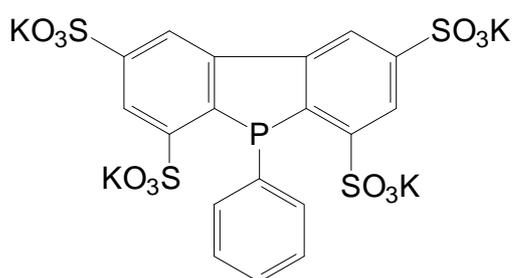
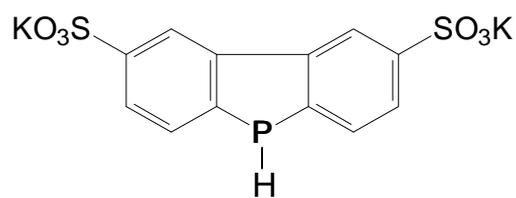
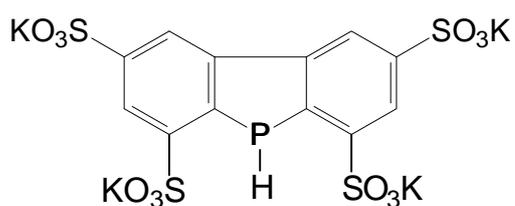
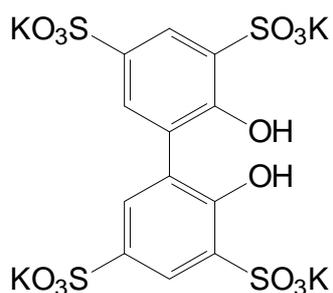
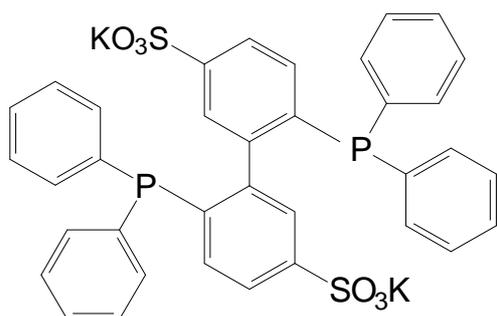
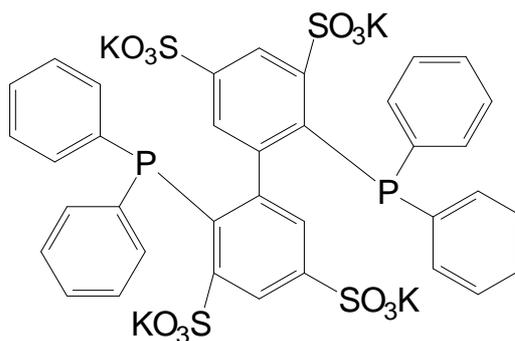
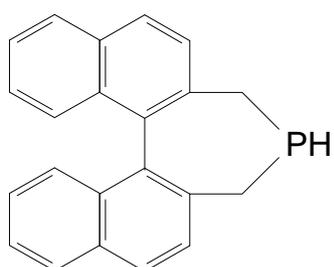
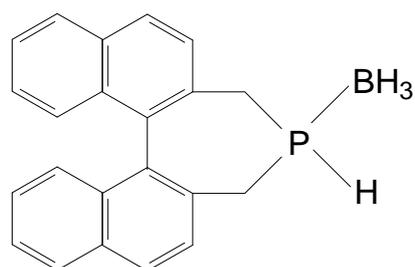


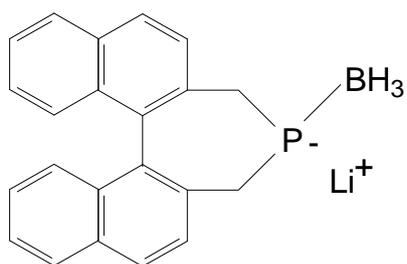
6b



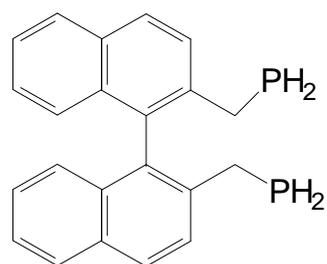
7 R = K
7a R = 0.5 Ba
7b R = H

**8****9** R = H**10** R = SO₃K**11****12** : R = H**13** : R = SO₃K**12a****12b****14** R = R' = Ph, X = H**15** R = R' = Ph, X = SO₃K**16** R = TIPP, R' = Ph, X = H**17** R = TIPP, R' = Me, X = H**18****19** R = O⁻K⁺**19a** R = Cl**20** M = K**20a** M = 0.5 Ba**20b** M = H

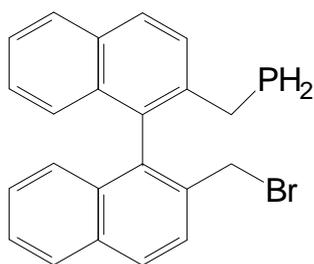
**21****21a****22****23****24****25****26****27****28****28a**



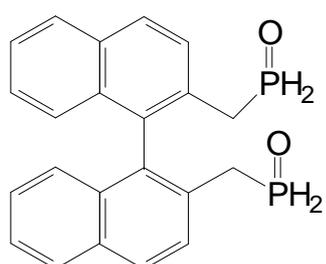
28b



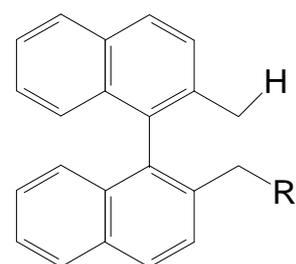
29



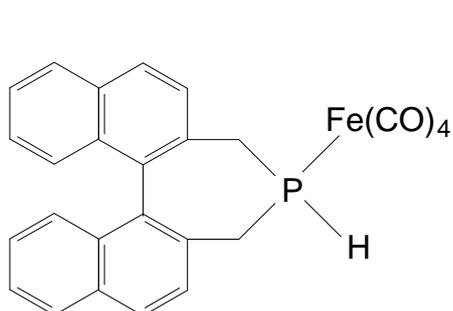
29a



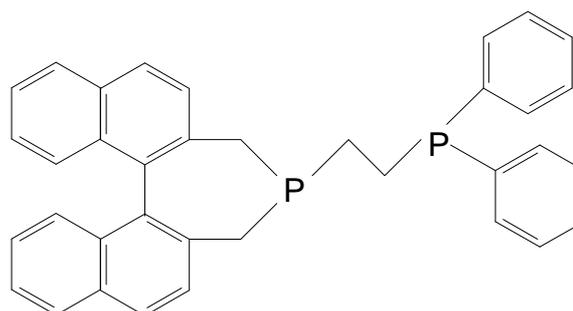
29b



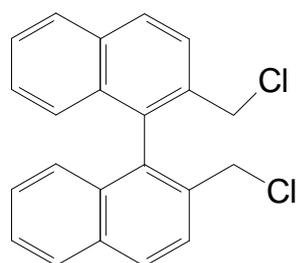
29c



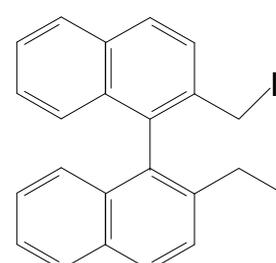
30



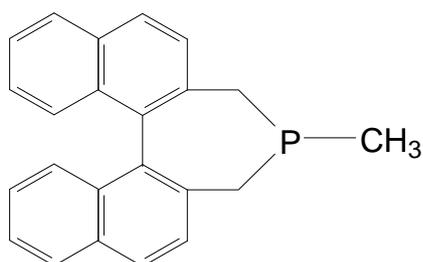
31



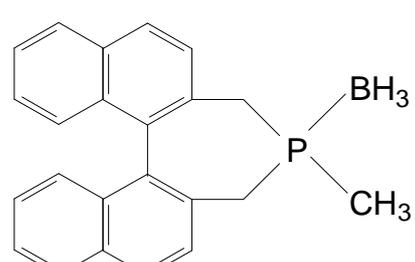
32



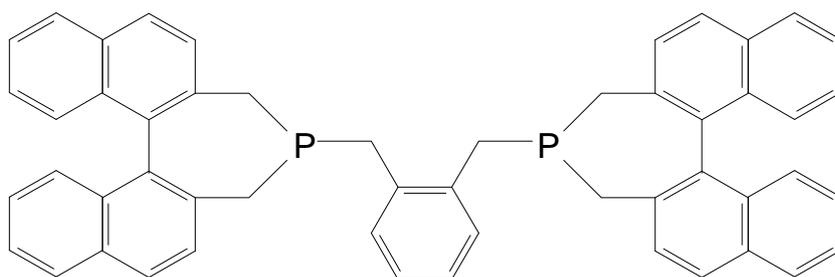
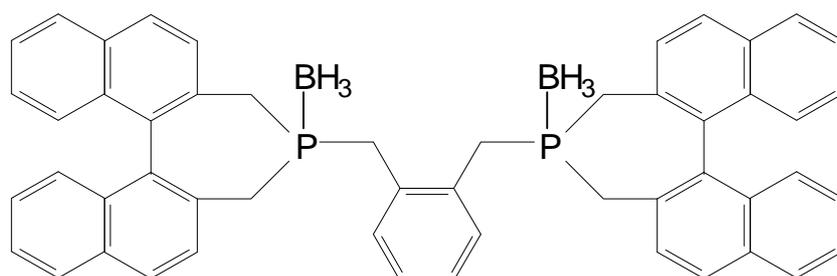
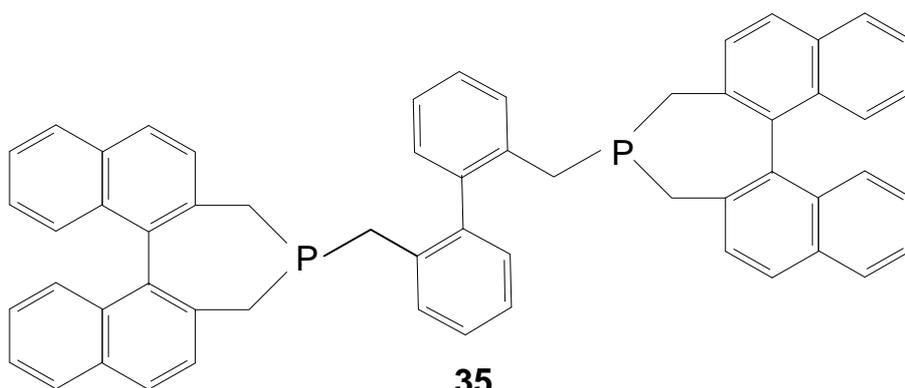
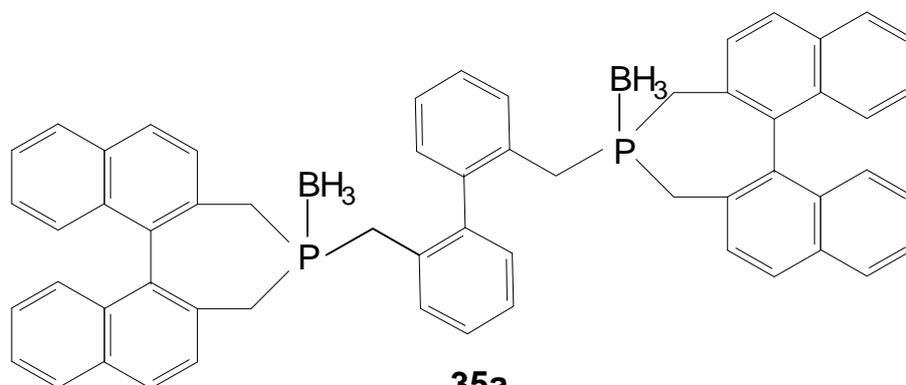
32a

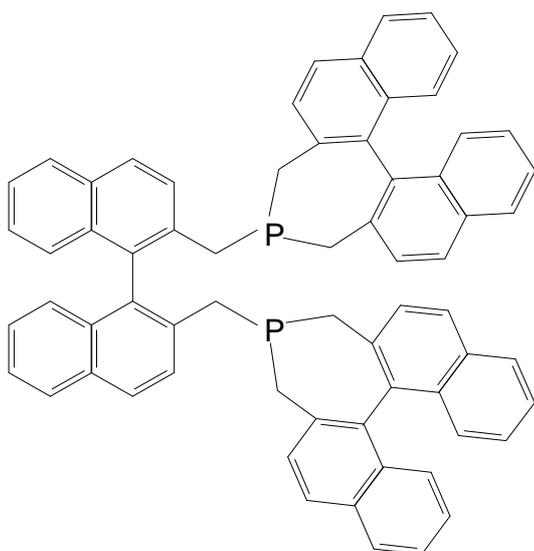
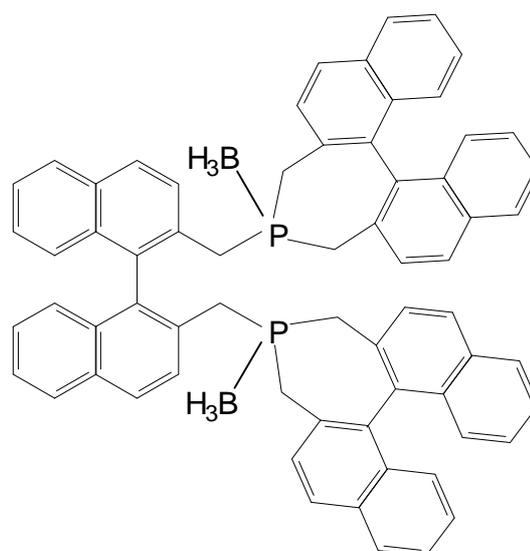
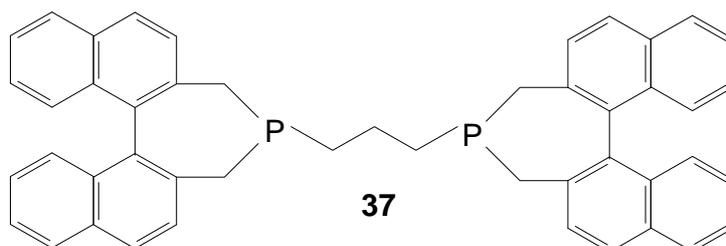
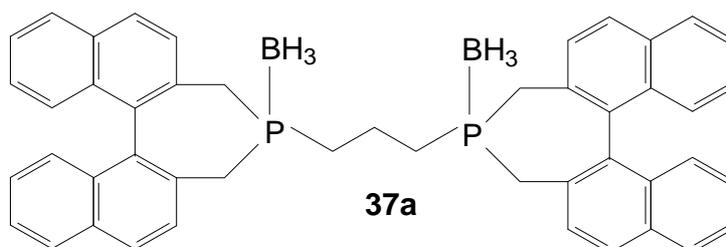
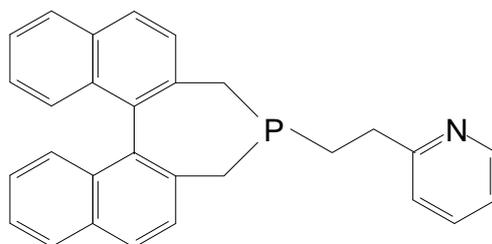
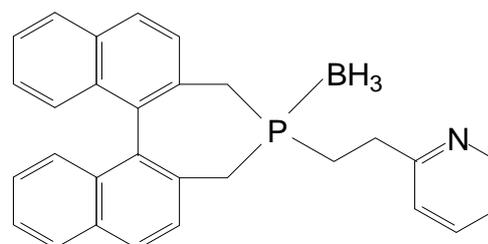


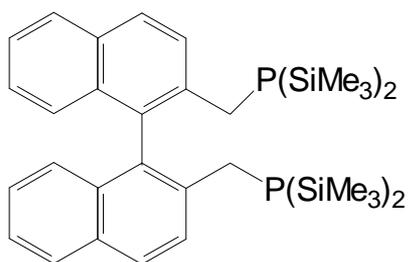
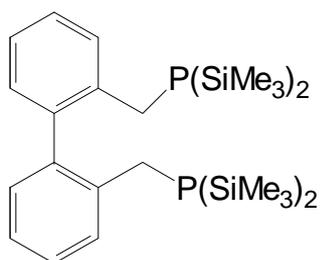
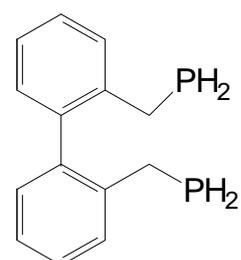
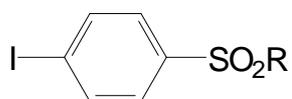
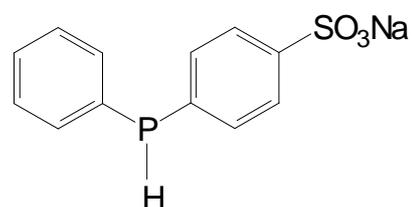
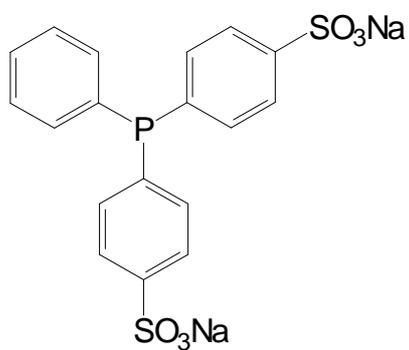
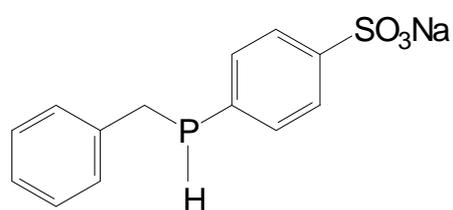
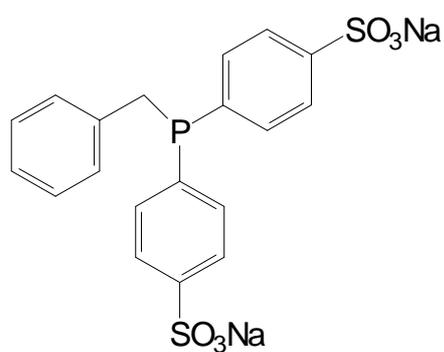
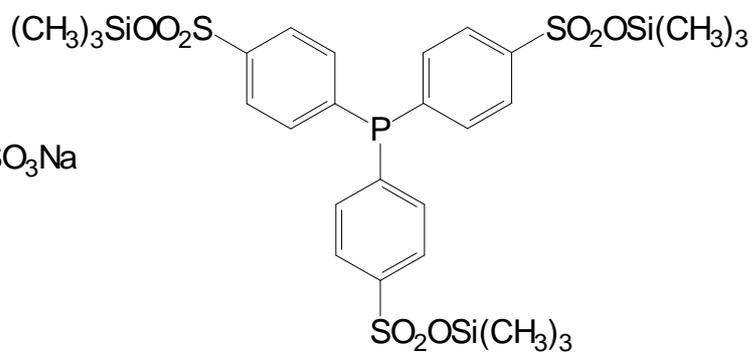
33



33a

**34****34a****35****35a**

**36****36a****37****37a****38****38a**

**39****40****41****42** R = O⁻Na⁺**42a** R = Cl**42b** R = OH**42c** R = OSi(CH₃)₃**43****44****45****46****47**

9. Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588.
- [2] a) M. Barton, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1991**, *24*, 43
b) P. Kalck, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 967
- [3] E. G. Kuntz, Fr. Pat. 2314190 (20.06.1975), Rhône – Poulenc;
Chem. Tech. **1987**, 570
- [4] C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 495
- [5] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276
- [6] W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, DE 3921295 (03.01.1991)
- [7] Y. Amrani, L. Leconte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics*, **1989**, *8*, 542
- [8] T. Okano, Y. Moriyama, H. Konishi, J. Kiji, *Chem.Lett*, **1986**, 1463
- [9] W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, DE 3840600 (07.06.1990), Hoechst AG
- [10] H. Bahrmann, H. Bach, *Phosphorus and Sulfur*, **1987**, *30*, 611

-
- [11] W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 103
- [12] L. Lecomte, D. Sinou, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1990**, 53, 239
- [13] H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.*, **1965**, 96, 2009
- [14] a) H. C. E. Mc.Farlane, W. Mc.Farlane, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1875
b) H. C. E. Mc.Farlane, W. Mc.Farlane, A. S. Muir, *Polyhedron*, **1990**, 9, 1757
- [15] a) O. Herd, K.-P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1097
b) O. Herd, A. Heßler, K.-P. Langhans, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 99
- [16] A. Miyashita, H. Takaya, *Tetrahedron*, **1984**, 8, 1245
- [17] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akuatagawe, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 629
- [18] H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 345
- [19] A. Dore, D. Fabbri, S. Gladiali, O. DeLucchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1124
- [20] K. Tani, H. Tashiro, M. Yoshida, T. Yamagata, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 469, 229

-
- [21] K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1389
- [22] T. A. Puckette, E.P. 0386105B1 (31.10.1988), Eastman Kodak Company
- [23] S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. DeLucchi, M. Manassero, *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, 3, 511
- [24] O. DeLucchi, G. Valle, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6363
- [25] a) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1581
b) C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis*, **1992**, 503
- [26] R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 187
- [27] M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10125
- [28] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1995**, 97, 65
- [29] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with organometallic Compounds*, Vol.1, Wiley – VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1996**
b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley – VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**

-
- [30] L. Maier, in G. M. Kosolapoff und L. Maier(Hrsg.), *Organic Phosphorus Compounds*, Bd.1, Wiley Interscience, New York, **1972**, 4
- [31] A. Schmidpeter, H. Brecht, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1968**, 23, 1529
- [32] D. G. Gorenstein, D. O. Shak in D. G. Gorenstein(Hrsg.), *Phosphorus - 31 Principles and Applications*, Academic Press, Orlando, **1984**, 550
- [33] J. March, *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanism and Structure*, 3.Aufl., Wiley Interscience, New York, **1985**, 576
- [34] H. Johannsen, P. Sartori, *Synthesis*, **1988**, 675
- [35] H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, W. A. Zwart Voorspuy, *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 1574
- [36] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C – NMR – *Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**
- [37] J. W. Emsley, J. Feeney, L. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd.1, Pergamon Press, Oxford, **1967**, 92
- [38] W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7006
- [39] F. Knoll, J. R. van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 2623

-
- [40] R. E. Weston, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3078
- [41] K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 3, 84
- [42] V. Gutmann, A. Steininger, E. Wychora, *Monath. Chem.*, **1966**, 97, 460
- [43] U. Mayer, V. Gutman, *Struct. Bonding*, **1972**, 12, 113
- [44] W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, **1967**, 44, 304
- [45] C. Larpent, H. Patin, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 6107
- [46] R. Benassi, M. L. Schenetti, F. Taddei, P. Vivarelli und P. Dembeck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1974**, 1338
- [47] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3799
- [48] B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 653
- [49] C. P. Brock, J. A. Ibers, *Acta Cryst., Teil B*, **1973**, 29, 2426
- [50] G. Portalone, G. Schultz, A. Domenicano, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, **1984**, 98, 53
- [51] A. Skancke, *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Liebmann, A. Greenberg, W. R. Dolbier), VCH Publishers Inc., New York, **1988**, 43
- [52] Y. Okaya, *Acta Cryst.*, **1967**, 22, 104

-
- [53] Durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Rösch, Institut für Theoretische Chemie, TU München im Rahmen des BMBF – Projekts `Wasserbasierte Metallkatalysatoren´. Es wurde das Programmpaket VAMP PM3 unter Verwendung der Natural - Atomic - Orbital (NAO) – Methode verwendet.
- [54] V. A. Naumov, O. A. Kataeva, *J. Struct. Chem. USSR*, **1983**, 24, 160
- [55] a) Diplomarbeit O. Herd, BUGH Wuppertal, **1993**
b) Diplomarbeit K. Rettich, BUGH Wuppertal, **1995**
- [56] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 674
- [57] a) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 517
b) J. P. Farr, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1229
c) D. A. Roberts, G. L. Geoffroy, Compounds with heteronuclear Bonds between Transition Metals. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon: New York, **1982**, Vol. 6, 763ff
d) G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 989
e) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1047
- [58] A. Hercouet, M. LeCorre, *Synthesis*, **1988**, 157
- [59] A. Sabatini, A. Vaca, P. Gans, *Talanta*, **1974**, 21, 53
- [60] a) R.J. Motekaitis, A. E. Martell, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 2403
b) Durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Sheldrick, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum

-
- [61] a) A. Buhling, J. W. Elgersma, S. Nkrumah, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2143
b) O. Herd, K.-P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, Veröffentlichung in Vorbereitung
- [62] a) D. Budd, D. Holah, A. Hughes, B. Hui, *Can. J. Chem*, **1974**, 52, 775
b) D. Neibecker, R. Rean, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 57, 153
c) O. Dideberg, L. Dupont, J. M. Andre, *Acta Cryst.*, **1972**, B 28, 1002
d) R. M. Schaffrin, J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1561
e) H. Hope, C. Knobler, J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **1970**, B 26, 628
f) J. J. de Boer, D. Bright, *Acta Cryst.*, **1974**, B 30, 797
- [63] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 893
- [64] T. Ken Miyamoto, Y. Matsuura, K. Okude, H. Ichida, Y. Sasaki, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 373, C8 - C12
- [65] a) I. G. M. Campbell, I. D. R. Stevens, *Chem. Commun.*, **1966**, 505
b) S. Kucken, Dissertation BUGH Wuppertal, **1995**
- [66] K. Fuji, T. Yamada, T. Fujita, *Org. Mag. Res.*, **1981**, 17(Nr.4), 250
- [67] A. Uehara, J. C. Bailar, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 239, 1

-
- [68] O. Desponds, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507, 257
- [69] T. Frejd, T. Klingstedt, *Acta Chem. Scand.*, **1989**, 43, 670
- [70] a) N. Maigrot, J. P. Mazaleyrat, *Synthesis*, **1985**, 317
b) H. J. Bestman, W. Both, *Chem. Ber.*, **1974**, 107, 2923, 2926
- [71] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Hrsg. H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker, **1995**
- [72] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR – Spektroskopie von Nichtmetallen*, ³¹P-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**, Band 3
- [73] J. M. Hawkins, G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1326
- [74] I. G. Stara, I. Stary, M. Tichy, J. Zavada, P. Fiedler, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1326
- [75] a) R. Noyori, N. Sano, S. Murata, Y. Okamoto, H. Yuki, T. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 2969
b) L. M. Engelhardt, W. P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 331
- [76] a) J. M. Desper, S. H. Gellmann, R. E. Wolf, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8663
b) J. M. Desper, J. R. Vyvyan, M. J. Mayer, L. A. Ochrymovycz, S. H. Gellmann, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 381

-
- [77] U. K. Banderage, L. R. Hanton, R. A. J. Smith, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 787
- [78] D. G. Gilheany, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 1*, 9, F. R. Hartley (Editor), Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1990**
- [79] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4432
- [80] D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, C. L. Hyde, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2135
- [81] a) K. D. Berlin, G. B. Butler, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 2537
b) R. Rabinowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4623
- [82] a) S. Hietkamp, T. Lebbe, G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, **1987**, 42b, 177
b) A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 481
- [83] a) T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5244
b) T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 655
- [84] S. Juge, M. Stephan, R. Merdes, J. P. Genet, S. J. Halut-Desportes, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 531
- [85] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 45

-
- [86] J. M. Chong, G. K. MacDonald, S. B. Park, S. H. Wilkinson, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 1266
- [87] F. Mathey, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, M. Regitz, O. J. Scherer (Editoren), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 33
- [88] G. Becker, W. Hölderich, *Chem.Ber.*, **1975**, *108*, 2484
- [89] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *422*, 104
- [90] Durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof.Dr.N.Rösch, Institut für Theoretische Chemie, TU München im Rahmen des BMBF – Projekts `Wasserbasierte Metallkatalysatoren´. Es wurde das Programm DISCOVER (Vers.2.3.5) unter Einsatz des CFF91 Kraftfeldes verwendet.
Zum Vergleich wurde die semiempirische Methode PM3 aus dem Programmpaket VAMP (Vers.5.5) benutzt.
- [91] H. Schumann, L. Rösch, W. Schmidt-Fritsche, *Chem. Ztg.*, **1977**, *101*, 156
- [92] J. Maple, U. Dinur, A. T. Hagler, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1988**, *85*, 5350
- [93] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209, 221;
1991, *12*, 320
G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, T. Clark, VAMP 5.5 Manual, Zentrum für Computer – Chemie der Universität Erlangen – Nürnberg, **1994**

-
- [94] a) K. Issleib, U. Kühne, P. Thorauch, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **1987**, 17, 275
b) K. Issleib, P. Thorauch, *Phosphorus and Sulfur*, **1977**, 3, 203
c) K. Issleib, P. Thorauch, *Phosphorus and Sulfur*, **1978**, 4, 137
- [95] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5518
- [96] J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, M. Krohn, H.-U. Reißig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, **1991**, 174
- [97] R. F. Heck, *Comprehensive Organic Synthesis*, (Hrsg. B. M. Trost, J. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**
- [98] F. R. Hartley, *J. Organomet. Chem. Rev. Sect. A.*, **1970**, 6, 119
- [99] D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 164
- [100] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 121
- [101] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics*; **1992**, 11, 3009
- [102] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 748
- [103] I. P. Beletskaya, Y. A. Veits, V. A. Leksunkin, V. L. Foss, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1992**, 7, 1645
- [104] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, M. Matsuo, T. Hikosada, M. Yanagawa, *Heteroatom. Chem.*, **1992**, 3, 563

- [105] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **1995** *107*, 1456
- [106] Diplomarbeit P. Machnitzki, BUGH Wuppertal, **1996**
- [107] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 408
- [108] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18.Aufl., S.638ff, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**
- [109] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd.III*, 3.Aufl., S.1799ff, Hrsg. G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**
- [110] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2.Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1980**