

# **Synthese und Eigenschaften hydrophiler Arylphosphate**

## **Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Naturwissenschaften II  
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

**Martin Hingst**

aus Hannover

Wuppertal 2000

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer für seine wertvollen Anregungen bei der Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Peter Machnitzki danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen, Herrn Dr. Michael Tepper und Frau Ilka Polanz für die Aufnahme der 250- und 400MHz-NMR-Spektren, Herrn Dr. Ingo Brassat für die Durchführung der Ethylenoligomerisierungsreaktionen, Frau Dipl. Biol. Karola Berendt für die CAS-Online-Recherchen und Herrn Dipl. Chem Stefan Schenk für die Unterstützung bei der Textformatierung.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für interessante Diskussionen und das freundschaftliche Arbeitsklima.

## Abstract

This work presents a new and efficient approach to hydrophilic aromatic phosphines, the palladium-catalyzed P-C coupling reaction. By coupling of primary and secondary phosphines with a great variety of different functionalized aromatic halocarbons a number of novel phosphines (**12**, **14-32**, **34**) bearing electron rich (-NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>) as well as electron poor substituents (-COOR, -COOH, -SO<sub>3</sub>H) are accessible. Even multifunctional phosphines with a combination of equal (e. g. **24**, **30**) or different substituents (e. g. **25**, **27**) at the aromatic groups can be obtained in good to high yields. The required catalyst concentrations are low (0.05-0.2 mol%), and no formation of side products is observed.

The coupling reactions of Ph<sub>2</sub>PH with aromatic halocarbons can simply be initiated by addition of Pd(OAc)<sub>2</sub> as a precatalyst, whereas the corresponding reactions of PhPH<sub>2</sub> need Pd(0) complexes that contain chelating phosphine ligands as a catalyst. It has been shown that a solution of Pd(dba)dppp, which is easily prepared in situ of Pd(dba)<sub>2</sub> and dppp, is satisfying for that purpose.

In contrast to alternative methods the Pd-catalysed coupling of primary phosphines like PhPH<sub>2</sub> with one equivalent of an aromatic halocarbon (e. g. 3-iodo-4-methylbenzoic acid) offers a direct route to secondary phosphines like **34** without the need of protecting groups at the phosphorus atom or excess of the educt phosphine. Further reaction of **34** with 3-iodobenzoic acid yields the p-chiral phosphine **35**.

Reaction of 5-diphenylphosphinosalicylic acid **16** with phenylboronic acid affords **36**, an interesting ligand with a Lewis acceptor function at the boron atom. In the presence of NEt<sub>4</sub>OH **16** is converted by B(OH)<sub>3</sub> into the chiral bidentate phosphine **37** which forms with [(nor)RhCl]<sub>2</sub> the chiral binuclear Rhodium complex **44**.

Reactions of the sulfonated phosphine ligands **38** and **39** with the Rhodium precursors [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> and [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> in the biphasic medium toluene/H<sub>2</sub>O lead to the hydrophilic Rhodium complexes **40-43**, the latter being a water soluble derivative of the Wilkinson catalyst.

The catalytic properties of a selection of the obtained phosphine ligands (**12**, **13**, **17**, **18**, **30**) under the conditions of the Shell Higher Olefin Process have been investigated, showing 5-diphenylphosphinoanthranilic acid **18** being able to form an active catalyst.

The synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy, elemental analyses, IR- and mass spectra. The structures of **16** and **33** have been determined by X-ray crystallography.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Zielsetzung</i></b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	5
<b>2</b>	<b><i>Die Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion</i></b>	<b>6</b>
2.1	<b>Syntheseverfahren zur Darstellung polar substituierter, aromatischer Phosphanliganden</b>	<b>6</b>
2.2	<b>Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen</b>	<b>9</b>
2.3	<b>Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von P-H-funktionalisierten Phosphanen mit Halogenarylen</b>	<b>11</b>
2.3.1	Wahl der Lösungsmittel	11
2.3.2	Phosphane für die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion	12
2.3.3	Die Substituentenkompatibilität der P-C-Kupplungsreaktion	12
2.4	<b>Aromatische Halogenverbindungen als Kupplungskomponenten für die Palladium-katalysierte Verknüpfungsreaktion</b>	<b>13</b>
2.4.1	Synthese von Halogenaromaten durch Direkthalogenierungsreaktionen	14
2.4.2	Synthese von funktionalisierten Jodaromaten über Aryldiazonium-Salze	15
2.5	<b>Der Einfluß des Palladiumkatalysators auf die P-C-Kupplung</b>	<b>17</b>
2.5.1	Der postulierte Reaktionsmechanismus der Pd-katalysierten P-C-Kupplung	18
2.6	<b>Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit Aryljodiden und Arylbromiden</b>	<b>19</b>
2.6.1	Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit Halogenbenzoesäuren bzw. -benzoesäureestern	20
2.6.2	Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten elektronenreichen Jodbenzoesäuren	21
2.6.3	Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten elektronenarmen Jodbenzoesäuren	24
2.6.4	Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit multifunktionalen Jodbenzolen	26
2.7	<b>Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Phenylphosphan mit Aryljodiden</b>	<b>29</b>
2.7.1	Reaktionsverlauf der Kupplungsreaktionen von PhPH <sub>2</sub> mit Aryljodiden	29
2.7.2	Katalysatoren für die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit Aryljodiden	31

<b>2.8 Die Auswahl der Jodaromaten für die Palladium-katalysierte</b>	
<b>P-C-Kupplungsreaktion mit Phenylphosphan</b>	<b>34</b>
2.8.1 Kupplungsreaktionen von Phenylphosphan mit 3- und 4-Jodbenzoesäure	35
2.8.2 Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit 5-Jodsalicylsäure und 5-Jodanthranilsäure	35
2.8.3 Kupplung von Phenylphosphan mit 5-Jodisophthalsäure	36
<b>2.9 Darstellung sekundärer und P-chiraler Phosphane über die Pd-katalysierte</b>	
<b>P-C-Kupplungsreaktion</b>	<b>36</b>
2.9.1 Darstellung des sekundären Phosphans <b>34</b>	37
2.9.2 Darstellung des P-chiralen Phosphans <b>35</b>	37
<b>3 Grenzen der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion - ortho-carboxylierte Arylphosphane</b>	<b>39</b>
<b>4 Reaktionsprodukte der phosphinierten Salicylsäure 16 mit Bor- und Boronsäuren</b>	<b>41</b>
4.1 Reaktion von 5-Diphenylphosphinosalicylsäure 16 mit Borsäure	41
4.2 Reaktion von 16 mit Phenylboronsäure	43
<b>5 Katalytische Aktivität von Nickelkomplexen carboxylierter Phosphanliganden unter Bedingungen des SHOP-Prozesses</b>	<b>46</b>
<b>6 Koordinationschemie</b>	<b>48</b>
<b>6.1 Rhodiumkomplexe der Liganden 38 und 39</b>	<b>48</b>
6.1.1 <i>trans</i> -Bis(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)-phosphino)rhodiumcarbonylchlorid- Tetrahydrat <b>40</b>	49
6.1.2 <i>trans</i> -Bis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)dirhodiumdicarbonyl- dichlorid-Octahydrat <b>41</b>	50
6.1.3 Tetrakis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)dirhodiumdichlorid- Hexadecahydrat <b>42</b>	51
6.1.4 Tris(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphino)rhodiumchlorid-Hexahydrat <b>43</b>	52
<b>6.2 Rhodiumkomplex der Verbindung 37</b>	<b>53</b>
<b>7 Charakterisierung der Verbindungen</b>	<b>56</b>
<b>7.1 <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie</b>	<b>56</b>
7.1.1 Substituierte Derivate von Di- und Triphenylphosphan	56
<b>7.2 <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie</b>	<b>57</b>
7.2.1 Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome der Verbindungen <b>1 - 44</b>	57
<b>7.3 Massenspektrometrie</b>	<b>59</b>
<b>7.4 Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>61</b>
7.4.1 Festkörperstruktur von Tetranatrium-Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan- Tetrahydrat <b>33b</b>	61
7.4.2 Festkörperstruktur von Diphenylphosphinosalicylsäure <b>16</b>	63

<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>65</b>
<b>9</b>	<b>Tabellen</b>	<b>71</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>103</b>
<b>10.1</b>	<b>Arbeitsmethoden und Meßgeräte</b>	<b>103</b>
<b>10.2</b>	<b>Kommerziell bezogene Verbindungen</b>	<b>103</b>
<b>10.3</b>	<b>Darstellung der Ausgangsverbindungen</b>	<b>104</b>
10.3.1	Phenylphosphan	104
10.3.2	Diphenylphosphan	104
10.3.3	4-Aminoisophthalsäure	104
<b>10.4</b>	<b>Darstellung der substituierten Halogenaromaten</b>	<b>105</b>
10.4.1	Darstellung der Verbindungen <b>1</b> , <b>2</b> , und <b>3</b> durch Direkthalogenierung	105
10.4.2	Darstellung der substituierten Iodbenzole <b>4</b> - <b>9</b> durch Umwandlung substituiertes Aniline	107
<b>10.5</b>	<b>Darstellung der Phosphane <b>12</b>, <b>14</b> - <b>32</b>, <b>34</b> und <b>35</b> durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten Halogenaromaten</b>	<b>107</b>
10.5.1	Darstellung der Diphenylphosphinobenzoesäuren <b>14</b> und <b>15</b> und des Diphenylphosphinobenzoesäureesters <b>12</b>	107
10.5.2	Darstellung der Phosphane <b>16</b> - <b>27</b> - Allgemeine Versuchsvorschrift	109
10.5.3	Darstellung von 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure <b>24</b>	112
10.5.4	Darstellung von 5-Diphenylphosphino-3-sulfobenzoesäure <b>23</b>	112
10.5.5	Darstellung von 3-Diphenylphosphino-5-sulfosalicylsäure <b>27</b>	113
<b>10.6</b>	<b>Darstellung der Phosphane <b>28</b> - <b>32</b>, <b>34</b> und <b>35</b> durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen von Phenylphosphan mit Halogenaromaten</b>	<b>113</b>
10.6.1	Darstellung von Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan <b>28</b> und Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan <b>29</b>	113
10.6.2	Alternative Darstellung von Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan <b>28</b> und Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan <b>29</b>	114
10.6.3	Darstellung von Phenylbis(3,5-dicarboxyphenyl)phosphan <b>30</b> und Phenylbis(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)phosphan <b>31</b>	114
10.6.4	Darstellung von Phenylbis(3-carboxy-4-aminophenyl)phosphan <b>32</b>	115
10.6.5	Darstellung von 3-Phenylphosphino-4-methylbenzoesäure <b>34</b>	116
10.6.6	Darstellung von Phenyl(3-carboxyphenyl)(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan <b>35</b>	116
<b>10.7</b>	<b>Darstellung der <i>ortho</i>-carboxylierten Phosphane <b>13</b> und <b>33</b> durch nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten</b>	<b>117</b>
10.7.1	2-Diphenylphosphinobenzoesäure <b>13</b>	117
10.7.2	Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan-Tetrahydrat <b>33</b>	117
<b>10.8</b>	<b>Darstellung der Borsäure- und Arylboronsäureester <b>36</b> und <b>37</b></b>	<b>118</b>
10.8.1	Darstellung von Tetraethylammonium-5,5'-bis(diphenylphosphino)bordisalicylat <b>37</b>	118
10.8.2	Darstellung von 2-Phenyl-6-diphenylphosphino-benzo[e]-1,3,2-dioxaborin-4-on <b>36</b>	118

<b>10.9 Darstellung der Komplexverbindungen 40 - 44</b>	<b>118</b>
10.9.1 Darstellung von <i>trans</i> -Bis(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphino)-rhodiumcarbonylchlorid-Tetrahydrat <b>40</b>	118
10.9.2 Darstellung von <i>trans</i> -Bis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)-dirhodiumdicarbonyldichlorid-Octahydrat <b>41</b>	119
10.9.3 Darstellung von Tetrakis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)-dirhodiumdichlorid-Hexadecahydrat <b>42</b>	119
10.9.4 Darstellung von Tris(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphino)-rhodiumchlorid-Hexahydrat <b>43</b>	120
10.9.5 Darstellung des Rhodiumkomplexes <b>44</b>	120
<b>10.10 Versuche zur Bestimmung des Einflusses von Katalysatoren auf die P-C-Kupplungsreaktion</b>	<b>121</b>
10.10.1 Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 2-Jodbenzoesäuremethylester mit Diphenylphosphan in Abhängigkeit von der Katalysatormenge	121
10.10.2 Katalysatorscreenings am Beispiel der Reaktion von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure	122
<b>10.11 Durchführungen der Nickel-katalysierten Ethenoligomerisierungen (Arbeitsgruppe Keim/RWTH Aachen)</b>	<b>124</b>
<b>11 Liste der in Substanz isolierten Verbindungen</b>	<b>126</b>
<b>12 Literatur</b>	<b>131</b>

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung	Lsg.	Lösung
Ac	Acetyl	m	Multiplett
Ar	Aryl	m/e	Masseinheit/Ladungseinheit
arom.	aromatisch	M <sup>+</sup>	Molekülon
Ausb.	Ausbeute	Me	Methyl
ber.	berechnet	Min	Minuten
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl	ml	Milliliter
Bu	Butyl	nor	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitril	Ph	Phenyl
D	Dublett	ppm	parts per million
d	Tage	q	Quartett
d. Th.	der Theorie	R	Alkyl
dba	1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on	rel. Int.	Relative Intensität
DMA	N,N-Dimethylacetamid	RT	Raumtemperatur
DMF	N,N-Dimethylformamid	s	Singulett
DMSO	Dimethylsulfoxid	Sdp.	Siedepunkt
dppb	Bis(diphenylphosphino)butan	SHOP	Shell Higher Olefin Process
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan	t	Triplett
dppp	Bis(diphenylphosphino)propan	Tab.	Tabelle
EA	Elementaranalyse	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethyl	TON	Turn over number
g	Gramm	TPP	Triphenylphosphan
gef.	gefunden	TPPTS	Tris(3-natriumsulfonatophenyl)- phosphan
Gl.	Gleichung	X	Halogen
h	Stunden	x	Literaturverweis
HMPT	Phosphorsäuretris(dimethylamid)	<b>XX</b> ,	Verbindungsnummer und
i. Vak.	im Vakuum	<b>XXa</b>	Nummer des korrespondierenden Ammoniumsalzes
J	Kopplungskonstante	(XX)	Gleichungsnummer
Kat.	Katalysator	Z	Substituent
L	Ligand	δ	chemische Verschiebung



# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung

Die Entwicklung metallkatalysierter Reaktionen hat die synthetische Chemie in den letzten Jahrzehnten entscheidend geprägt. Durch den Einsatz von Katalysatoren läßt sich der Verlauf chemischer Prozesse in vielerlei Hinsicht gezielt beeinflussen:

Die Geschwindigkeit einer Reaktion kann um ein Vielfaches beschleunigt werden. Durch die Reduzierung der Aktivierungsbarriere ist eine Reaktionsführung unter milden Bedingungen, etwa bei niedrigerer Temperatur oder unter geringerem Druck möglich. Energiekosten und apparativer Aufwand, aber auch die thermische Belastung der Pro- und Edukte kann so minimiert werden.

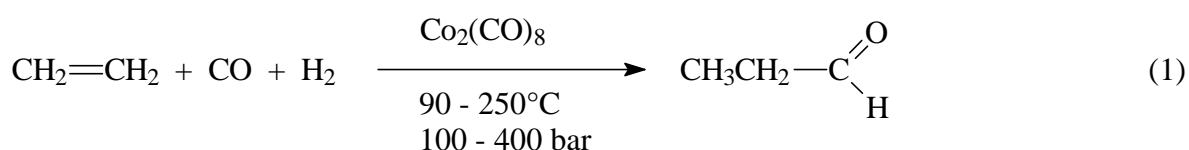
Auch die Selektivität chemischer Reaktionen läßt sich durch Katalysatoren steuern. So lassen sich etwa Nebenprodukte zurückdrängen oder bestimmte Strukturisomere favorisieren. Von aktuellem Interesse sind chirale Katalysatoren zur Darstellung enantiomerenreiner, optisch aktiver Produkte, die insbesondere in der Pharmaindustrie von großer Bedeutung sind <sup>1, 2, 103</sup>.

Ein Katalysator kann prinzipiell in heterogener oder in homogener Form vorliegen. Bei der Heterogenkatalyse bilden Katalysator, Edukte und Produkte zwei oder mehrere Phasen. Die Rückgewinnung des häufig sehr teuren Katalysators kann hier durch einfache Phasentrennung erfolgen. Nachteile dieser Verfahren liegen zum einen in der hohen Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften <sup>3</sup>. Zum anderen sind mechanistische Untersuchungen zur Wirkungsweise des Katalysators nur bedingt möglich, was einer gezielten Optimierung des Reaktionsverlaufes entgegensteht <sup>3</sup>.

Homogene Katalysatoren sind in der Regel niedermolekulare Übergangsmetallkomplexe wie z. B. der Wilkinson-Komplex  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  <sup>4</sup>. Sie liegen zusammen mit dem Substrat in einer (meist flüssigen) Phase vor. Die Reaktionsmechanismen homogenkatalytischer Prozesse können in vielen Fällen exakt aufgeklärt werden. Die Erkenntnisse aus mechanistischen Untersuchungen erlauben z. B. durch die Gestaltung der Ligandenhülle der katalytisch aktiven Komplexverbindungen die gezielte Entwicklung maßgeschneiderter, selektiv wirkender Katalysatoren für verschiedenste Aufgabenbereiche. Weiterhin ermöglichen Homogenkatalysatoren gegenüber heterogen verlaufenden Verfahren eine Reaktionsführung unter milderen Bedingungen, und die Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften ist deutlich

geringer<sup>3</sup>. Der Nachteil der Homogenkatalyse liegt vielfach in auftretenden Problemen bei der Abtrennung des Katalysators von den Pro- und Edukten<sup>3</sup>. Dies erschwert die Rückgewinnung des meist teuren Katalysators und steht der Entwicklung kontinuierlich arbeitender Verfahren entgegen. In speziellen Fällen kann ein unerwünschter Metallaustrag in die Produkte aufwendige Reinigungsschritte nach sich ziehen.

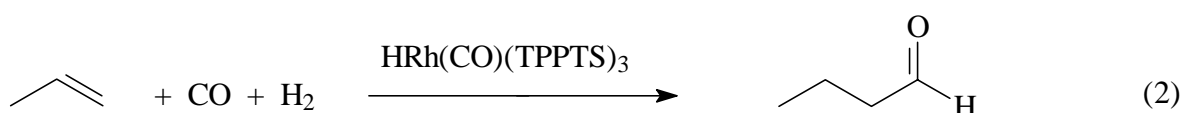
Der erste technisch relevante homogenkatalytische Prozeß war die 1938 von O. Roelen entwickelte Oxo-Synthese (Gl. 1)<sup>5</sup>:



Hierbei wurde Ethylen mit Synthesegas in Gegenwart von Dicobaltoctacarbonyl zu Propanal umgesetzt.

Das hohe technische Interesse an Aldehyden als vielseitige Synthone führte seit den 50er Jahren zu einer stetigen Weiterentwicklung der Olefin-Hydroformylierung<sup>6</sup>.

Einen entscheidenden Fortschritt brachte hierbei die Entwicklung der Hydroformylierung im Zwei-Phasen-Gemisch wäßrige/organische Phase durch die Ruhrchemie AG (Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren, Gl. 2)<sup>7</sup>:



Der Katalysator besteht hierbei aus einem Rhodiumkomplex des wasserlöslichen Tris(3-sulfonatophenyl)phosphans (TPPTS,<sup>8</sup>). Durch die hohe Wasserlöslichkeit des TPPTS von über 1 kg / kg Wasser verbleibt der Katalysator quantitativ in der als Reaktionsmedium dienenden wäßrigen Phase, während die aus dem Produkt gebildete organische Phase über einen Separator abgetrennt werden kann. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Betreibung dieses Verfahrens, nach dem derzeit über 300.000 Tonnen Butyraldehyd pro Jahr produziert werden<sup>43</sup>.

Ein zweiter, technisch bedeutender Prozeß für den Einsatz polar substituierter Phosphane ist der Shell Higher Olefin Prozeß (SHOP) der Nickel-katalysierten



serunlöslich. Damit ist die Abtrennung von Katalysatorkomplexen dieser Liganden aus wässrigen Lösungen in einfacher Weise durch Steuerung des pH-Wertes möglich. Ebenso läßt sich ihre Verteilung im Zweiphasensystem wässrige / organische Phase über den pH-Wert der wässrigen Phase weiten Grenzen beeinflussen.

Ein weiterer Vorteil der Carboxyfunktion gegenüber der Sulfonato-Gruppe liegt in der leichten Derivatisierbarkeit. Diese Eigenschaft läßt sich z. B. zur Immobilisierung carboxylierter Phosphane gezielt nutzen.

Multifunktionalisierte Katalysatoren, die in ihrer Ligandensphäre die Eigenschaften verschiedener Substituenten in sich vereinen, sind trotz ihrer interessanten denkbaren Einsatzmöglichkeiten bislang kaum untersucht<sup>46</sup>. Dies läßt sich nicht zuletzt darauf zurückführen, daß die dafür erforderlichen Liganden wie etwa hochfunktionalisierte Phosphane nach bisherigen Syntheseverfahren nicht oder nur sehr aufwendig und in geringen Ausbeuten erhältlich sind. Der gezielte Zugang zu solchen Systemen kann daher in Zukunft weitere Aufgabengebiete der Homogenkatalyse erschließen.

Ein mögliches Einsatzgebiet multifunktionalisierterer Phosphane liegt im Bereich der kombinatorischen Chemie<sup>47</sup>. So ließe sich z. B. einer der Substituenten wie etwa eine OH- oder COOH-Gruppe zur Immobilisierung des Phosphans nutzen, während an anderer funktionalisierter Position im Molekül eine Derivatisierung erfolgen könnte.

## **1.2 Zielsetzung**

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese neuartiger, polar substituierter Phosphanliganden auf der strukturellen Basis von Triphenylphosphan, die zum Aufbau hydrophiler Metallkomplekkatalysatoren für die Homogenkatalyse im Zwei-Phasen-System (polare/unpolare Phase) benötigt werden. Dabei stand die Darstellung carboxylierter Derivate des TPP mit zusätzlichen polaren Funktionen im Vordergrund.

Da die klassischen Verfahren zur Darstellung von Arylphosphanen in der Regel zu polaren Substituenten nicht kompatibel sind, sollte zur Realisierung dieses Vorhabens auf der Grundlage der Palladium-katalysierten P-C-Kupplung ein neues Synthesekonzept zur Darstellung hydrophiler aromatischer Phosphane entwickelt werden, das den in der Literatur bekannten Verfahren im Hinblick auf seine Praktikabilität und Anwendungsbreite überlegen sein sollte. Durch systematische Variation der elektronischen Eigenschaften der Substituenten, ihrer Anzahl und Position in den Arylresten sollte der Rahmen des zu entwickelnden Verfahrens ausgelotet und anderen Syntheserouten für polar substituierte Phosphanliganden gegenübergestellt werden.

Weiterhin sollte die Koordinationschemie des katalytisch aktiven Metalles Rhodium mit polar substituierten Derivaten des TPP am Beispiel der sulfonierten Phosphane Phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphan-Dihydrat und Phenylbis-(2,4-dikaliumsulfonatophenyl)phosphan-Tetrahydrat untersucht werden.

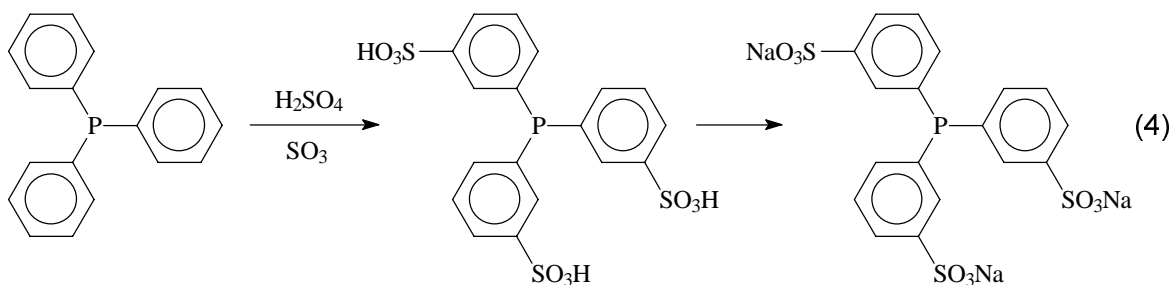
Darüber hinaus sollte die Eignung einiger ausgesuchter carboxylierter Phosphane als Komplexliganden für einen industriell relevanten Prozeß untersucht werden.

Schließlich sollte die Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen erfolgen.

## 2 Die Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion

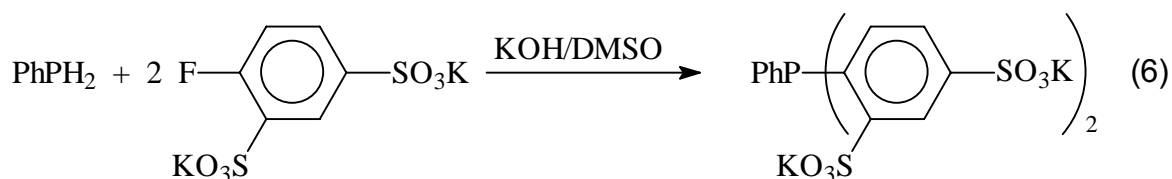
### 2.1 Syntheseverfahren zur Darstellung polar substituierter, aromatischer Phosphanliganden

Der bekannteste und industriell bedeutendste Vertreter polar substituierter Arylphosphane ist das TPPTS (s.o.), welches bereits 1975 von Kuntz<sup>48</sup> durch Direktsulfonierung von Triphenylphosphan mit Oleum dargestellt wurde (Gl. 4):



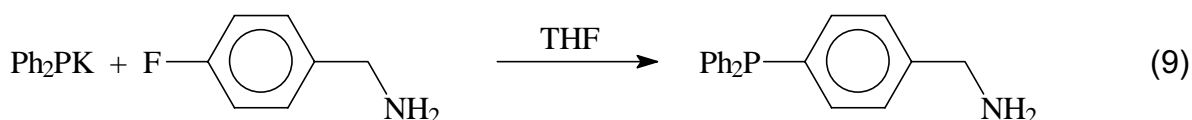
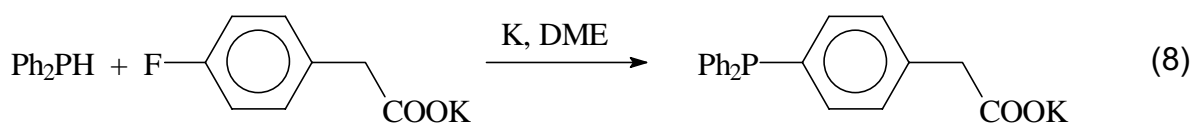
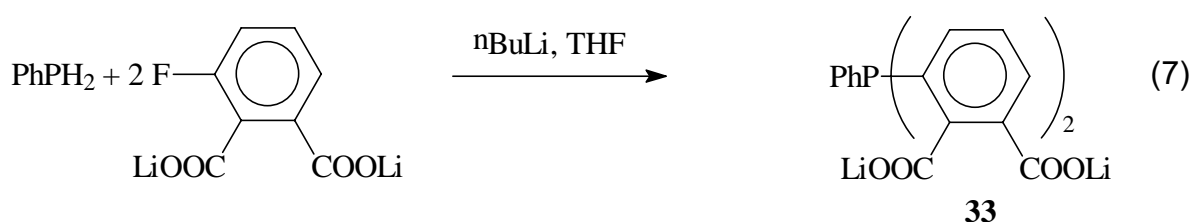
Allerdings kommt es bei diesem Verfahren aufgrund der Oxidationswirkung des Oleums gleichzeitig zur Bildung unerwünschter Phosphanoxide. Die Reindarstellung von TPPTS im präparativen Maßstab gelingt aus diesen Produktgemischen nur mühsam<sup>49, 50, 51</sup>. Die Oxidationsprodukte lassen sich jedoch durch Zugabe von Borsäure zu den Reaktionsmischungen zurückdrängen<sup>52</sup>.

Während das Verfahren der Direktsulfonierung von Triphenylphosphan auf die Synthese *meta*-sulfonierter Phosphane beschränkt ist, liefert das Konzept der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten im superbasischen Medium KOH/DMSO einen Zugang zu in *ortho*- und *para*-Position sulfonierten Derivaten mit definiertem Sulfonierungsgrad<sup>53, 54</sup> (z. B. Gl. 5, 6):

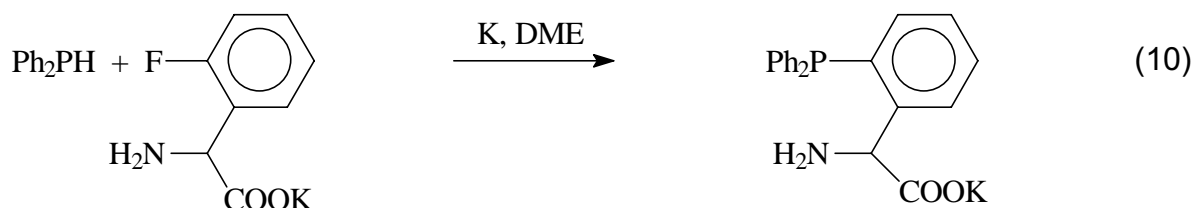


Diese Syntheseroute erschließt einen systematischen Zugang zu einer breiten Palette polar substituierter Phosphane <sup>55</sup>. Sie ist allerdings auf den Einsatz von Fluoraromaten, die durch elektronenarme Substituenten für den Angriff des intermediär gebildeten Phosphidanions aktiviert sind, beschränkt.

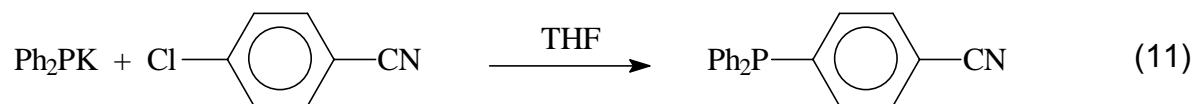
Die Phosphinierung wenig aktivierter Fluoraromaten gelingt mit Alkaliphosphiden, die in situ aus P-H-funktionalisierten Phosphanen unter Verwendung von Alkyl-lithiumverbindungen oder Natrium- bzw. Kaliummetall generiert werden können, in inerten Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether <sup>56</sup> (z. B. Gl. 7, 8, 9).



Unlängst konnte gezeigt werden, daß dieses Verfahren einen Zugang zu phosphinierten Aminosäuren liefert (z. B. Gl. 10) <sup>57</sup> :



Im Fall der Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid mit 4-Chlorbenzonitril gelingt die Phosphinierung einer Chlorverbindung in quantitativer Ausbeute <sup>58</sup> (Gl. 11):



Die Phosphinierung von Halogenarylen, die durch elektronenreiche Substituenten für einen nucleophilen Angriff desaktiviert sind (wie etwa Fluortoluole oder Fluorphenole), ist mit Alkalimetallphosphiden auch im wasserfreien Medium nicht möglich<sup>59, 60</sup>.

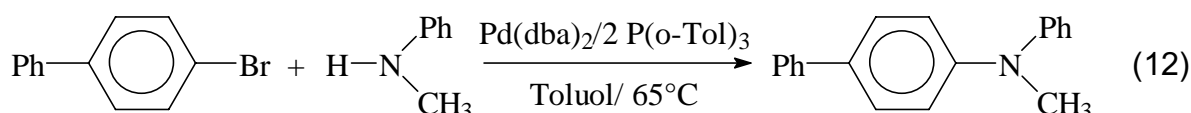
Bei weiteren in der Literatur beschriebenen Syntheseverfahren zur Darstellung polar substituierter, aromatischer Phosphane handelt es sich um aufwendige, mehrstufige Prozesse, die die gewünschten Produkte nur in geringen Ausbeuten zugänglich machen<sup>55, 61-71</sup>.



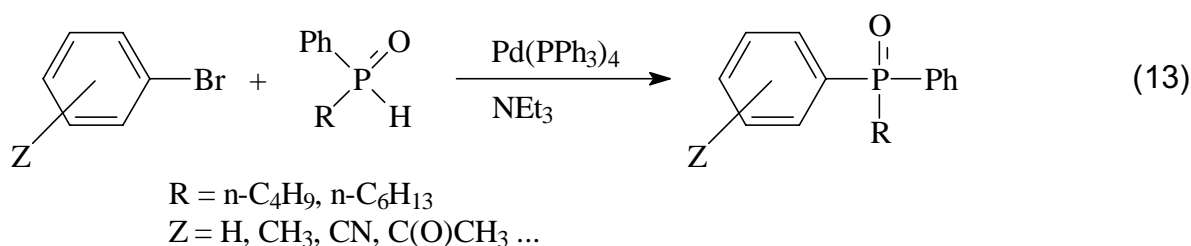
## 2.2 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen

Bereits in den siebziger Jahren wurde von Heck die Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion von Aryl- und Vinylhalogeniden mit Olefinen beschrieben<sup>72</sup>. Dieses Reaktionsprinzip wurde seitdem konsequent weiterentwickelt und stellt inzwischen eine bedeutende Übergangsmetallkatalysierte Reaktion in der organischen Synthese dar<sup>73</sup>.

Im Zuge dieser Entwicklung blieb das Verfahren nicht allein auf C-C-Knüpfungsreaktionen beschränkt. Buchwald et al.<sup>74</sup> und Hartwig et al.<sup>75</sup> verknüpften sekundäre Amine unter Palladiumkatalyse mit verschiedenen Arylbromiden (z. B. Gl.12):

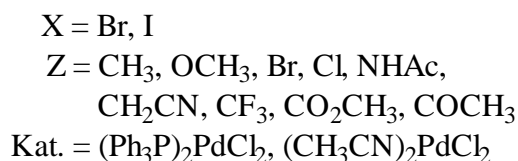
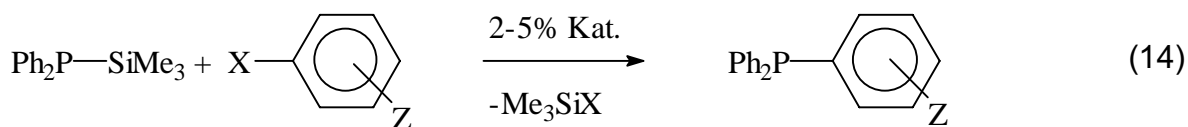


Nur wenige Beispiele zu Pd-katalysierten P-C-Kupplungsreaktionen sind bislang in der Literatur beschrieben worden. Xu et al. gelang die Palladium-katalysierte Kupplung von Arylbromiden mit sekundären Alkylarylphosphanoxiden zu Diarylalkylphosphanoxiden<sup>76</sup> (Gl. 13):

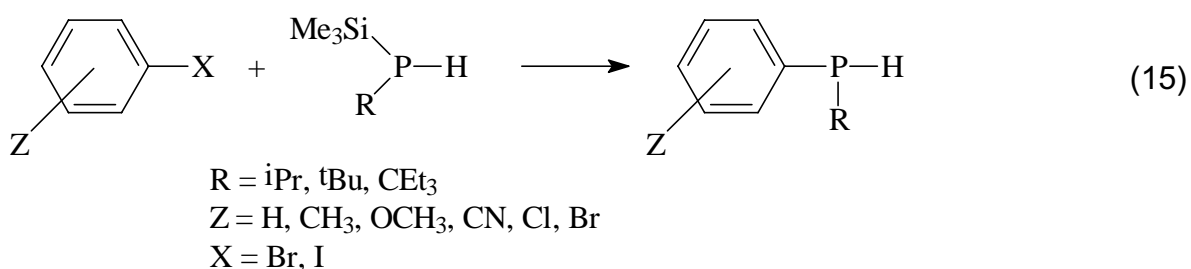


Um bei der Verknüpfungsreaktion akzeptable Reaktionszeiten zu erzielen, benötigten die Autoren relativ große Mengen an Katalysator (10 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>).

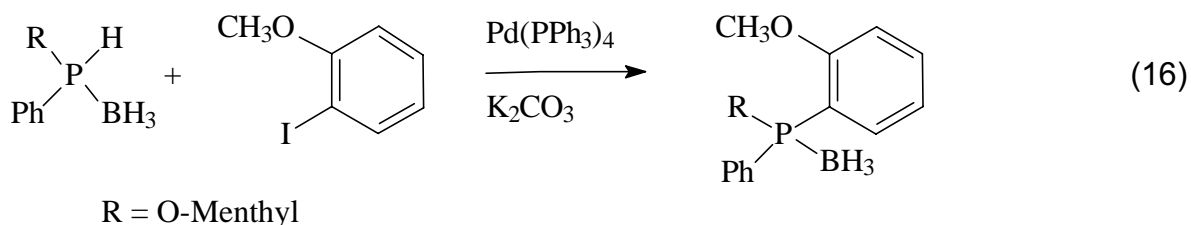
Stille und Tunney<sup>78</sup> verknüpften Diphenylsilylphosphan mit verschiedenen Brom- und Jodarylen (Gl. 14). Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht zur Darstellung polar funktionalisierter Phosphane mit OH-, NH<sub>2</sub>- oder COOH-Gruppen sowie anderen Substituenten mit aciden Protonen.



Beletskaya et al.<sup>77</sup> überführten primäre Alkylphosphane mit Trimethylchlorsilan in die entsprechenden Alkylsilylphosphane und kuppelten diese unter Verwendung von 1 - 2.5 mol% an Palladiumkatalysator in einer Reaktion vom Stille-Typ<sup>78</sup> mit verschieden substituierten Arylbromiden und -jodiden zu sekundären Alkylarylphosphanen (Gl. 15). Diese selektive Substitution von nur einer der beiden P-H-Funktionen eines primären Phosphans durch eine Arylgruppe erforderte jedoch sperrige Reste am Phosphoratom wie Isopropyl-, Tertiärbutyl- oder Triethylmethylgruppen.



Imamoto und Oshiki<sup>79</sup> wählten als P-H-funktionelle Komponente Phosphan-Boran-Addukte, die sie mit 2-Jodanisol unter Zusatz von 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gemäß Gl. 16 verknüpften:

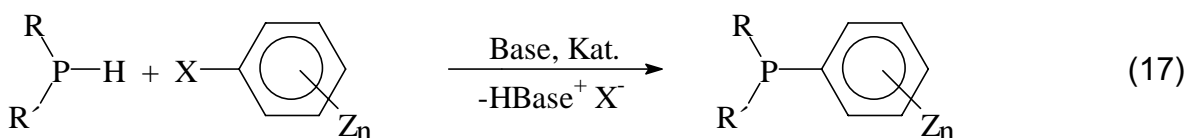


Im Falle des Menthylderivates (Gl. 16, R = Menthyl) gelang die Synthese eines optisch reinen Kupplungsproduktes.

Alle bislang beschriebenen Palladium-katalysierten P-C-Kupplungen erfordern den Einsatz von Schutzgruppen wie etwa die  $BH_3$ -Gruppe oder die Oxo-Funktion am Phosphoratom. Der synthetische Wert dieser Verfahren wird weiterhin durch die zum Teil sehr hohen Mengen an Palladiumkatalysator begrenzt, deren Abtrennung von den Reaktionsprodukten zum Teil auf große Schwierigkeiten stößt.

### 2.3 Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von P-H-funktionalisierten Phosphanen mit Halogenarylen

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konnten zeigen, daß sich P-H-funktionalisierte Phosphane wie Phenylphosphan oder Diphenylphosphan unter Palladiumkatalyse direkt, ohne Verwendung von Schutzgruppen und in der Regel quantitativ mit aromatischen Halogenverbindungen verknüpfen lassen. Die Reaktionsbedingungen lassen sich dabei in weiten Bereichen variieren (Gl. 17).



$R = C_6H_5$

$R' = H, C_6H_5, C_6H_4CO_2H$

$X = Br, I$

Base =  $NEt_3, NBu_3$

Kat. =  $Pd(OAc)_2,$

$Pd(dba)dppp$

$Z = CO_2H, CO_2CH_3, CH_3,$

$SO_3H, OH, NH_2$

$n = 1, 2, 3$

#### 2.3.1 Wahl der Lösungsmittel

Ein breites Spektrum unterschiedlicher Lösungsmittel steht für die Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion zur Verfügung. Verwendung finden sowohl aprotische wie z. B. Acetonitril, N,N-Dimethylacetamid oder verschiedene Ether als auch protische Solventien wie Methanol oder Ethanol. Auch wäßrige Mischungen verschiedener Lösungsmittel eignen sich als Reaktionsmedium. Somit lassen sich sowohl für unpolare als auch für stark polare Reaktanden, wie etwa Arylsulfonsäuren, die in der Regel in rein organischen Medien nur schwer löslich sind, geeignete Solventien zur Erzielung homogener Reaktionsmischungen wählen.

Weiterhin erübrigt sich die Verwendung getrockneter Lösungsmittel und aufwendiges Trocknen der Edukte, etwa der häufig als Hydrate vorliegenden Aryl-

sulfon- und -carbonsäuren bzw. deren Salze, welches z. B. die nucleophile Phosphinierung von Halogenaromaten im wasserfreien Medium (s.o.) erfordert.

### 2.3.2 Phosphane für die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion

Sowohl primäre als auch sekundäre Phosphane eignen sich als Edukte für die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion. Die Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten polar substituierten Phosphanliganden vom Triphenylphosphan-Typ erfolgt ausgehend von Phenyl- und Diphenylphosphan. Aber auch benzyli-sche und aliphatische P-H-funktionalisierte Phosphane sind als Kupplungskomponente geeignet <sup>57</sup>.

### 2.3.3 Die Substituentenkompatibilität der P-C-Kupplungsreaktion

Eine Vielzahl verschiedener Substituenten wie Carbonsäure- und Carbonsäure-estergruppen, OH-, NH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>- und SO<sub>3</sub>-Funktionen sind zur P-C-Kupplungsreaktion kompatibel. In weiteren Publikationen dieses Arbeitskreises ist die Übertragbarkeit der Reaktion auf Substituenten wie Guanidinium- <sup>80</sup>, Phosphonat- <sup>81</sup> und Halogensubstituenten <sup>81</sup> belegt.

Im Gegensatz zu dem Syntheseverfahren der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten, bei dem durch elektronenarme Substituenten aktivierte Halogenverbindungen als Verknüpfungskomponente eingesetzt werden, lassen sich mit Hilfe der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche aromatische Halogenverbindungen (wie etwa Brom- und Jodtoluole und -phenole) in gleicher Weise mit Phosphanen koppeln. Auch Halogenverbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten wie etwa 2-Hydroxy-3-jod-5-methylbenzoesäure oder 2-Hydroxy-3-jod-5-sulfobenzoesäure reagieren unter Palladiumkatalyse nahezu quantitativ mit P-H-funktionalisierten Verbindungen (s. u.).

#### **2.4 Aromatische Halogenverbindungen als Kupplungskomponenten für die Palladium-katalysierte Verknüpfungsreaktion**

Zur Synthese funktionalisierter Arylphosphane aus P-H-funktionellen Verbindungen über die Palladium-katalysierte P-C-Verknüpfungsreaktion bieten Halogenaryle als Kupplungskomponente eine Reihe von Vorteilen :

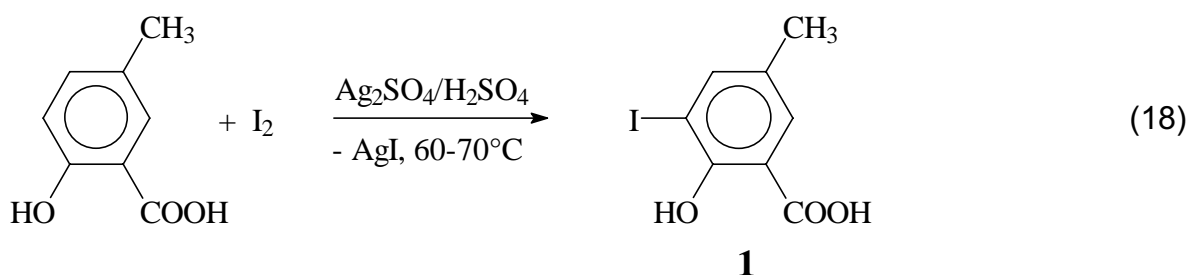
1. Eine große Zahl an Halogenarylen ist bereits kommerziell verfügbar.
2. Die Darstellung spezieller Halogenaromaten erfolgt über Standardreaktionen der organischen Chemie, wie etwa die Direkthalogenierung von Aromaten oder die Umwandlung von Aryldiazoniumsalzen.
3. Halogenaryle sind in der Regel gut handhabbare, stabile Verbindungen.
4. Nebenreaktionen der Halogenfunktion sind unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten P-C-Verknüpfungsreaktion nicht zu erwarten.
5. Halogene sind im Vergleich zu anderen in Frage kommenden Abgangsgruppen wie etwa der Triflat-Gruppe deutlich preiswerter. Damit bieten sich Halogenaryle als Edukte zur Darstellung industriell interessanter Phosphan-Liganden im technischen Maßstab an.

In der Palladium-katalysierten Verknüpfungsreaktion nimmt die Reaktivität der Halogenaromaten gegenüber P-H-funktionellen Verbindungen von Jod zu Brom deutlich ab, während Chlor- und Fluoraromaten als Kupplungspartner ungeeignet sind.

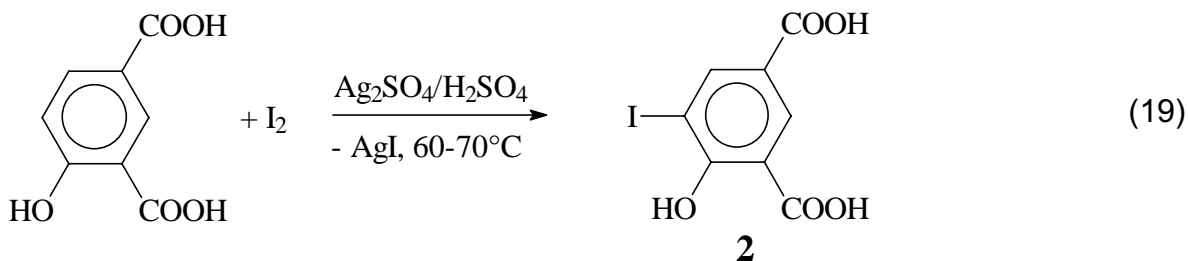
Daher wurden zur Synthese der hier dargestellten Phosphane hauptsächlich Jodverbindungen als Edukte eingesetzt. Bromaromaten kamen da zum Einsatz, wo die entsprechende Jodverbindung kommerziell nicht verfügbar oder deutlich aufwendiger zu synthetisieren war.

### 2.4.1 Synthese von Halogenaromaten durch Direkthalogenierungsreaktionen

Die Halogenierung von substituierten, elektronenarmen Benzolderivaten mit Brom oder Jod erfolgte unter Verwendung von Silber(I)sulfat als aktivierendem Agens, das die bei der Reaktion gebildeten Halogenid-Ionen als schwerlösliches Silber(I)jodid bzw. Silber(I)bromid aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. So gelingt die Darstellung von 2-Hydroxy-3-jod-5-methylbenzoesäure **1** in konz. Schwefelsäure bei 60-70°C in 50%iger Ausbeute (Gl. 18) :

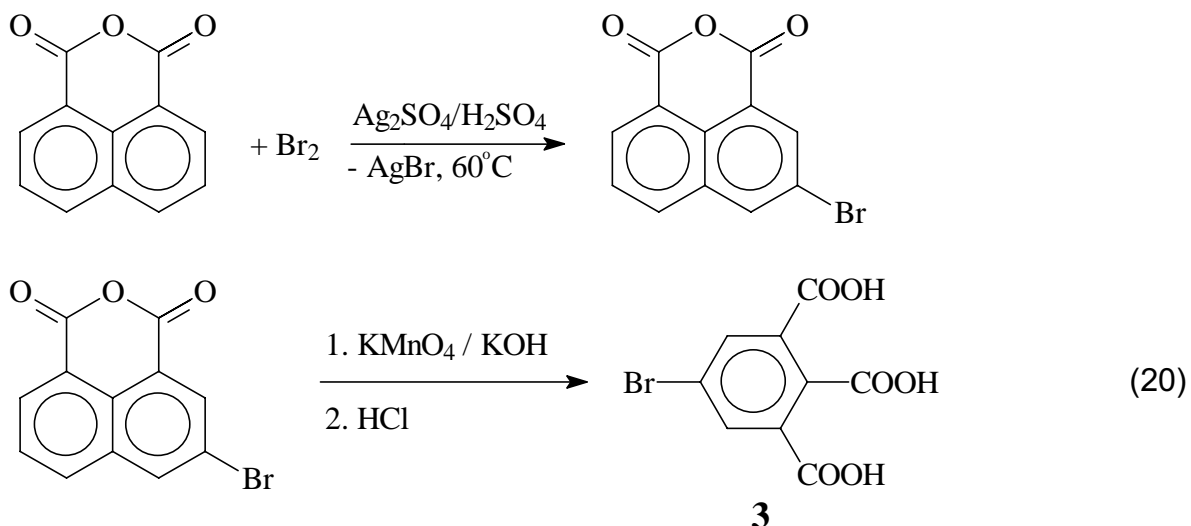


In gleicher Weise läßt sich 4-Hydroxyisophthalsäure in 57%iger Ausbeute zu 4-Hydroxy-5-jodisophthalsäure **2** umsetzen (Gl. 19):



Die Synthese des dreifach carboxylierten Brombenzols 5-Bromhemimellithsäure **3** erfolgte durch silber-aktivierte Bromierung von 1,8-Naphtalsäureanhydrid in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließender oxidativer Spaltung des Naphtalingerüsts mit Kaliumpermanganat (Gl. 20).

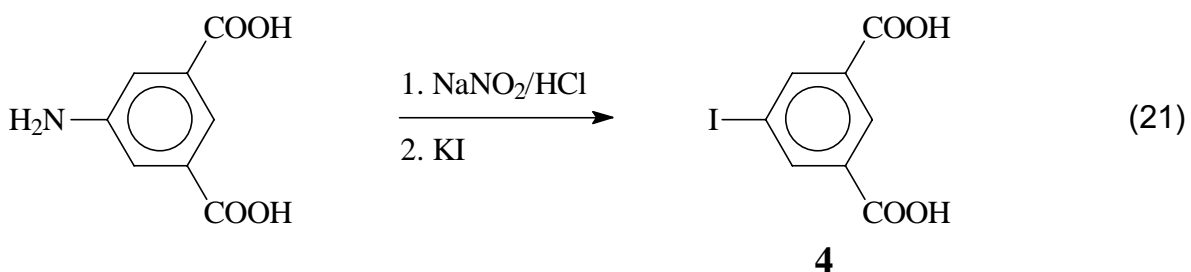
Die Ausbeute über alle Reaktionsschritte betrug 21%.

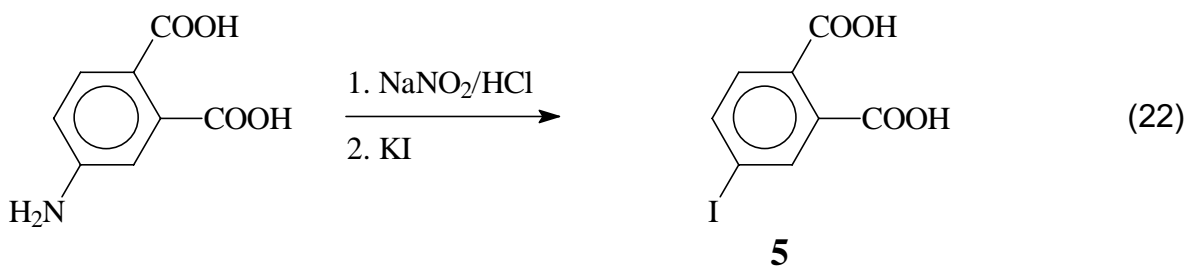


#### 2.4.2 Synthese von funktionalisierten Jodaromaten über Aryldiazoniumsalze <sup>82</sup>

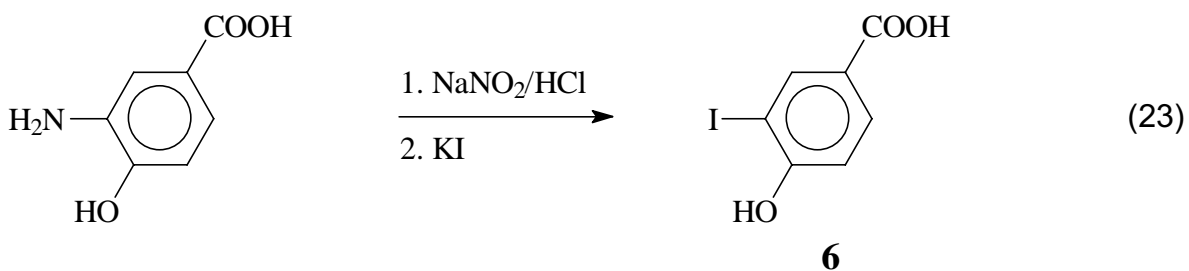
Zur Einführung von Jod an definierter Position im Benzolsystem eignet sich die Umwandlung von Anilinen in Aryljodide über Aryldiazoniumsalze (Gl. 21 – 26). Eine Vielzahl an substituierten Anilinen ist kommerziell verfügbar, und besonders in den Fällen, wo Direkthalogenierungsreaktionen nicht das gewünschte Isomer oder ein Isomerengemisch liefern, oder die aromatische Verbindung aufgrund elektronenarmer Substituenten für die direkte Halogenierung nicht ausreichend aktiviert ist, eignet sich diese der Sandmeyer-Reaktion verwandte Syntheseroute zur gezielten Darstellung isomerenreiner Halogenaromaten.

So ergibt sich der Zugang zu 5-Jodisophthalsäure **4** (Gl. 21) und 4-Jodphthalsäure **5** (Gl. 22) in 50 bzw. 38% Ausbeute:

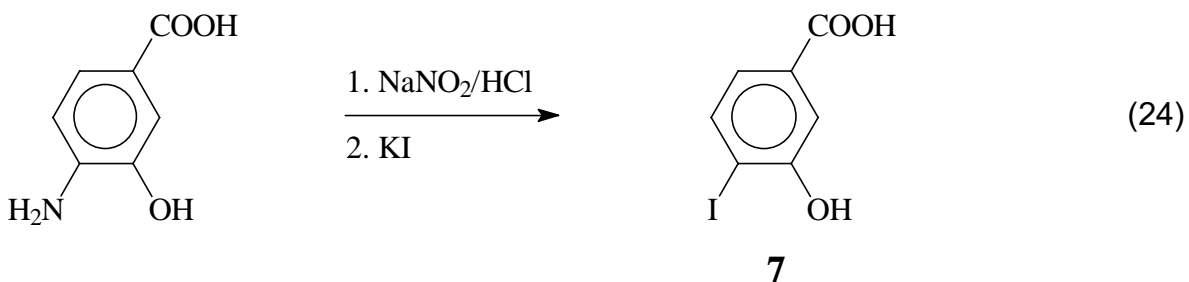




Ebenso erhält man, ausgehend von 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure, gezielt 4-Hydroxy-3-jodbenzoesäure **6** (Gl. 23):

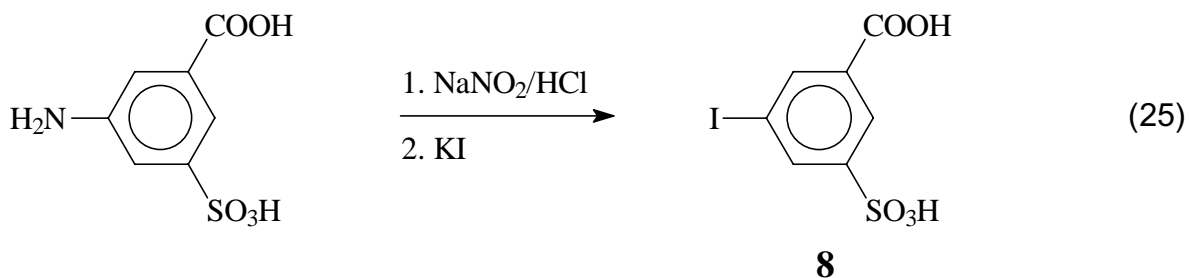


Analog dazu lässt sich auch 3-Hydroxy-4-jodbenzoesäure **7** in glatter Reaktion darstellen (Gl. 24).



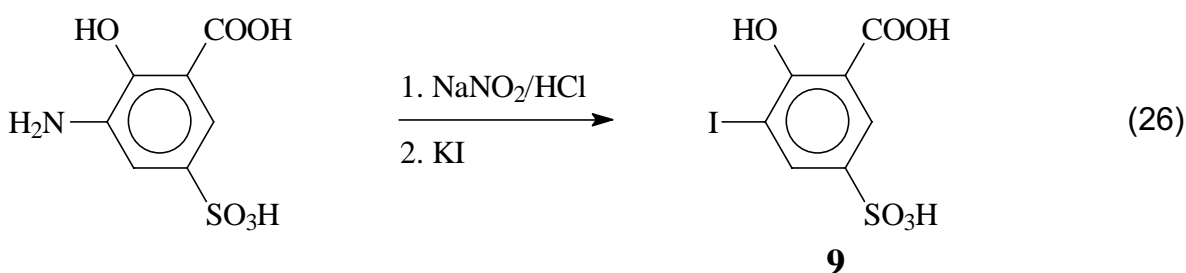
Zur Darstellung der jodierten Derivate von Sulfobenzoesäuren, die aufgrund der elektronenarmen Substituenten für die direkte Halogenierung zu wenig aktiviert sind, wurde ebenfalls die Jodierung von Aryldiazoniumsalzen als Syntheseverfahren verwendet.

Die Überführung von 3-Amino-5-sulfobenzoesäure in 5-Jod-3-sulfobenzoesäure **8** gelingt in 41% Ausbeute (Gl. 25). 2-Hydroxy-3-jod-5-sulfobenzoesäure **9** lässt sich





ausgehend von 3-Amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoesäure in 65% Ausbeute erhalten (Gl. 26).



### 2.5 Der Einfluß des Palladiumkatalysators auf die P-C-Kupplung

Um zu belegen, daß es sich bei der P-C-Kupplungsreaktion tatsächlich um einen metallkatalysierten Prozeß und nicht um eine nucleophile Phosphinierungsreaktion handelt, wurden einige der unter Punkt 2.6 und 2.7 beschriebenen Umsetzungen ohne Katalysatorzusatz wiederholt. Bei keinem dieser „Blindversuche“ konnte ein Umsatz der Edukte beobachtet werden. Anschaulich läßt sich der Einfluß des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit am Beispiel der Reaktion von Diphenylphosphan mit 2-Jodbenzoesäuremethylester (Gl. 30) unter Verwendung verschiedener Palladiumkonzentrationen zeigen (Abb. 1).

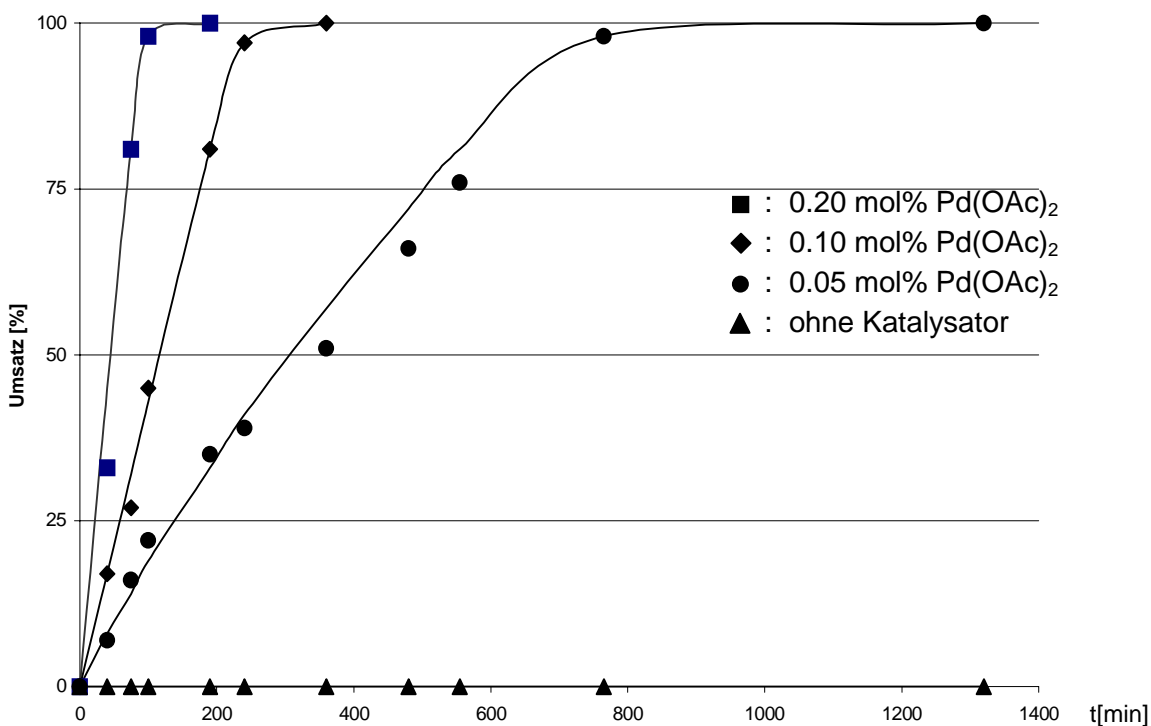


Abb. 1: Umsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration am Beispiel der Reaktion von Diphenylphosphan mit 2-Jodbenzoesäuremethylester (Gl. 30)

Während auch hier die Reaktion ohne Katalysatorzusatz zu keinem Umsatz führt, zeigt sich eine deutliche Beschleunigung der Kupplungsreaktion mit zunehmender Palladiumkonzentration. Diese Beobachtungen belegen eindeutig den metall-katalysierten Charakter der P-C-Kupplungsreaktion.

### 2.5.1 Der postulierte Reaktionsmechanismus der Pd-katalysierten P-C-Kupplung

Analog zu dem von Buchwald et al.<sup>74</sup> postulierten Mechanismus der Palladium-katalysierten C-N-Verknüpfungsreaktion von Aminen mit Arylbromiden lässt sich für die P-C-Kupplungsreaktion folgender Katalysezyklus formulieren (Abb. 2):

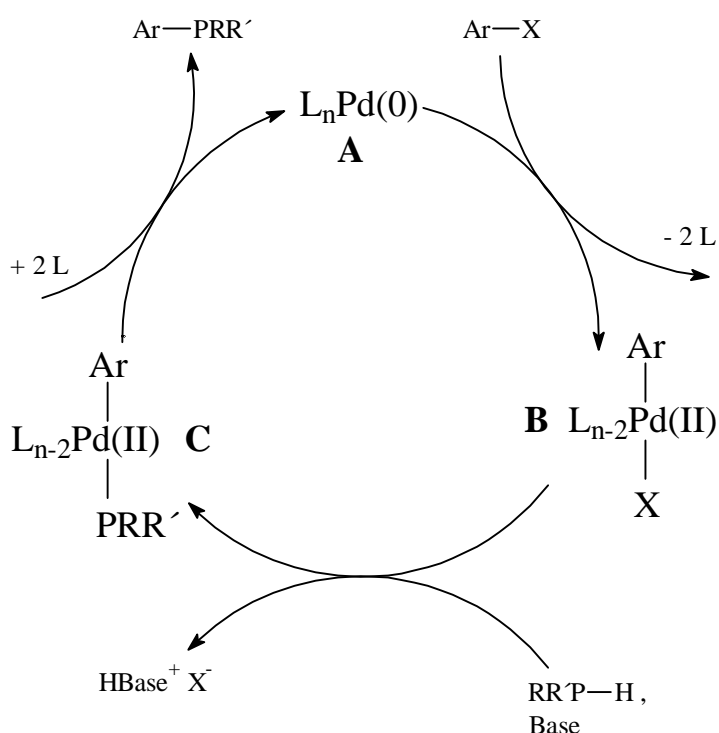
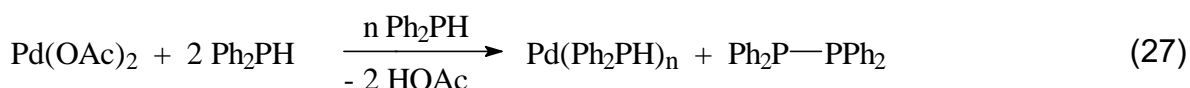


Abb.2: Postulierter Mechanismus der Pd-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion

Im einleitenden Schritt des Zyklus kommt es zur oxidativen Addition des Arylhalogenids  $Ar-X$  an eine durch Liganddissoziation entstandene koordinativ ungesättigte  $Pd(0)$ -Spezies. Durch nucleophilen Austausch des Halogens  $X$  in **B** durch das P-H-funktionalisierte Phosphan und Deprotonierung des Austauschproduktes mittels der eingesetzten Base kommt es zur Bildung des Intermediates **C**. Solche Austauschprozesse sind bereits in der Literatur beschrieben. Herrmann et al.<sup>83</sup> gelang der Austausch von Jod durch Chlor in Palladiumkomplexen des Typs **B** mit Hilfe von Ammoniumchloriden wie Tetra-butylammoniumchlorid. Im letzten Schritt führt die reduktive Eliminierung des Produktphosphans  $Ar-PRR'$  zur Rückbildung des Katalysators **A**.

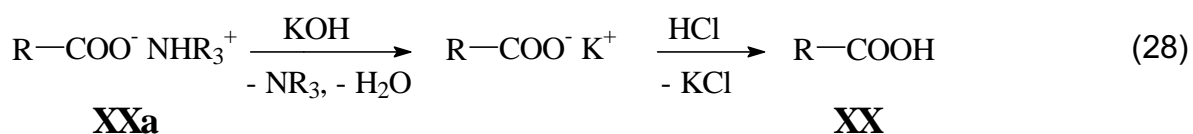
### 2.6 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit Aryljodiden und Arylbromiden

Eine Vielzahl substituierter Jod- und Brombenzole lassen sich in einer eleganten Direktreaktion mit Diphenylphosphan verknüpfen. Hierfür werden nur sehr geringe Katalysatormengen benötigt (0.05 bis 0.2 mol%). Die Verwendung spezieller Palladiumkomplekkatalysatoren ist bei diesen Reaktionen nicht erforderlich. Benötigt wird lediglich Palladium(II)acetat als Präkatalysator, dessen Koordination mit dem Eduktphosphan sowie Reduktion, z. B. durch Diphenylphosphan, den eigentlichen Katalysator vom Typ  $L_nPd(0)$  (s. o.) bildet (Gl. 27).



Als Lösungsmittel für die Kupplungsreaktion dienen polare organische Solventien wie Acetonitril oder N,N-Dimethylacetamid. Der bei der Reaktion freiwerdende Halogenwasserstoff lässt sich mit organischen Basen wie Triethylamin oder Tributylamin abfangen.

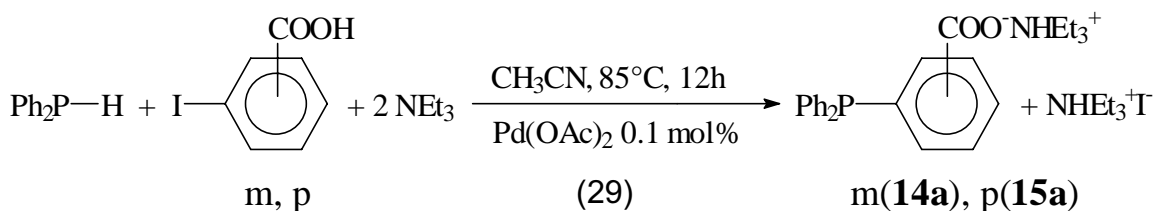
Die Reaktionsprodukte mit Carbonsäurefunktionen fallen hierbei in Form ihrer Trialkylammoniumsalze an, die in den folgenden Gleichungen mit der Verbindungsnummer „**XX**“ der zugrundeliegenden freien Säure sowie der Extension „**a**“ als Derivat „**XXa**“ bezeichnet werden. Sie lassen sich gemäß Gl. 28 in die freien Säuren überführen:



Der Umsatz der im Folgenden beschriebenen Reaktionen ist in allen Fällen nahezu quantitativ.

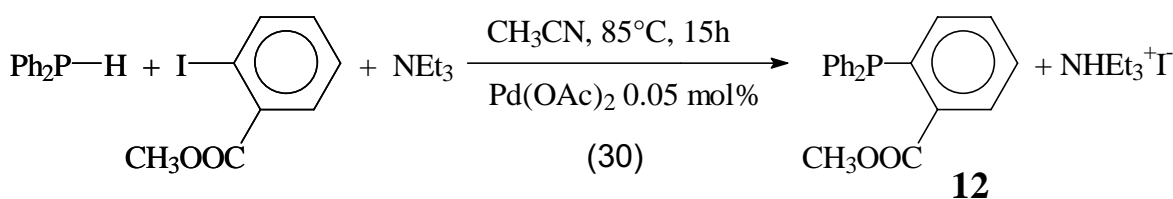
### 2.6.1 Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit Halogenbenzoesäuren bzw. -benzoesäureestern

Diphenylphosphan reagiert mit 3- und 4-Jodbenzoesäure in Acetonitril unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase zu den Phosphanen **14a** und **15a** in 58% bzw. 72% Ausbeute (Gl. 29).

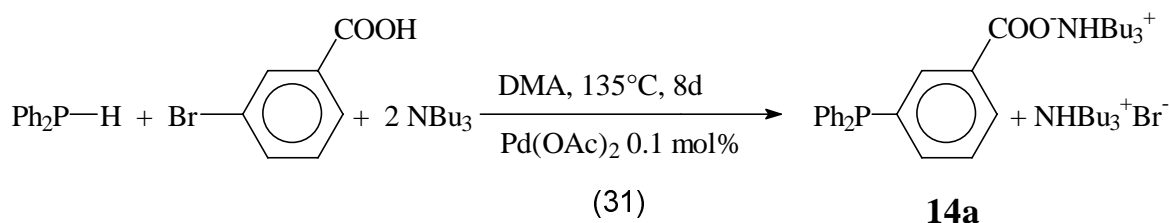


Das Auftreten von Nebenprodukten, wie etwa Oxidationsprodukte oder durch Homokupplung von Diphenylphosphan gebildetes Tetraphenyldiphosphan konnte nicht beobachtet werden.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen reagiert jedoch 2-Jodbenzoesäure zu einem unübersichtlichen Produktgemisch, das vermutlich zu einem großen Teil aus Oxidationsprodukten des Phosphors besteht ( $\delta\text{P} = 28.5\text{-}40.8$  ppm). Hingegen liefert die Reaktion mit 2-Jodbenzoesäuremethylester wie erwartet 2-Diphenylphosphinobenzoessäuremethylester **12** als einziges Reaktionsprodukt (Gl. 30):



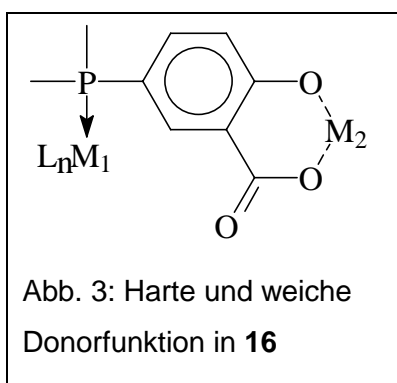
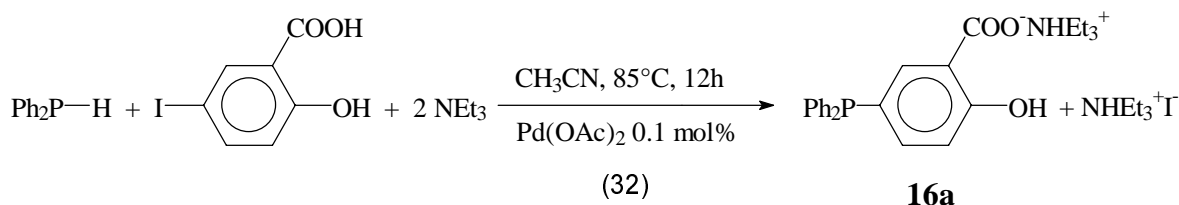
Anstelle der Jodbenzoesäuren lassen sich auch die entsprechenden Brombenzoesäuren als Kupplungskomponenten einsetzen, wie die erfolgreiche Darstellung von **14a** aus Diphenylphosphan und 4-Brombenzoesäure (Gl. 31) zeigt. Allerdings erweist sich die Bromverbindung gegenüber der entsprechenden Jodverbindung als weniger reaktiv, so daß die Umsetzung drastischere Reaktionsbedingungen und eine längere Reaktionszeit erfordert.



### 2.6.2 Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten elektronenreichen Jodbenzoesäuren

Elektronenreiche Halogenaromaten lassen sich in gleicher Weise mit Diphenylphosphan unter Palladiumkatalyse verknüpfen. Vergleicht man z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit von funktionalisierten Jodbenzoesäuren, die einen zusätzlichen, elektronenreichen Substituenten tragen (etwa 5-Jodsalicylsäure), mit denen der entsprechenden unsubstituierten Jodbenzoesäure (hier : 3-Jodbenzoesäure), so beobachtet man für beide Halogenaryle vergleichbare Aktivitäten als Kupplungskomponente in der P-C-Verknüpfungsreaktion. Dieser Reaktionstyp eröffnet somit den bequemen Zugang zu zahlreichen neuartigen Verbindungen mit elektronenreichen polaren Substituenten wie OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen, die sich nach bisherigen Verfahren, wie z. B. der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten, nicht <sup>56, 84, 85</sup> oder nur relativ aufwendig <sup>86, 87, 89 - 92</sup> darstellen lassen.

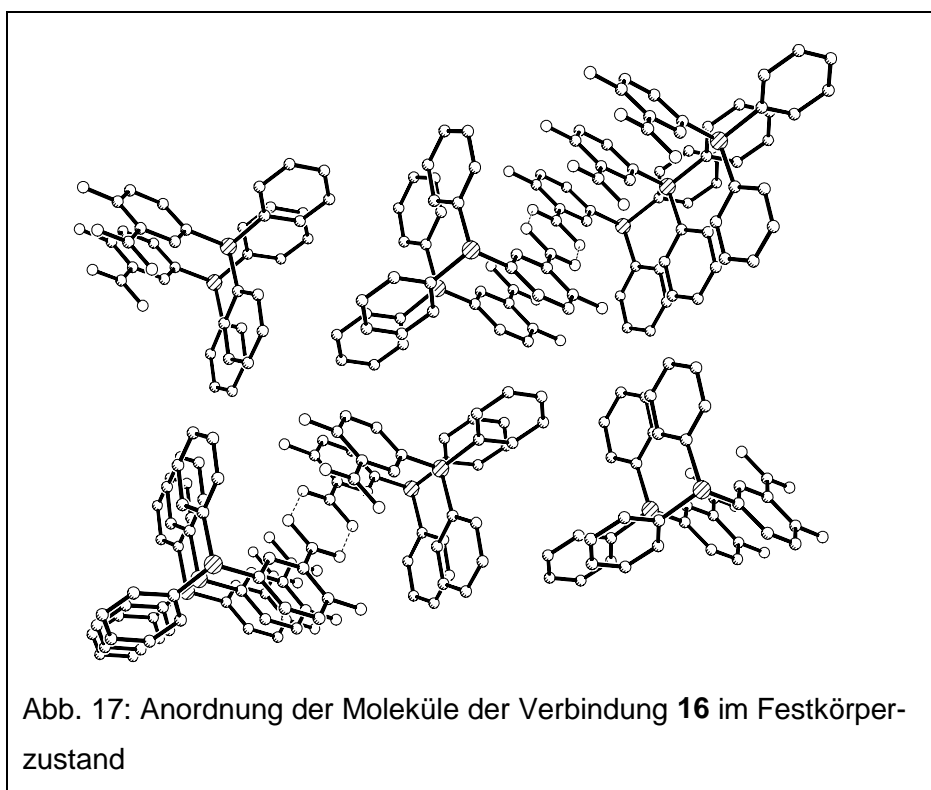
Die Verknüpfung von Diphenylphosphan mit 5-Jodsalicylsäure liefert 5-Diphenylphosphinosalicylsäure **16** in 67% Ausbeute (Gl. 32):



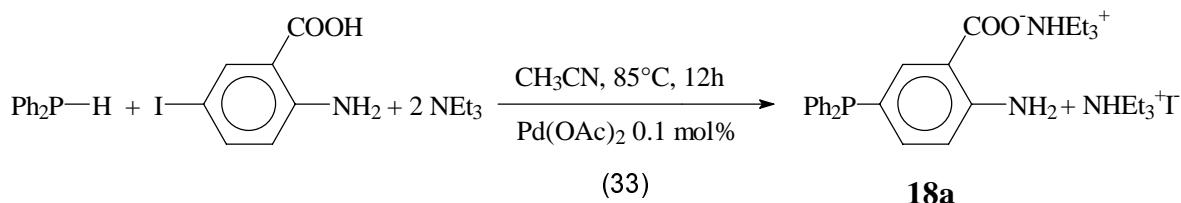
**16** stellt das erste phosphinierte Derivat der Salicylsäure dar. Die Verbindung ist ein interessantes amphiphiles Donormolekül mit einer harten (Salicyl-Gruppe) und einer weichen (Phosphoratom) Donorfunktion. Mit einem solchen Phosphan lassen sich gleichzeitig sowohl weiche (M<sub>1</sub>) als auch harte Metallkationen (M<sub>2</sub>) komplexieren (Abb. 3).

Die Identität der Verbindung **16** konnte u. a. durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Das Triphenylphosphan-Grundgerüst zeigt im Festkörper gleich der Muttersubstanz TPP eine propellerartige Anordnung der aromatischen Ringe zueinander. Die Werte der Winkel C-P-C sind mit denen von Triphenylphosphan vergleichbar und zeigen keine strukturbedingte Signifikanz. Auch die Bindungslängen P-C entsprechen denen in TPP. Die Bindung P-C(1) zum Salicyl-Rest ist lediglich um 0.3 pm länger als die P-C-Bindung zu den unsubstituierten Phenylresten. Die CO<sub>2</sub>-Gruppe ist coplanar zur Ebene des aromatischen Restes angeordnet.

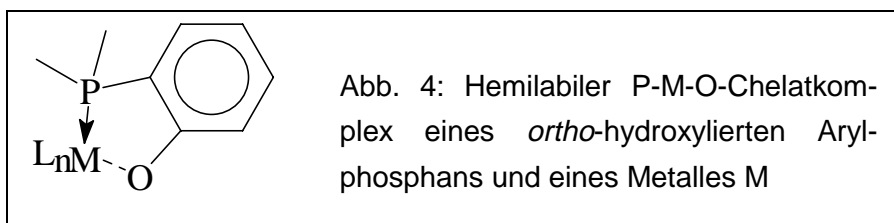
Die Moleküle untereinander zeigen im Kristall eine interessante Anordnung. Sie liegen in einer Schichtstruktur aus streng übereinander liegenden Stapeln von **16** vor. Diese Stapel wiederum sind über Wasserstoffbrücken der Carbonsäure-Substituenten paarweise verknüpft (s. Abb. 17).



Die amphiphile Donoreigenschaft von **16** mit einer Modifikation in der harten Donorfunktion weist auch die ebenfalls neuartige 5-Diphenylphosphinoanthranilsäure **18** auf, die analog zu **16** in 94%iger Ausbeute zugänglich ist (Gl. 33) :



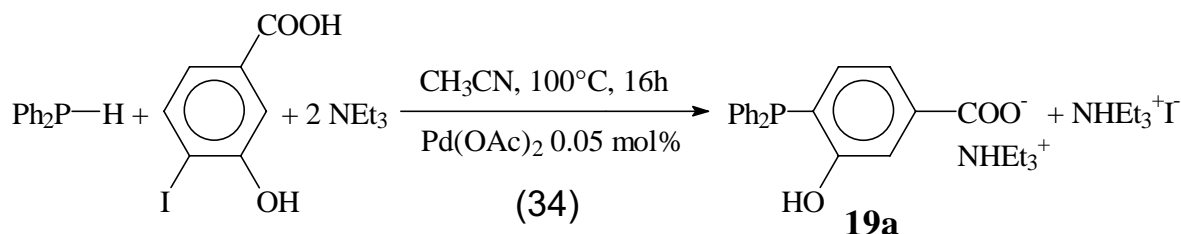
4-Diphenylphosphino-3-hydroxybenzoesäure **19** und 3-Diphenylphosphino-4-hydroxybenzoesäure **20** sind Stellungsisomere der Verbindung **16** mit einer Hydroxyfunktion in direkter Nachbarschaft zur Diphenylphosphinogruppe.

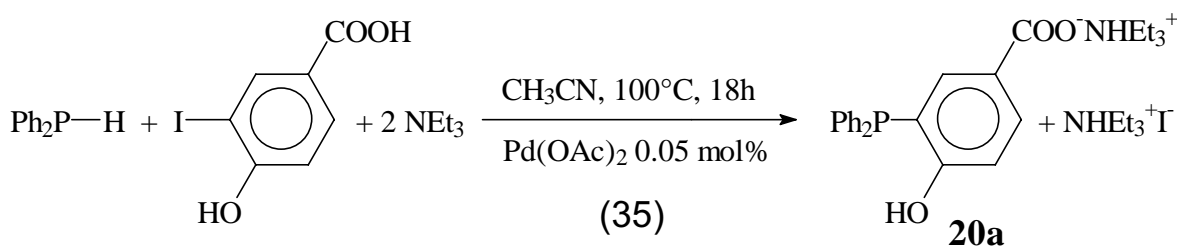


Arylphosphane mit Oxo-Substituenten in *ortho*-Position sind in der Lage, Metallatome über hemilabile Chelatkomplexe zu stabilisieren<sup>88,90,111</sup> (s. Abb. 4), wobei die P-M-Bindung eine stabile und die O-M-Bindung eine labile Koordination zum Metall ausbildet. Demzufolge haben P-O-Chelatliganden als Liganden für Homogenkatalysatoren technische Bedeutung erlangt<sup>9,104</sup>.

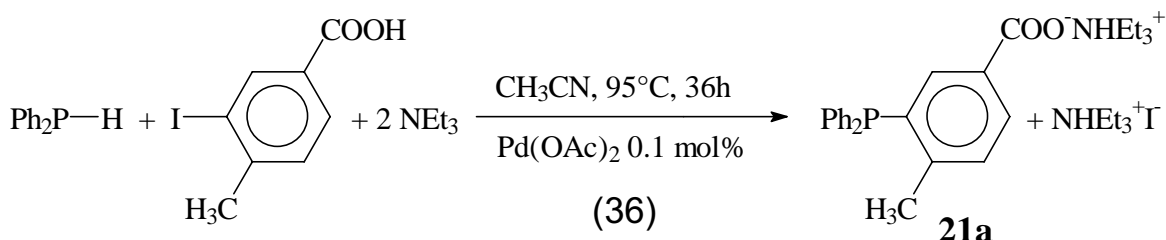
*Ortho*-hydroxylierte Phosphane sind bereits in der Literatur<sup>86,87,89-92</sup> bekannt, aber nur über aufwendige Mehrstufensynthesen oder unter Verwendung von Schutzgruppen für den Hydroxysubstituenten in mäßigen Ausbeuten zugänglich.

Hingegen gelingt die Darstellung der Verbindungen **19** und **20** nach dem Verfahren der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion in einer Direktsynthese in 66- bzw. 69%iger Ausbeute (Gl. 34, 35):





Als weitere Vertreter hydrophiler Phosphane mit elektronenreichen Substituenten lassen sich neben  $\text{NH}_2$ - und  $\text{OH}$ -funktionalisierten Verbindungen auch polare Derivate des TPP mit Alkylgruppen wie z. B. Methylresten über das Verfahren der P-C-Kupplung darstellen. Durch Einführung des Methylrestes in *ortho*-Position des TPP-Gerüsts gelangt man zu sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden. Übergangsmetallkomplexe sperriger Phosphane stellen häufig aktive Homogenkatalysatoren dar<sup>93</sup>, da der erhöhte Platzbedarf des Liganden eine Schwächung der Metall-Ligand-Bindung bewirkt, was die Bildung koordinativ ungesättigter und damit katalytisch aktiver Metallkomplex-Spezies favorisiert. Die Verbindung **21** stellt ein polares Derivat des Diphenyl(2-tolyl)phosphans dar. Sie ist über die Pd-katalysierte P-C-Verknüpfungsreaktion einfach und in der hohen Ausbeute von 88% zugänglich (Gl. 36):



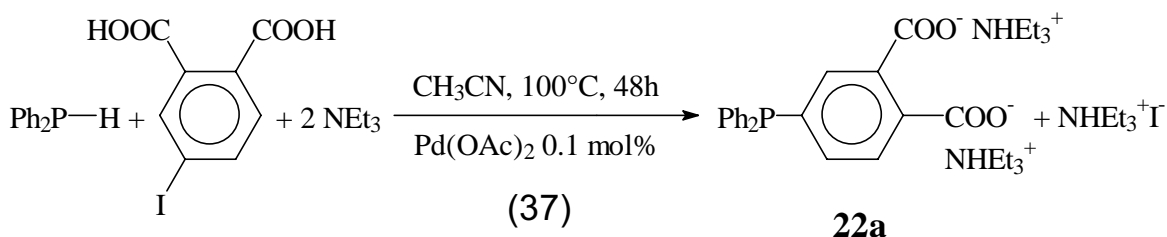
### 2.6.3 Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten elektronenarmen Jodbenzoesäuren

Die im folgenden beschriebenen Synthesen ermöglichen die elegante Darstellung neuartiger hochpolarer Phosphane mit verschiedenen elektronenziehenden Substituenten sowie höherer Zahl an funktionalen Gruppen in den Arylresten.

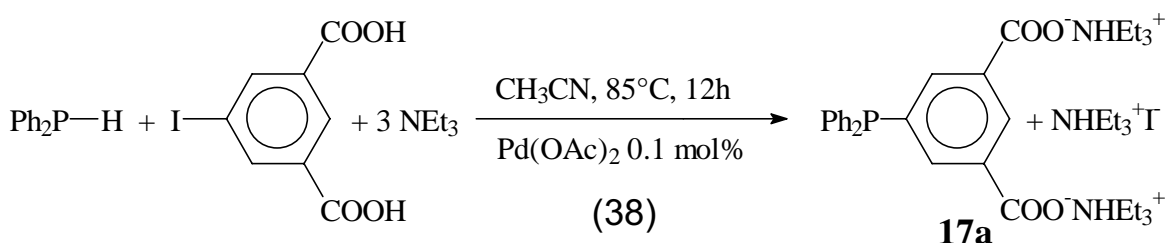
Derartige stark hydrophile Phosphane sind als Liganden für homogenkatalytische Prozesse im Zweiphasensystem polare/unpolare Phase von besonderem Interesse.



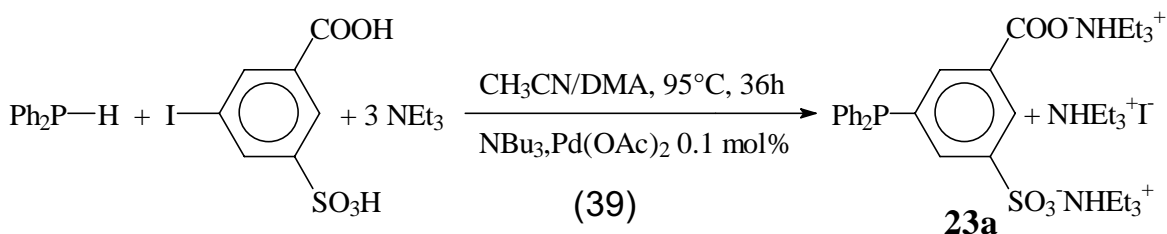
Ausgehend von 4-Jodphthalsäure lässt sich 4-Diphenylphosphinophthalsäure **22** in 80%iger Ausbeute erhalten (Gl. 37):



Analog dazu liefert die Reaktion von Diphenylphosphan mit 5-Jodisophthalsäure 5-Diphenylphosphinoisophthalsäure **17** in 77%iger Ausbeute (Gl. 38):



Die Kupplung von Diphenylphosphan mit 5-Jod-3-sulfobenzoesäure liefert einen direkten Zugang zu 5-Diphenylphosphino-3-sulfobenzoesäure **23**, des ersten Phosphans mit einer gemischt carboxyliert/sulfonierten Arylgruppe (Gl. 39). In Verbindung **23** sind die Eigenschaften sulfonierter Phosphane (z. B. ihre hohe Wasserlöslichkeit) mit denen carboxylierter Phosphane (z. B. Derivatisierbarkeit an der COOH-Funktion, etwa zur Abtrennung oder Immobilisierung von Katalysatorkomplexen, s. o.) kombiniert.



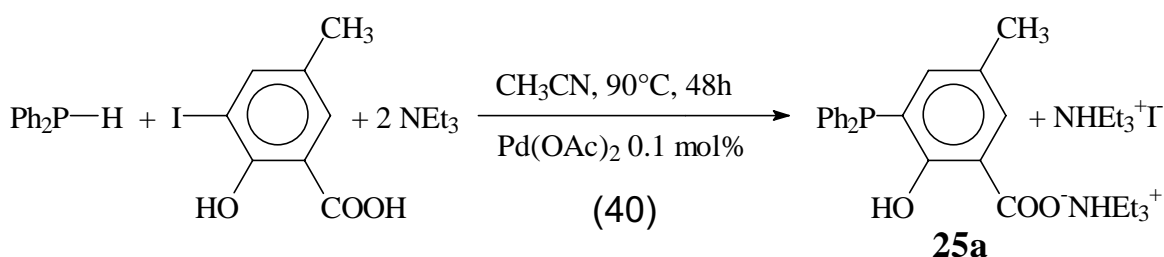
### 2.6.4 Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit multifunktionalen Jodbenzolen

Die unter Punkt 2.6.1 bis 2.6.3 beschriebenen Versuche zeigen einerseits, daß zahlreiche verschiedenartige Substituenten kompatibel mit der Palladium-katalysierten Verknüpfungsreaktion sind. Andererseits läßt sich in der P-C-Kupplungsreaktion von Diphenylphosphan mit substituierten Halogenbenzolen keine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl und der elektronischen Natur der Substituenten beobachten. Dies läßt sich z. B. durch vergleichbare Reaktivitäten von 3-Jodbenzoesäure und ihrer Derivate 5-Jodisophthalsäure und 5-Jodsalicylsäure gegenüber Diphenylphosphan belegen.

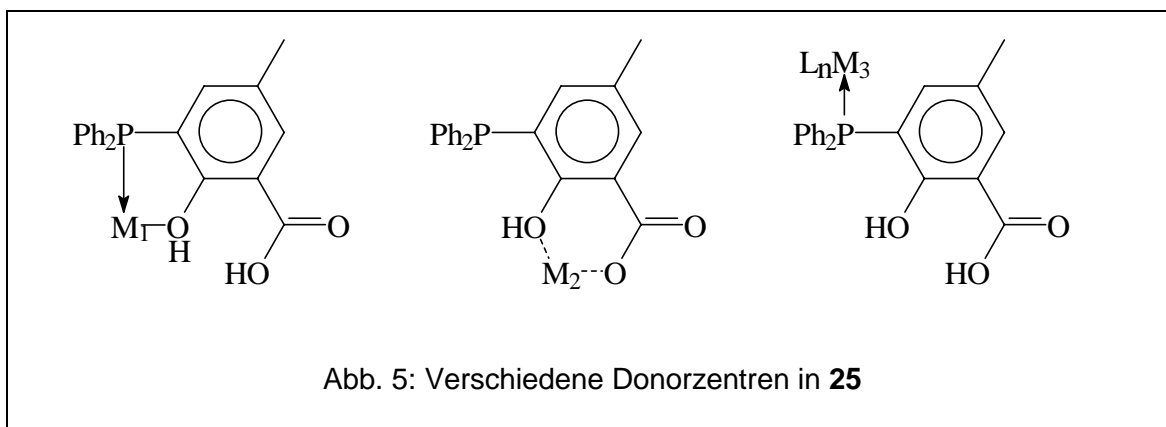
Somit sollte die Palladium-katalysierte P-C-Kupplung von Diphenylphosphan mit mehrfach substituierten Jodbenzolen auch einen direkten Zugang zu verschiedenartigen hochfunktionalisierten Phosphanen liefern, die nach herkömmlichen Syntheseverfahren nicht oder nur über aufwendige Mehrstufensynthesen und unter Verwendung von Schutzgruppen zugänglich sind.

#### 2.6.4.1 3-Diphenylphosphino-2-hydroxy-5-methylbenzoesäure **25**

Diphenylphosphan reagiert unter Palladiumkatalyse mit 2-Hydroxy-3-jod-5-methylbenzoesäure zu **25** in 67%iger Ausbeute (Gl. 40).

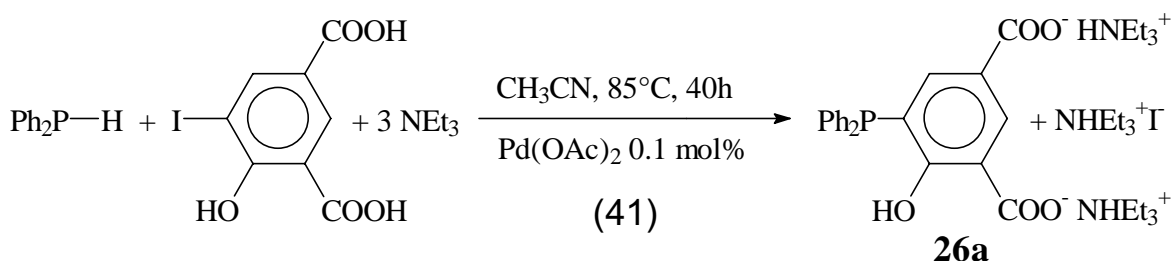


Das Reaktionsprodukt stellt einen weiteren Vertreter der unter Punkt 2.6.2 beschriebenen Phosphinosalicylsäuren mit einer zusätzlichen Methylgruppe dar. Die Salicylsäureeinheit steht hier im Gegensatz zu der 5-Diphenylphosphino-salicylsäure **16** in direkter Nachbarschaft zu der Diphenylphosphinogruppe. Dadurch ergeben sich in Verbindung **25** drei verschiedene Donorzentren, die vielfältige Koordinationsmöglichkeiten für unterschiedliche Metallatome ermöglichen (Abb. 5).



#### 2.6.4.2 5-Diphenylphosphino-4-hydroxyisophthalsäure **26**

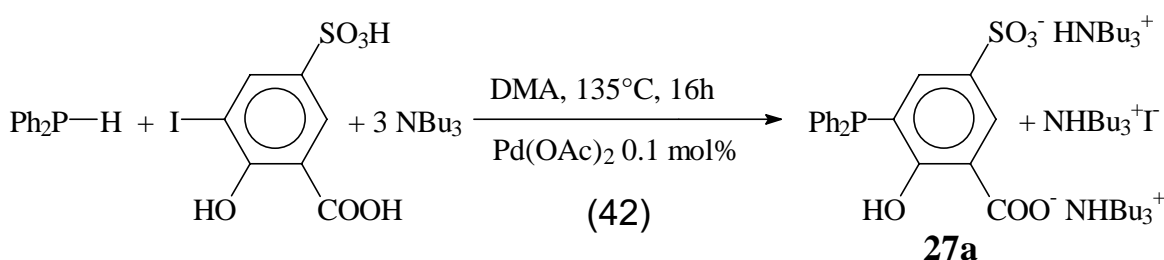
Um den hydrophilen Charakter von Verbindungen des Phosphinosalicylsäure-Typs zu steigern, war es von Interesse, einen weiteren polaren Substituenten in den Salicylsäurerest einzuführen. Dieses Vorhaben konnte durch die Synthese von 5-Diphenylphosphino-4-hydroxyisophthalsäure **26** erreicht werden. Die Umsetzung von 4-Hydroxy-5-jodisophthalsäure mit Diphenylphosphan liefert **26** in 68%iger Ausbeute (Gl. 41).



Die Löslichkeit von **26** in wässrigen Medien lässt sich über den pH-Wert steuern. Ein aus einem Übergangsmetall M und Verbindung **26** aufgebauter Komplex kann im wässrigen basischen Milieu als Homogenkatalysator eingesetzt werden. Bei Bedarf lässt sich der Katalysator dann durch Änderung des pH-Wertes in den sauren Bereich wieder aus dem Reaktionsmedium ausfällen, was seine einfache Abtrennung aus dem Reaktionsmedium gewährleistet.

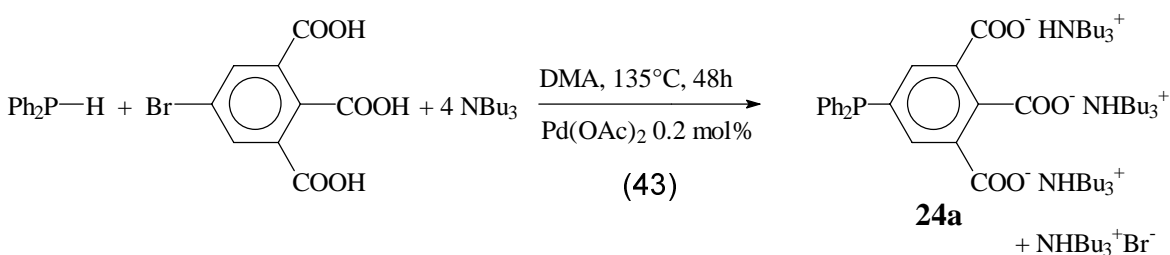
### 2.6.4.3 3-Diphenylphosphino-2-hydroxy-5-sulfobenzoesäure **27**

Tauscht man formal die isolierte Carboxygruppe in **26** gegen eine Sulfonato-Gruppe aus, so gelangt man zu 3-Diphenylphosphino-2-hydroxy-5-sulfobenzoesäure **27**. Durch Kupplung von Diphenylphosphan mit 2-Hydroxy-3-jod-5-sulfobenzoesäure gemäß Gl. 42 läßt sich **27** in 54%iger Ausbeute erhalten. Diese Verbindung bietet sich aufgrund ihres hochpolaren Charakters als Ligand für Katalyseprozesse im wäßrigen Medium an.



### 2.6.4.4 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure **24**

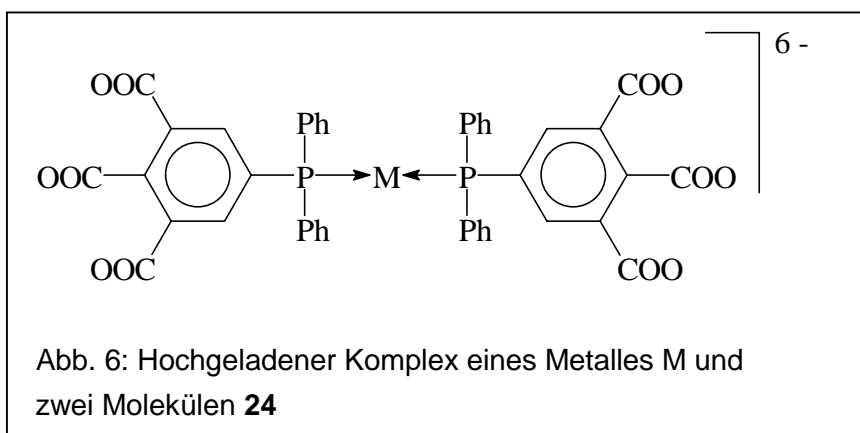
In N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel und unter Verwendung von Tributylamin als Hilfsbase gelingt die Palladium-katalysierte Verknüpfung von Diphenylphosphan mit 5-Bromhemimellithsäure bei 135°C zu 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure **24** (Gl. 43).



5-Diphenylphosphinohemimellithsäure **24** stellt unter den bekannten Phosphanen die Verbindung mit der höchsten Zahl an Carbonsäuregruppen pro aromatischem Rest dar. Das Reaktionsprodukt ist in der Form der freien Carbonsäure in Wasser nur schwer löslich, in der Form des Trikaliumsalzes jedoch nahezu unbegrenzt wasserlöslich.

Die Carboxygruppen in **24** sind eng auf einer Seite des Moleküls konzentriert. Diese Lokalisierung der polaren Substituenten des Liganden sollte die Bildung niederkoordinierter, hochgeladener Metallkomplexe gemäß Abb. 6 begünstigen.

Derartige Komplexe bieten sich als Katalysatoren für die Homogenkatalyse im wäßrigen oder zweiphasigen Medium an.

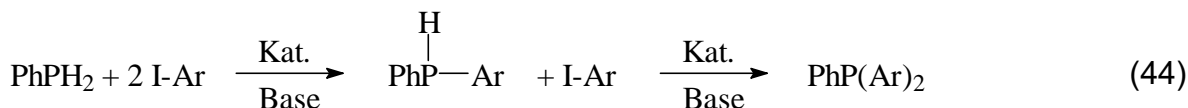


## 2.7 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Phenylphosphan mit Aryljodiden

Die oben beschriebenen Kupplungsreaktionen von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit verschiedenen substituierten Halogenaromaten ermöglichen die Einführung eines funktionalisierten Arylrestes in das Eduktphosphan. Um die Variationsbreite des Synthesekonzepts weiter auszutesten, sollte die Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere P-H-funktionelle Phosphane untersucht werden. In diesem Zusammenhang war der Einsatz von Phenylphosphan als Kupplungskomponente von besonderem Interesse, da dieses sich mit zwei funktionalisierten Arylgruppen verknüpfen lassen sollte.

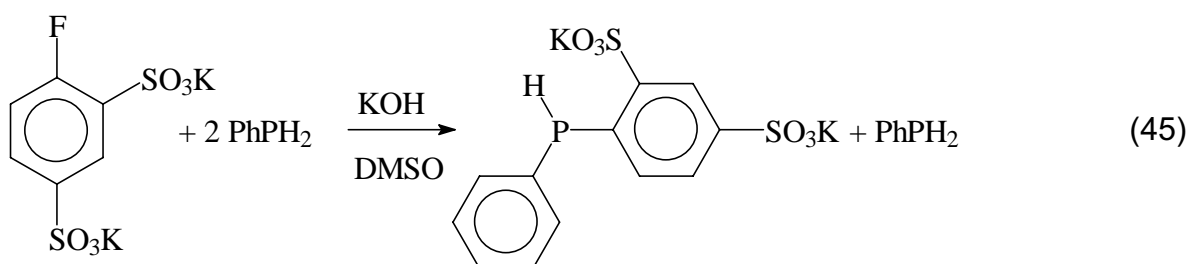
### 2.7.1 Reaktionsverlauf der Kupplungsreaktionen von $\text{PhPH}_2$ mit Aryljodiden

Tatsächlich reagiert Phenylphosphan mit zwei Äquivalenten eines Jodaromaten I-Ar unter Palladiumkatalyse im Sinne einer Konsektivreaktion zu dem tertiären Produktphosphan  $\text{PhP}(\text{Ar})_2$ . Im Zuge des Reaktionsverlaufes setzt sich das Eduktphosphan zunächst vollständig mit einem Äquivalent der Halogenverbindung zu einem sekundären Phosphan  $\text{PhP}(\text{H})\text{-Ar}$  um, bevor anschließend die Reaktion dieses sekundären Zwischenproduktes mit dem restlichen Jodaromaten das tertiäre Produktphosphan liefert (Gl. 44):

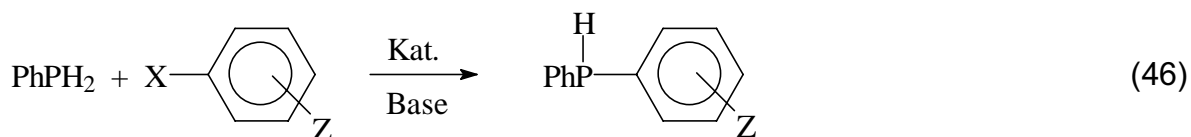


Dieses Reaktionsverhalten lässt sich bei allen im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektroskopie beobachten.

Alternative Verfahren zur direkten Synthese tertiärer Arylphosphanen aus primären Phosphanen, wie etwa die nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten mit  $\text{PhPH}_2$ , liefern im Verlauf der Reaktion stets ein Gemisch aus Eduktphosphan, sekundärem und tertiärem Phosphan nebeneinander, ehe die Umsetzung zum tertiären Produktphosphan abgeschlossen ist. Eine gezielte Darstellung sekundärer Arylphosphanen kann bei derartigen Reaktionen nur durch die Blockierung einer der beiden P-H-Funktionen des Eduktphosphans durch Schutzgruppen oder durch einen hohen Überschuss an primärem Phosphan erfolgen (z. B. Gl. 45<sup>94</sup>).



Hingegen erlaubt das Verfahren der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion ausgehend von primären Phosphanen die gezielte Darstellung sekundärer Arylphosphanen in einer stöchiometrischen, direkten Reaktion (Gl. 46):



Aus der stufenweise erfolgenden Arylierung von primären Phosphanen mit Halogenaromaten ergibt sich eine weitere, interessante Anwendungsmöglichkeit der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion. Setzt man  $\text{PhPH}_2$  nacheinander mit je einem Äquivalent zweier verschiedener Halogenaromaten  $\text{X-Ar}$  und  $\text{X-Ar}'$  um, so erhält man tertiäre Phosphanen  $\text{PhP(Ar)(Ar)'}$ , die drei verschiedene Aryl-

gruppen tragen. Diese Umsetzungen lassen sich in bequemer Weise auch als „Eintopfreaktionen“ führen, ohne das sekundäre Phosphan als Zwischenprodukt isolieren zu müssen.

Derartige Phosphane mit drei verschiedenen Arylgruppen sind P-chiral. Nach Auftrennung des bei der Reaktion anfallenden Enantiomerenpaares in die optischen Antipoden können Phosphane dieses Typs als Liganden für chirale Metallkatalysatoren in der asymmetrischen Katalyse Verwendung finden.

## 2.7.2 Katalysatoren für die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit Aryljodiden

### 2.7.2.1 Reaktionsverlauf der Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit Aryljodiden bei Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Präkatalysator

Versetzt man eine Lösung von Diphenylphosphan in Acetonitril, DMA, Methanol, Ethanol, HMPT oder DMF in Gegenwart einer Base mit Palladiumacetat, so beobachtet man die Bildung einer klaren, intensiv rot gefärbten Lösung. Unter gleichen Bedingungen bildet Phenylphosphan mit Palladiumacetat nach Zusatz einer Base wie Triethylamin oder Tributylamin einen dunkel gefärbten Niederschlag, der auch bei erhöhten Temperaturen bis  $160^\circ\text{C}$  nicht wieder in Lösung geht. Das Auftreten dieses Niederschlages deutet auf die Bildung eines hochpolymeren, unlöslichen Palladiumphosphids hin (Abb. 7).

Wiederholte Versuche der Palladium-katalysierten Verknüpfung von Phenylphosphan mit zwei Äquivalenten 4-Jodbenzoesäure zu Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan **29** (Gl. 47) zeigen bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator unter gleichen Reaktionsbedingungen deutlich voneinander abweichende Reaktionszeiten. In seltenen Fällen läßt sich auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen keine Umsetzung des Eduktphosphans beobachten. Gleiches Verhalten zeigen auch die Umsetzungen anderer Jodaromaten mit  $\text{PhPH}_2$  bei Einsatz von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator.

Diese Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man als eigentlichen Katalysator dieser Umsetzungen ein polymeres, heterogen vorliegendes Palladiumphosphid (s. Abb. 7) mit wechselndem Vernetzungsgrad und damit variierender katalytischer Aktivität annimmt.

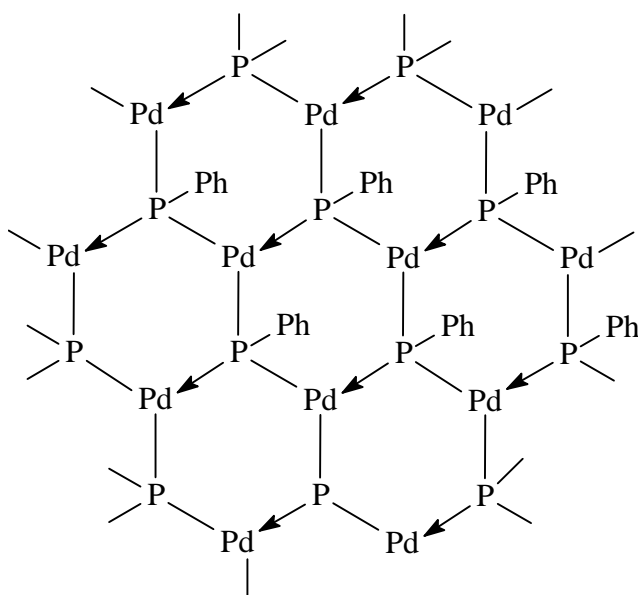


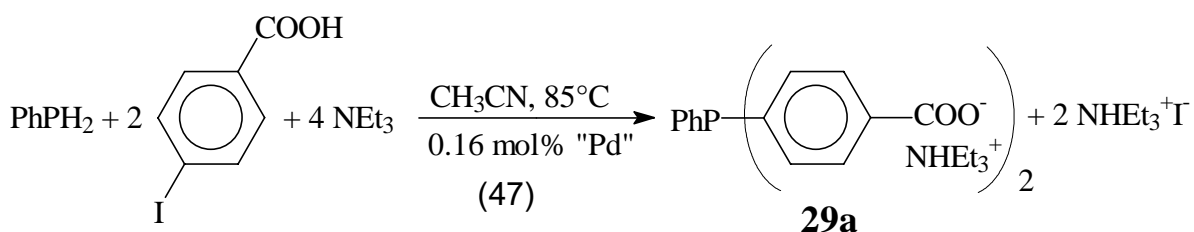
Abb. 7: Strukturvorschlag für ein aus Palladium und Phenylphosphan gebildetes Polyphosphid

### 2.7.2.2 Katalysatorscreening

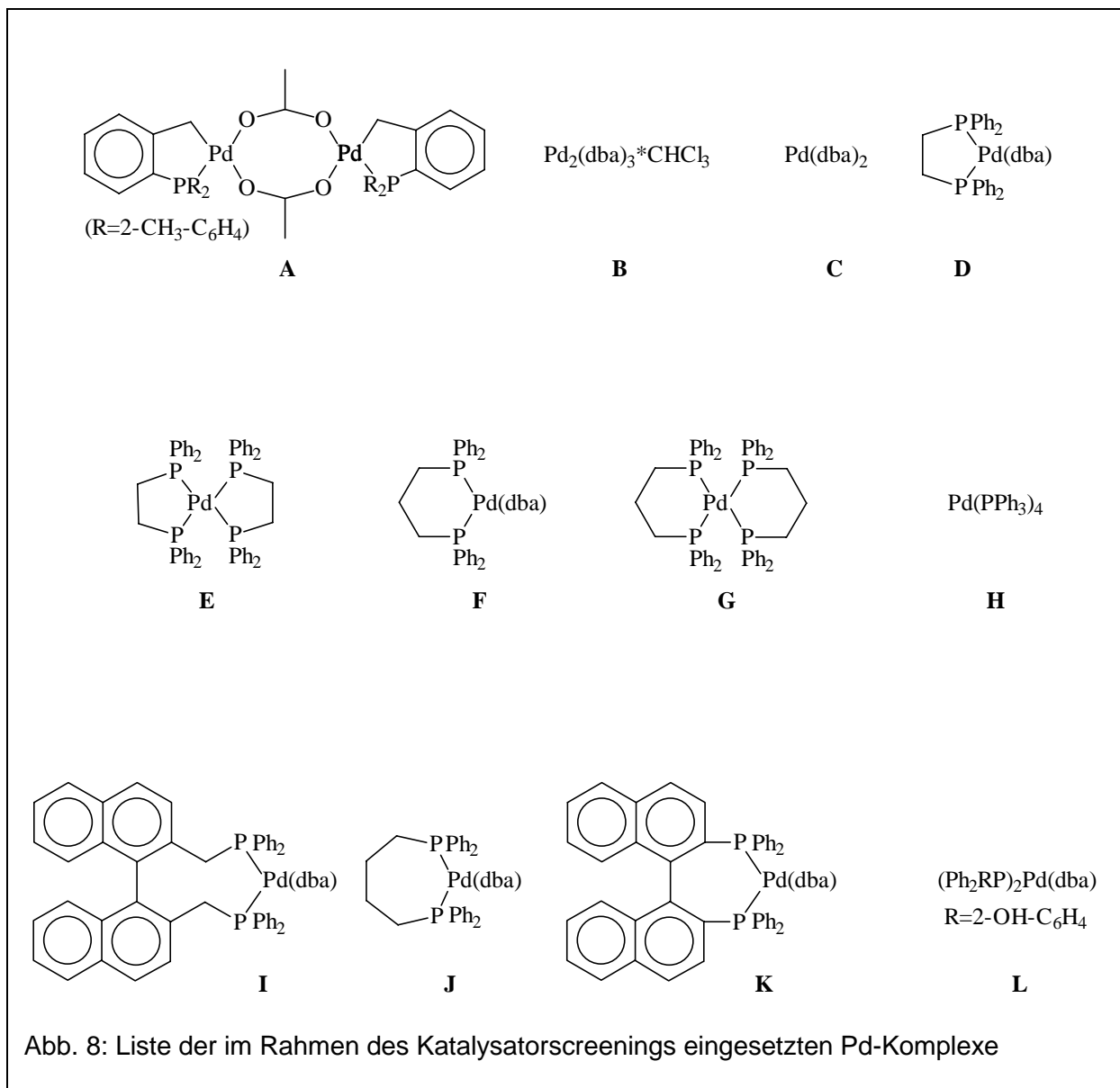
Um bei den Verknüpfungsreaktionen des Phenylphosphans einen reproduzierbaren Reaktionsablauf zu erreichen, wurde am Beispiel der oben beschriebenen Umsetzung von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure der katalytische Einfluß verschiedener Palladium-Komplexe **A** - **L** (Abb. 8) auf den Reaktionsverlauf untersucht.

Die Palladiumkomplexe **D** - **G** und **I** - **L** wurden durch Reaktion von  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  mit einem bzw. zwei Äquivalenten des entsprechenden Phosphanliganden in Acetonitril erhalten.

Jeder der Komplexe **A** - **L** wurde als Katalysator für die in Gl. 47 beschriebene Reaktion eingesetzt und der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Zeitabständen durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung repräsentativer Proben der Reaktionsmischungen verfolgt.







Um eventuelle Schwankungen in der katalytischen Aktivität, wie sie bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator (s. o.) auftreten, erfassen zu können, wurden die Versuche z. T. mehrmals wiederholt.

Die durch die Verbindungen **A - C** und **H - L** katalysierten Reaktionen zeigen ein wie unter **2.7.2.1** beschriebenes Verhalten: man beobachtet das Auftreten eines schwarzen Niederschlages, und die Reaktionszeiten weichen bei Wiederholung der Versuche zum Teil deutlich voneinander ab. So benötigt etwa die Umsetzung nach Gl.46 mit **A** als Katalysator zwischen 3 und 63 Stunden, die gleiche Reaktion mit Katalysator **I** zwischen 5 und 41 Stunden bis zur vollständigen Bildung des tertiären Produktphosphans **29a**.

Bei den übrigen Ansätzen **D** - **G** hingegen beobachtet man die Ausbildung einer homogenen, intensiv gelb gefärbten Reaktionsmischung. Die Ergebnisse dieser Reaktionen lassen sich in wiederholten Versuchen reproduzieren. Während die Komplexe **D** und **F** eine relativ hohe katalytische Aktivität zeigen, erfolgt die Umsetzung nach Gl. 46 mit **E** bzw. **G** als Katalysator nur langsam. Offenbar neigen die Verbindungen **E** bzw. **G** vom Typ  $\text{PdL}_2$  (L = Diphosphan) aufgrund der Absättigung des Metallzentrums durch die beiden chelatisierenden bidentaten Phosphanliganden nicht zur Ausbildung koordinativ ungesättigter und damit katalytisch aktiver Palladiumkomplexe.

Aus den Verbindungen **D** und **F** vom Typ  $\text{PdL}(\text{dba})$  mit L = dppe, dppp kann eine niederkoordinierte 14-Elektronen-Spezies  $\text{PdL}$  durch Abspaltung des schwächer koordinierenden  $\pi$ -Donors Dibenzylidenaceton generiert werden. Gleichzeitig blockiert der stark gebundene Chelatligand dppe bzw. dppp zwei Koordinationsstellen am Metallzentrum und unterbindet damit die Ausbildung polymerer Palladiumphosphide (s. Abb. 7 ) unter den in Gl. 47 angegebenen Reaktionsbedingungen .

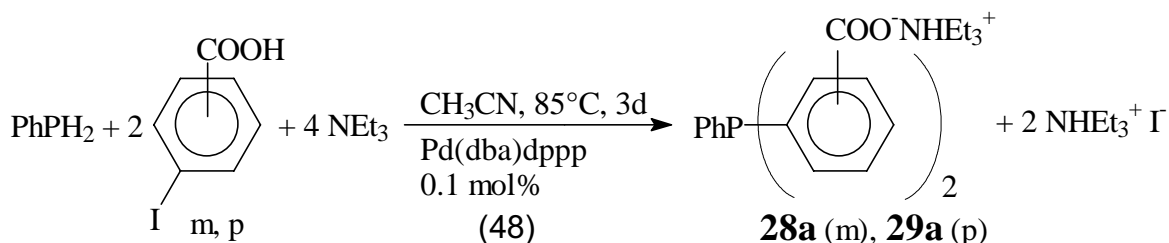
Da sich der Komplex  $\text{Pd}(\text{dppp})\text{dba}$  (**F**) gegenüber  $\text{Pd}(\text{dppe})\text{dba}$  (**D**) als aktiver erwies, wurde er bei den unter Punkt **2.8.2** bis **2.9.1** beschriebenen Umsetzungen des Phenylphosphans als Katalysator eingesetzt.

### ***2.8 Die Auswahl der Jodaromaten für die Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion mit Phenylphosphan***

Um die Variationsbreite der P-C-Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit polar substituierten Jodaromaten zu untersuchen, sollten analog zu den oben beschriebenen Reaktionen des Diphenylphosphans sowohl unsubstituierte als auch elektronenreiche und elektronenarme Jodbenzoesäuren als Kupplungskomponente eingesetzt werden.

### 2.8.1 Kupplungsreaktionen von PhPH<sub>2</sub> mit 3- und 4-Jodbenzoesäure

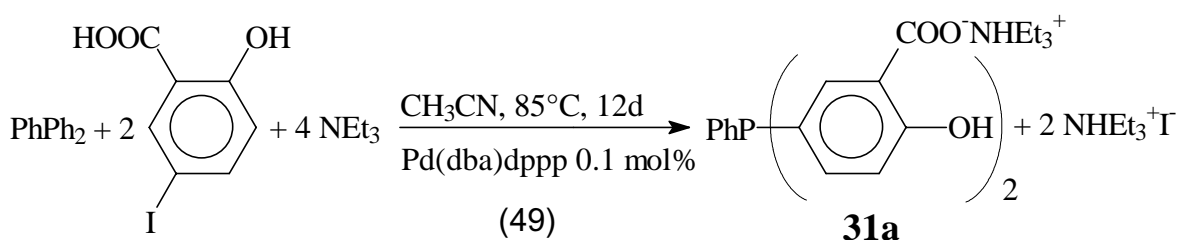
Phenylphosphan reagiert mit zwei Äquivalenten 3- und 4-Jodbenzoesäure bei Verwendung von Palladium(dba)dppp als Katalysator in einer homogen verlaufenden Reaktion zu Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan **28** und Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan **29** in 60 bzw. 49%iger Ausbeute (Gl. 48).



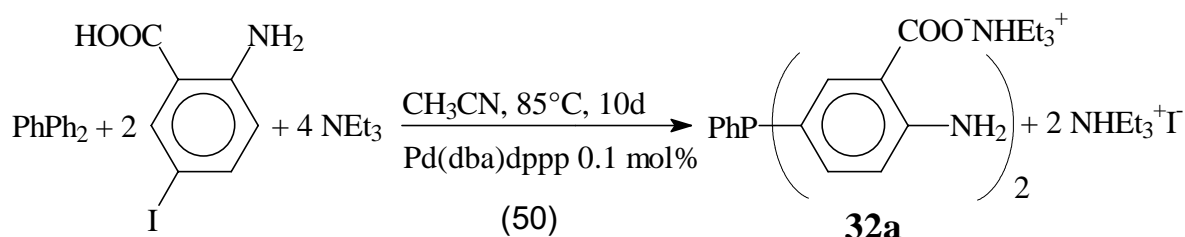
Die Verbindungen **28** und **29** sind auch durch nucleophile Phosphinierung von wasserfreiem Lithium-3- bzw. 4-fluorbenzoat mit PhPLi<sub>2</sub> in abs. THF in einer Direktsynthese zugänglich<sup>58</sup>. Die in Gl. 48 beschriebene Syntheseroute erfordert jedoch weder die Präparation wasserfreier Benzoate als Edukte noch die Verwendung absoluter Lösungsmittel und metallorganischer Basen. Somit erweist sich die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion gegenüber der nucleophilen Phosphinierung als überlegenes Verfahren zur Darstellung von Phenylbis(3- und 4-carboxyphenyl)phosphan.

### 2.8.2 Kupplungen von PhPH<sub>2</sub> mit 5-Jodsalicylsäure und 5-Jodanthranilsäure

Die erfolgreich verlaufende Kupplung von Diphenylphosphan mit 5-Jodsalicylsäure zu **16** (Gl. 32) legte den Versuch nahe, ausgehend von PhPH<sub>2</sub> ein Phosphan mit zwei Salicylsäureresten zu synthetisieren. Im Gegensatz zu Diphenylphosphan läßt sich Phenylphosphan unter Einsatz von Pd(OAc)<sub>2</sub> als Katalysator jedoch nicht mit 5-Jodsalicylsäure verknüpfen. Hingegen gelingt die Kupplungsreaktion bei Verwendung des Komplexes Pd(dba)(dppp) als Katalysator zu Phenylbis(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)phosphan **31** in 89%iger Ausbeute (Gl. 49).

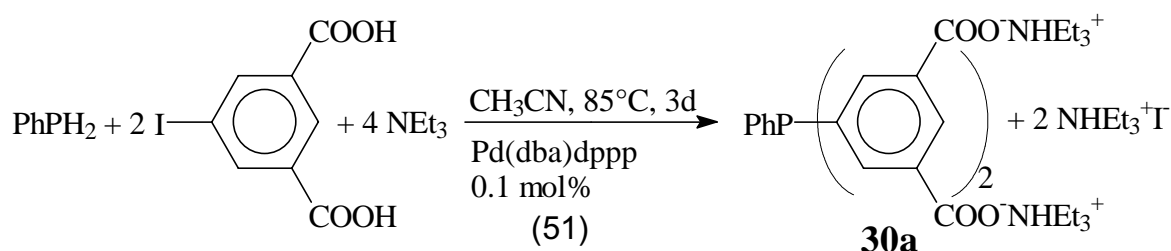


Auch 5-Jodanthranilsäure lässt sich auf diese Weise in 77%iger Ausbeute mit  $\text{PhPH}_2$  zu Phenylbis(3-carboxy-4-aminophenyl)phosphan **32** umsetzen (Gl. 50) :



### 2.8.3 Kupplung von Phenylphosphan mit 5-Jodisophthalsäure

Derivate des Triphenylphosphans mit einer hohen Anzahl anionischer Substituenten lassen sich ausgehend von Phenylphosphan in bequemer Weise über die Pd-katalysierte P-C-Kupplung erhalten. So liefert die Verknüpfung von  $\text{PhPH}_2$  mit zwei Äquivalenten 5-Jodisophthalsäure unter Verwendung von  $\text{Pd(dba)dppp}$  als Katalysator das vierfach carboxylierte Phosphan **30** in der hohen Ausbeute von 91% (Gl. 51).



Diese Verbindung stellt ein hochsubstituiertes, stark polares Phosphan dar, das als geeigneter Ligand für homogenkatalytische Prozesse in wässriger Phase oder für die Zweiphasenkatalyse Verwendung finden kann.

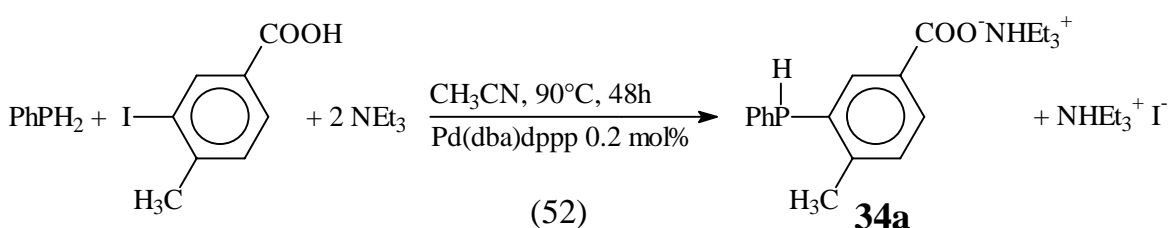
### 2.9 Darstellung sekundärer und P-chiraler Phosphane über die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Pd-katalysierten P-C-Kupplung von Phenylphosphan mit zwei Äquivalenten eines Jodaromaten I-Ar weist auf die zunächst vollständige Bildung eines sekundären Phosphans als Zwischenprodukt hin (s. o.). Zur experimentellen Bestätigung dieses konsekutiven Charakters der Pd-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion sollte anhand der Reaktion von Phenylphosphan mit einem Äquivalent 3-Jod-4-methyl-

benzoesäure (Gl. 52) gezielt das sekundäre Phosphan **34** dargestellt und charakterisiert werden. Weiterhin sollte durch Umsetzung von **34** mit 3-Jodbenzoesäure (Gl. 53) das P-chirale Phosphan **35** mit drei verschiedenen Arylresten am Phosphor synthetisiert werden.

### 2.9.1 Darstellung des sekundären Phosphans **34**

Die Umsetzung von Phenylphosphan mit einem Äquivalent 3-Jod-4-methylbenzoesäure liefert quantitativ das sekundäre Phosphan Phenyl(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan **34** (Gl. 52).

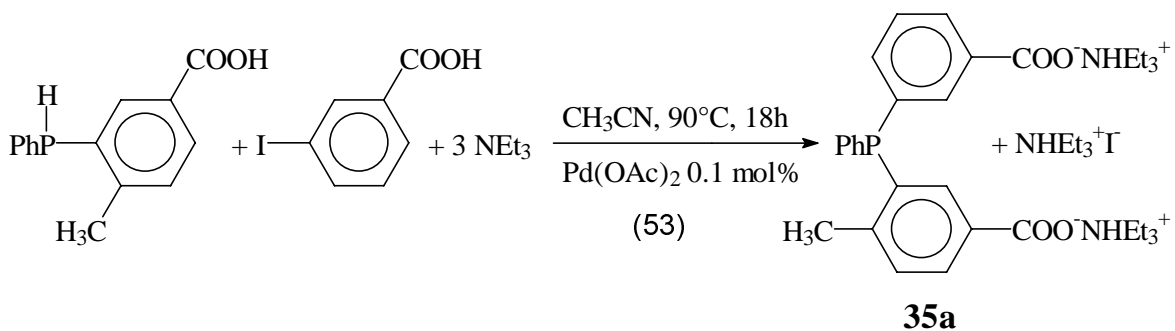


Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man das gewünschte Produkt in der guten Ausbeute von 77%. Nebenprodukte, wie etwa das durch zweifache Arylierung von Phenylphosphan entstehende tertiäre Produkt Phenylbis(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan oder durch Homokupplung von Phenylphosphan gebildetes Diphenyldiphosphan, lassen sich nicht beobachten.

Somit stellt die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Phenylphosphan mit substituierten Jodaromaten ein bequemes und effektives Verfahren zur gezielten Direktsynthese verschieden substituierter sekundärer Phosphate als wichtige und vielseitige Synthese für den Aufbau weiterer Phosphanliganden dar.

### 2.9.2 Darstellung des P-chiralen Phosphans **35**

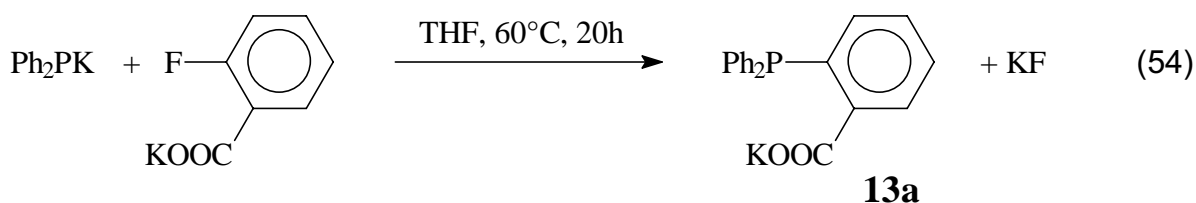
Das sekundäre Phosphan **34** reagiert mit 3-Jodbenzoesäure zu Phenyl(3-carboxyphenyl)(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan **35** in der hohen Ausbeute von 81% (Gl. 53). Die Reaktionsbedingungen lassen sich mit denen der Reaktionen des Diphenylphosphans (s. Kap. 2.6) vergleichen. Auf den Einsatz eines Palladium-Chelatkomplexes als Katalysator kann bei dieser Umsetzung verzichtet werden. Wie bei den Reaktionen des Diphenylphosphans reicht die Verwendung von Palladium(II)acetat als Präkatalysator aus (s.o.).



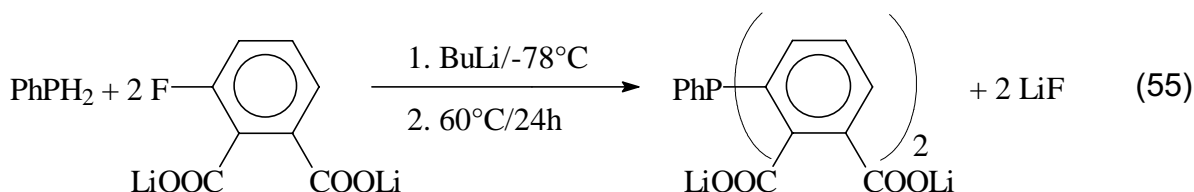
Der hier gezeigte elegante Zugang zu sekundären Phosphanen wie **34** sowie zu den interessanten, P-chiralen Phosphanliganden vom Typ der Verbindung **35** repräsentiert zwei besonders interessante Aspekte der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion, die sich hierbei im Vergleich zu alternativen Syntheseverfahren als deutlich überlegen erweist.

### 3 Grenzen der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion - *ortho*-carboxylierte Arylphosphane

Obwohl sich die Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von primären und sekundären Phosphanen mit funktionalisierten Arylhalogeniden als vielseitiges Synthesekonzept zum Aufbau verschieden substituierter Phosphane erweist, bietet diese dennoch keinen direkten Zugang zu *ortho*-carboxylierten Arylphosphanen, wie der erfolglose Versuch der Kupplung von Diphenylphosphan mit 2-Jodbenzoesäure zeigt (s. 2.6.1). Zwar liefert die Umsetzung des entsprechenden Methylesters 2-Diphenylphosphinobenzoesäuremethylester **12** in hoher Ausbeute, der sich mit wässriger Natronlauge zu 2-Diphenylphosphinobenzoesäure **13** verseifen läßt<sup>95</sup>. Jedoch erweist sich das Verfahren der nucleophilen Phosphinierung, das ausgehend von Kaliumdiphenylphosphid und Kalium-2-fluorbenzoat die direkte Darstellung des Kaliumsalzes von **13** ermöglicht (Gl. 54), hier als überlegenes Synthesekonzept.



*Ortho*-carboxylierte Phosphane sind als Liganden zur Stabilisierung niederkoordinierter Metallkomplexe von technischer Bedeutung, wie der Einsatz von 2-Diphenylphosphinobenzoesäure **13** als Ligand zur Bildung aktiver Nickel-Komplexe-katalysatoren im Shell Higher Olefin Process zeigt (s. Gl. 3). In diesem Zusammenhang ist auch das vom Autor im Vorfeld dieser Arbeit erstmals synthetisierte 4-fach carboxylierte, hoch wasserlösliche (1.3 kg Substanz/kg Wasser<sup>58</sup>) Phosphan **33** von Interesse. Zur Bereitstellung größerer Substanzmengen dieser Verbindung (z. B. für die Austestung der katalytischen Eigenschaften unter technischen Bedingungen) wurde die Synthese überarbeitet. Die Zugabe von wasserfreiem Dilithium-3-fluorphthalat zu einer Suspension von Phenyldilithiumphosphid in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließendem 24-stündigem Erhitzen unter Rückfluß liefert das Tetralithiumsalz von **33** in 77%iger Ausbeute (Gl. 55):



Weiterhin gelang es im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Struktur des Tetranatriumsalzes von **33** im Festkörperzustand aufzuklären (**33b**; Abbildung und kristallographische Daten s. Kap. 7.4.1). Das Triphenylphosphan-Grundgerüst der Verbindung **33b** zeigt im Festkörper ebenso wie die Muttersubstanz TPP eine propellerartige Anordnung der aromatischen Ringe zueinander. Die Werte der Winkel C(7)-P(1)-C(1) und C(7)-P(1)-C(13) (102.9 bzw. 101.8°) sind mit dem Wert des entsprechenden Winkels von Triphenylphosphan ( $\angle\text{C-P-C} = 102.8^\circ$ <sup>96</sup>) vergleichbar. Der CPC-Winkel zwischen den an den Phosphor gebundenen ipso-C-Atomen der beiden Phthalyl-Gruppen über das P-Atom ist trotz des erhöhten Raumbedarfs der *ortho*-substituierten aromatischen Reste gegenüber einem Phenylrest mit 100.8 interessanterweise kleiner als in TPP. Diese Struktureigenschaft lässt sich über Natrium-verbrückte elektrostatische Wechselwirkungen benachbarter COO-Substituenten im Kristallverband plausibel machen.

Die Bindungslänge P-C(7) (183.6 pm) ist mit der entsprechenden Bindungslänge in Triphenylphosphan (P-C = 183.1 pm<sup>96</sup>) vergleichbar. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen P-C(1) und P-C(13) zu den Phthalyl-Resten mit 184.2 bzw. 184.5 pm gegenüber P-C(1) leicht verlängert.

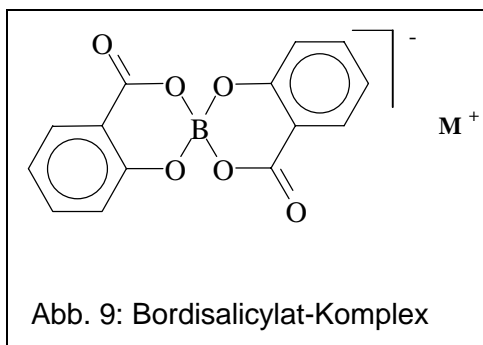
Die relative Stellung der Carboxy-Substituenten zur Ebene der aromatischen Ringe der Phthalylgruppen lässt sich mit Hilfe der Torsionswinkel  $\omega_1 = \text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(21)\text{-O}(1)$ ,  $\omega_2 = \text{C}(13)\text{-C}(14)\text{-C}(141)\text{-O}(7)$ ,  $\omega_3 = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-C}(31)\text{-O}(3)$  und  $\omega_4 = \text{C}(14)\text{-C}(15)\text{-C}(151)\text{-O}(5)$  beschreiben. Die *ortho*-ständigen COOH-Gruppen in **33a** sind mit  $\omega_1 = 76.15$  bzw.  $\omega_2 = 83.51^\circ$  stark gegen die Ringebene verdreht. Dies lässt sich auf den sterischen Einfluß des sperrigen Diarylphosphino-Fragmentes in direkter Nachbarschaft zurückführen. Erwartungsgemäß findet man für die *meta*-ständigen Carboxygruppen deutlich kleinere Dihedralwinkel ( $\omega_3 = 41.08$  bzw.  $\omega_4 = 29.5^\circ$ ).



## 4 Reaktionsprodukte der phosphinierten Salicylsäure 16 mit Bor- und Boronsäuren

### 4.1 Reaktion von 5-Diphenylphosphinosalicylsäure 16 mit Borsäure

Bereits seit langem sind Komplexe des Bordisalicylat-Typs (Abb. 9) bekannt<sup>97-99</sup>.

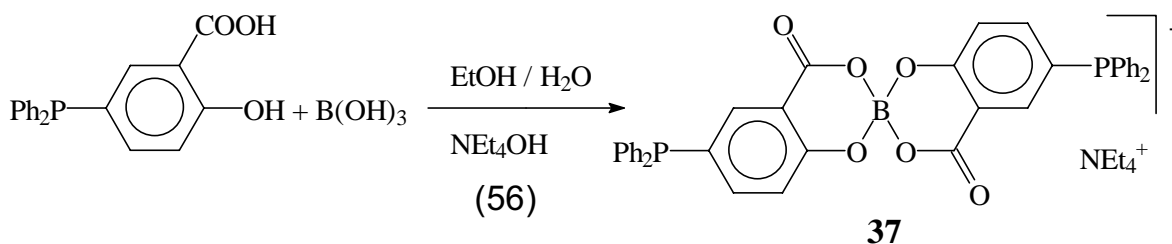


Sie lassen sich durch einfache Umsetzungen von Borsäure mit zwei Äquivalenten Salicylsäure in Gegenwart einer Base erhalten. Die Spiran-Struktur mit tetraedrisch koordiniertem Bor wurde 1925 von von Meulenhoff<sup>100</sup> aufgeklärt. In den sechziger und siebziger Jahren wurden Komplexe dieses Typs mit quartären

Ammoniumgruppen als Gegenion beschrieben<sup>101, 102</sup>.

Diese Verbindungen sind in wässriger Lösung erstaunlich stabil gegenüber Dissoziation in die Ausgangsstoffe. So führt z. B. eine pH-Titration gegen Natronlauge bei Raumtemperatur zu keinem merklichen Verbrauch des Titrators<sup>101</sup>, was gegen das Vorliegen freier Salicylsäure spricht.

Ausgehend von der in dieser Arbeit erstmals dargestellten 5-Diphenylphosphinosalicylsäure **16** lässt sich der phosphinierte Bordisalicylat-Komplex **37** durch Umsetzung mit Borsäure in Gegenwart von Tetraethylammoniumhydroxyd in 66% Ausbeute erhalten (Gl. 56):



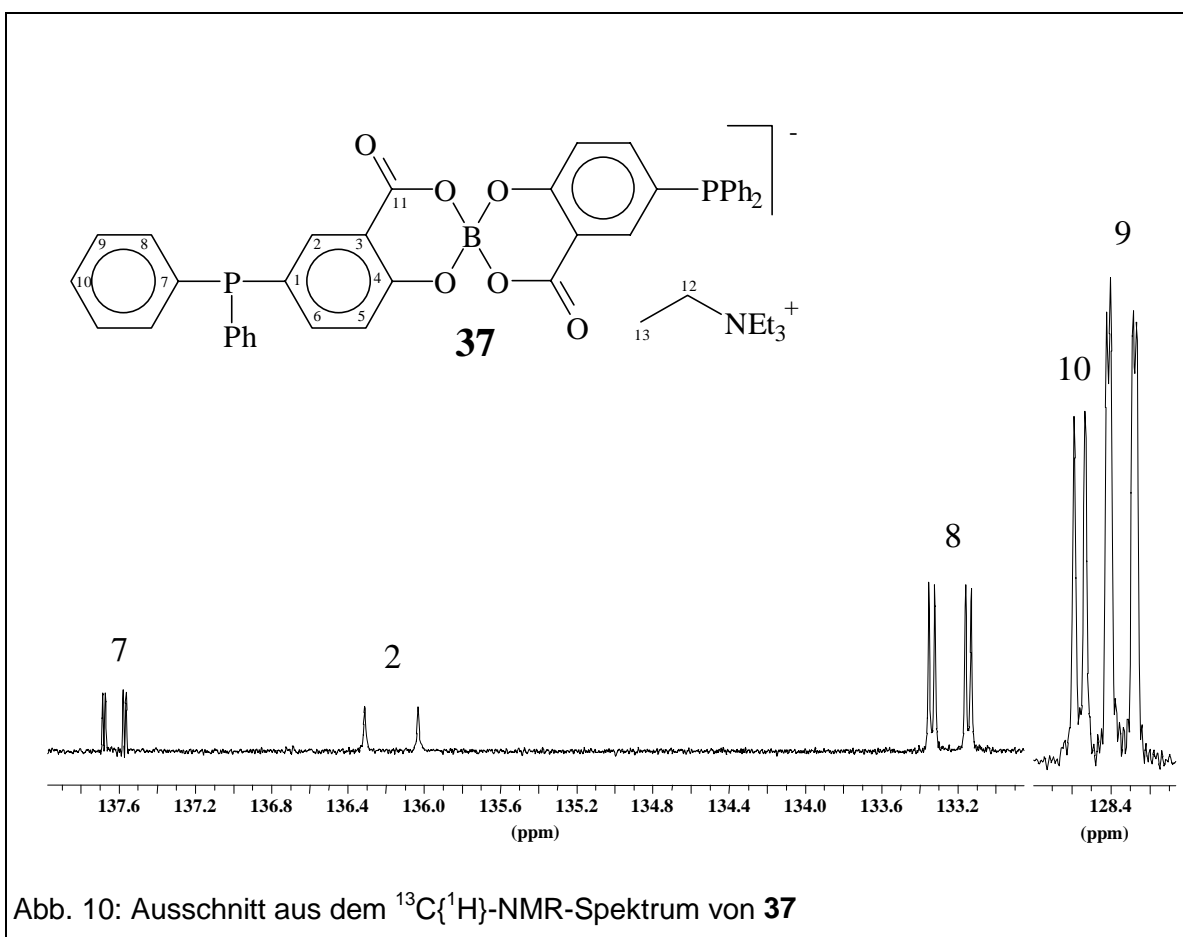
Diese Verbindung repräsentiert eine neuartige Klasse zweizähliger Phosphanliganden mit definiertem P-P-Abstand. Sie ist in verschiedenen polaren organischen Lösungsmitteln wie etwa N,N-Dimethylacetamid, DMF, Methanol, Ethanol und anderen Alkoholen sowie in wässrigen Lösungsmittelgemischen löslich.

Metallkomplexe derartiger Phosphane mit definiertem „Spacer“ eröffnen interessante Aspekte für die Verwendung als Katalysatoren in homogenkatalytischen Prozessen.

Eine weiteres interessantes Charakteristikum von Verbindung **37** ist ihre zentrale Chiralität, die sich  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch durch das Auftreten eines doppelten Satzes aromatischer Kohlenstoffatome für die an den Phosphor gebundenen diastereotopen Phenylgruppen (Atome C7-C10) belegen lässt (Abb. 10).

Die Differenzen der chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta\text{C}$  dieser Signale betragen für C7 :  $\Delta\delta\text{C}=1.52$ , C8 :  $\Delta\delta\text{C}=3.29$ , C9 :  $\Delta\delta\text{C}=1.01$  und C10 :  $\Delta\delta\text{C}=2.53$  Hz (Bezifferung s. Kap. 9).

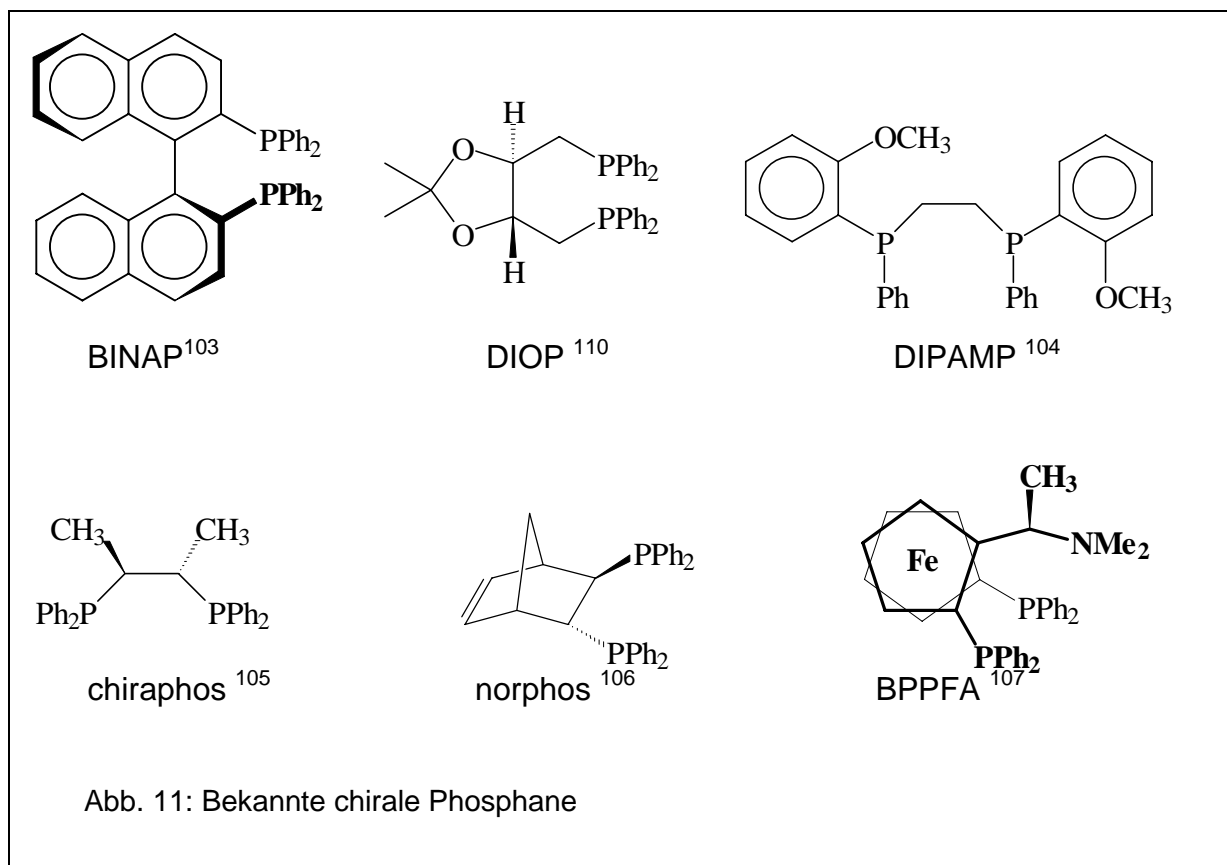
Das Auftreten dieser doppelten Signale wird bei den übrigen Kohlenstoffatomen C1 - C6 und C11 nicht beobachtet und lässt sich als Beleg der Chiralität sowie der Identität der Verbindung werten.



Durch den Einsatz einer chiralen, enantiomerenreinen Base bei der Synthese (anstelle von  $\text{NEt}_4\text{OH}$ ) und anschließender fraktionierter Kristallisation des dabei anfallenden Diastereomergemisches sollte eine Auftrennung des nach Gl. 56 erhaltenen racemischen Bordisalicylats **37** in die optischen Antipoden möglich sein.

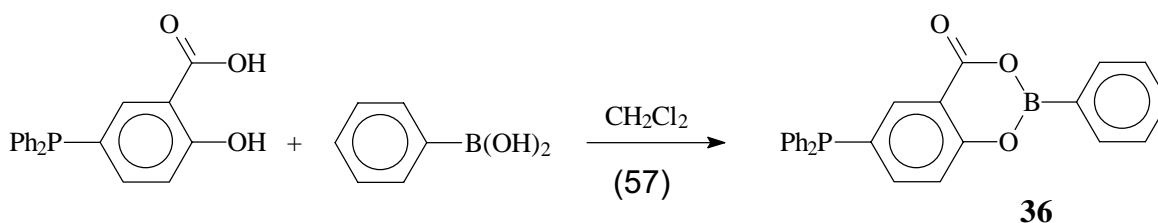
Chirale Phosphane haben insbesondere seit der Einführung des 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl<sup>103</sup> (BINAP, Abb. 11) eine zunehmende Bedeutung als Komplexliganden in der asymmetrischen Homogenkatalyse erlangt<sup>2, 103</sup>.

In diesem Zusammenhang eröffnet **37** interessante Perspektiven als Ligand für neuartige chirale Metallkomplexe in derartigen katalytischen Prozessen.



#### 4.2 Reaktion von **16** mit Phenylboronsäure

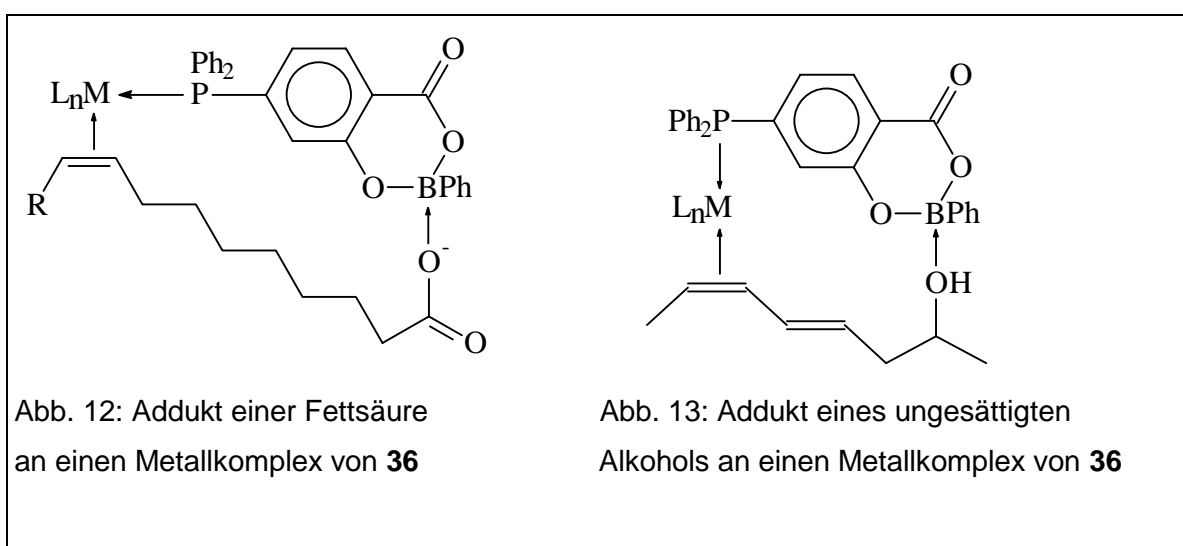
Durch Umsetzung von 5-Diphenylphosphinosalicylsäure **16** mit Phenylboronsäure in Dichlormethan lässt sich **36** in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen (Gl. 57).



**36** enthält sowohl einen Elektronendonator (Phosphor-Atom) als auch einen Elektronenakzeptor (Bor-Atom).

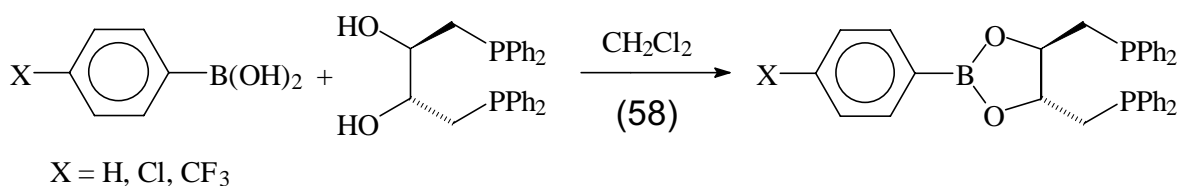
Metallkomplexe dieser Verbindung besitzen damit eine zusätzliche freie Koordinationsstelle in der Ligandenhülle. Diese Position kann zur Verankerung eines Substrates mit polarem Substituenten, z. B. einer Fettsäure, fungieren. An dem Substrat läßt sich dann an anderer Stelle eine durch das Metall M katalysierte Reaktion durchführen. Im Falle des in Abb. 12 dargestellten Beispiels könnte dies etwa eine Hydrierungsreaktion einer Fettsäure sein.

Weiterhin kann die zusätzliche Fixierung des Substrats durch den Liganden zu einer Steigerung der Selektivität bei Katalysereaktionen führen. So sollte z.B. eine Hydrierung des in Abb. 13 gezeigten zweifach ungesättigten Alkohols bevorzugt an der *cis*-Doppelbindung ablaufen.

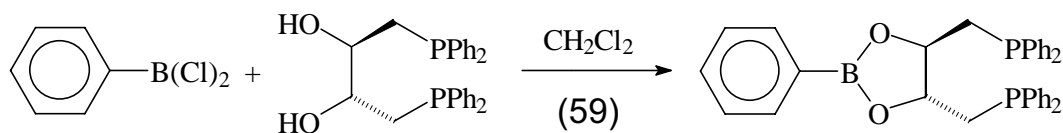


Phosphanliganden mit Lewis-Akzeptoren sind in der Literatur beschrieben<sup>108, 109</sup> und erwiesen sich als geeignete Liganden für den Aufbau von aktiven und selektiven Homogenkatalysatoren<sup>108</sup>.

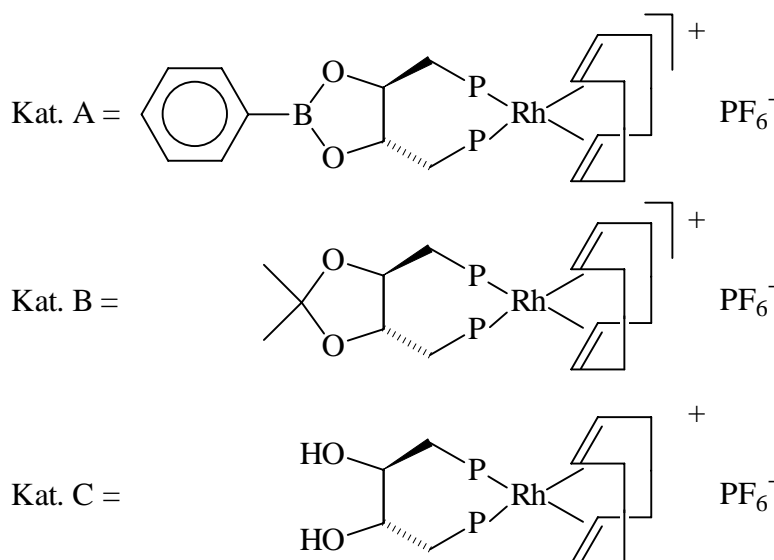
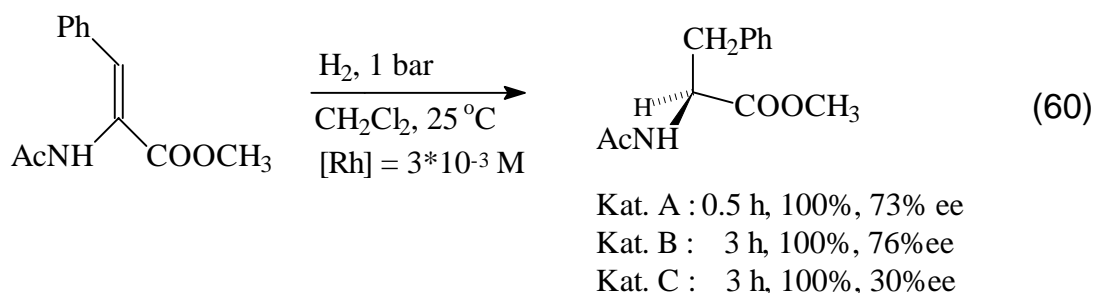
Fields und Jacobsen<sup>109</sup> verknüpften verschiedene Phenylboronsäuren mit (2*R*, -3*R*)-2,3-Dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan zu optisch aktiven Phosphanen vom DIOP-Typ<sup>110</sup> (Gl. 58):



Kagan et al.<sup>108</sup> beschrieben eine Synthese dieser Verbindung (s. Gl. 58, X = H) ausgehend von Phenyldichlorboran (Gl. 59):



Sie untersuchten die katalytischen Eigenschaften von Rhodiumkomplexen dieses Liganden in der asymmetrischen Hydrierung polar substituierter, prochiraler Substrate und verglichen sie mit den Resultaten der gleichen Reaktionen bei Einsatz strukturell verwandter Rh-Komplexe als Katalysator (Gl. 60).



In dem in Gl. 60 gezeigten Beispiel erweist sich Komplex A gegenüber den Komplexen B und C als deutlich aktiverer Katalysator. Die mit A erzielte Enantioselektivität ist hoch und mit der des DIOP-Komplexes B vergleichbar. Die Vorteile des Katalysators A lassen sich auf eine Fixierung des Substrats durch das Borzentrum zurückführen und liefern den Beleg für das katalytische Potential solcher Ligandentypen mit Lewis-Akzeptorfunktionen.

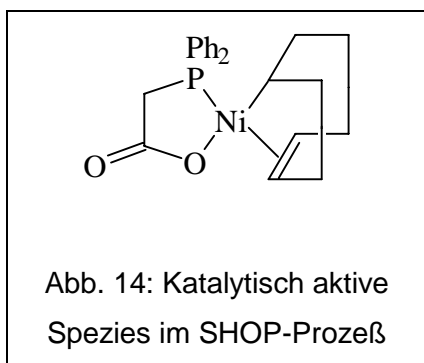
## 5 Katalytische Aktivität von Nickelkomplexen carboxylierter Phosphanliganden unter Bedingungen des SHOP-Prozesses

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Keim/ RWTH Aachen innerhalb eines Verbundprojektes „Katalyse“ des BMBF bestand die Möglichkeit, die Eignung verschiedener carboxylierter Phosphane als Liganden in der Nickel-katalysierten Ethenoligomerisierung (SHOP-Prozeß, s. o.) untersuchen zu lassen. Dazu wurde Ethen bei 120°C in Gegenwart eines Nickelkatalysators, den man in situ aus Ni(cod)<sub>2</sub> und dem entsprechenden Phosphan in Toluol bzw. THF erhielt, für 12 Stunden einer Druckreaktion ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als strukturell verwandte Referenzsubstanz wählte man 2-Diphenylphosphinobenzoesäure, die als katalytisch hochaktiver Ligand im SHOP-Prozeß beschrieben ist <sup>111</sup>.

Vergleicht man die Resultate der Nickelkomplexe der untersuchten Liganden mit denen von Ni(cod)(2-Diphenylphosphinobenzoesäure), so zeigt sich, daß keines dieser Systeme die Referenzsubstanz in ihrer katalytischen Aktivität übertrifft.

Dennoch ist 5-Diphenylphosphinoanthranilsäure **18** (und bedingt auch Diphenylphosphinoisophthalsäure **17**) in der Lage, einen aktiven Katalysator für den SHOP-Prozeß zu bilden, wobei **18** etwa zwei Drittel der Aktivität des Referenzliganden erreicht.

Mechanistische Untersuchungen des SHOP-Prozesses <sup>111</sup> belegen, daß der katalytisch aktive Nickelkomplex des hierbei verwendeten Liganden Diphenylphosphinoessigsäure durch intramolekulare Chelatisierung des Metallatoms über die Carboxy-Funktion des Phosphans gebildet wird (Abb. 14). Da 5-Diphenylphosphinoanthranilsäure nicht befähigt ist, einen solchen



intramolekularen Chelatring zum Metall auszubilden, muß der aus **18** und Ni(cod)<sub>2</sub> abgeleitete Katalysator eine andere Struktur aufweisen. Denkbar ist hier eine Stabilisierung des Nickelatoms über das Anthranilsäure-Chelat-System (vgl. Abb. 3). Diese Überlegung unterstützt die unter Punkt 1.6.2 diskutierte Eignung dieses Ligandentyps zum

Aufbau katalytisch aktiver Metallkomplexe.

Ligand	Ni : Ligand	Lösungs- mittel	Umsatz, TON
2-Diphenylphosphino- benzoesäure <b>13</b>	1 : 1	THF	30% 897
2-Diphenylphosphino- benzoesäure <b>13</b>	1 : 1	Toluol	50% 1259
2-Diphenylphosphino- benzoesäuremethylester <b>12</b>	1 : 1	THF	< 1% <10
Phenylbis(2-carboxyphenyl)- phosphan	1 : 1	THF	< 1% 17
Phenylbis(2-carboxyphenyl)- phosphan	1 : 1	Toluol	4% 107
Phenylbis(3,5-dicarboxy- phenyl)phosphan <b>30</b>	1 : 1	THF	2% 66
Phenylbis(3,5-dicarboxy- phenyl)phosphan <b>30</b>	1 : 1	Toluol	< 1% <10
5-Diphenylphosphino- isophthalsäure <b>17</b>	1 : 1	THF	6% 166
5-Diphenylphosphino- isophthalsäure <b>17</b>	1 : 1	Toluol	12% 300
5-Diphenylphosphino- anthranilsäure <b>18</b>	1 : 1	THF	6% 206
5-Diphenylphosphino- anthranilsäure <b>18</b>	1 : 1	Toluol	33% 823
5-Diphenylphosphino- anthranilsäure <b>18</b>	2 : 1	Toluol	5% 134

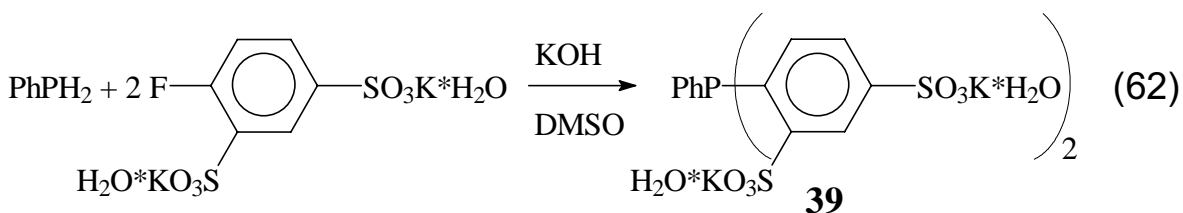
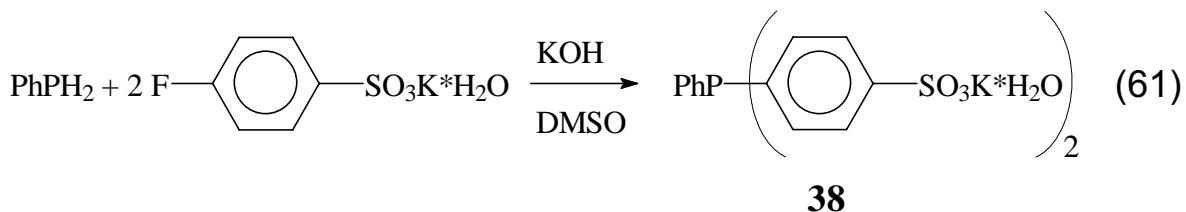
Tab. 1: Ergebnisse der Ni-katalysierte Ethylen-Oligomerisierung unter Bedingungen des SHOP-Prozesses

## 6 Koordinationschemie

### 6.1 Rhodiumkomplexe der Liganden 38 und 39

Rhodium ist als katalytisch aktives Metall von großer technischer Bedeutung, wie etwa der Einsatz von  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  als Katalysator im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren oder der für Hydrierungsreaktionen hochaktive Wilkinson-Katalysator  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  zeigt (s. o.). In diesem Zusammenhang war es von Interesse, die Koordinationschemie von Rhodium mit polar substituierten Phosphanen zu untersuchen.

Als Modellliganden dienten die sulfonierten Verbindungen Phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphan-Dihydrat **38**<sup>112</sup> und Phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphan-Tetrahydrat **39**<sup>112</sup>, die durch Umsetzung von Kalium-4-fluorbenzolsulfonat-Hydrat **10** bzw. 1,3-Di(kaliumsulfonato)-4-fluorbenzol-Dihydrat **11** mit Phenylphosphan im superbasischen Medium  $\text{KOH}/\text{DMSO}$  dargestellt wurden (Gl. 61, 62):

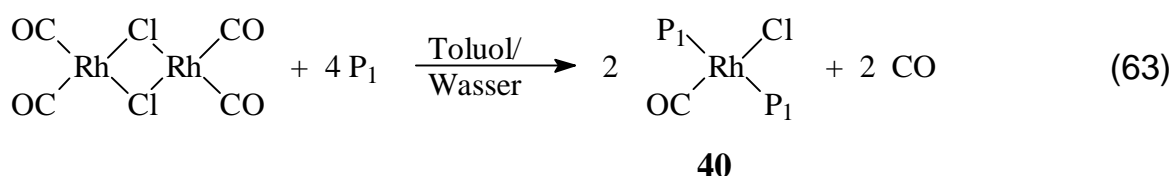


Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in den folgenden Gleichungen die Verbindung **38** als  $\text{P}_1$ , die Verbindung **39** als  $\text{P}_2$  bezeichnet.

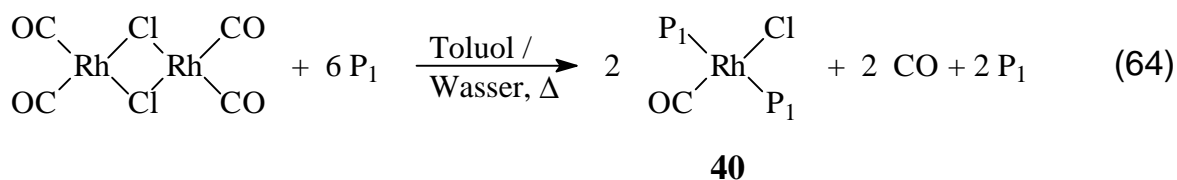


### 6.1.1 *trans*-Bis(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)-phosphino)rhodium-carbonylchlorid-Tetrahydrat **40**

Versetzt man eine Lösung von Tetracarbonyldirhodium(I)dichlorid in Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung von vier Äquivalenten **38**, so reagiert das Zwei-Phasen-Gemisch unter Bildung des Komplexes **40** (Gl. 63).



Unter diesen Bedingungen wird die Carbonylgruppe in **40** auch bei erhöhter Reaktionstemperatur nicht durch überschüssiges **38** substituiert (Gl. 64).

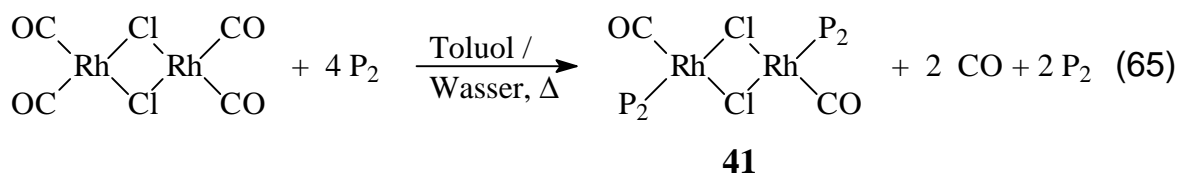


Die Identität der Verbindung **40** lässt sich NMR-spektroskopisch belegen. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** erscheint die CO-Gruppe als Dublett von Triplets ( $\delta\text{C} = 187.0 \text{ ppm}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 74 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 16 \text{ Hz}$ ). Die Multiplizität des Signals belegt die *trans*-ständige Anordnung der P-Atome in **40**.

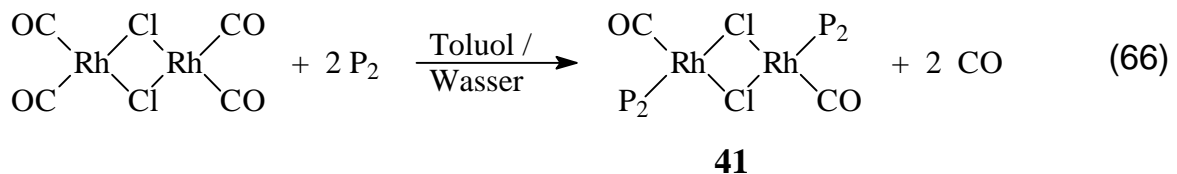
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die aufgrund der *trans*-ständigen Anordnung äquivalenten Phosphoratome erwartungsgemäß ein Dublett mit einer Kopplung zum Rhodium ( $\delta\text{P} = 31.6 \text{ ppm}$ ,  $^1\text{J}_{\text{P-Rh}} = 126 \text{ Hz}$ ). Sowohl die chemische Verschiebung  $\delta\text{P}$  als auch die Größe der Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{P-Rh}}$  stehen in guter Übereinstimmung zu den für die strukturell verwandte Verbindung *trans*-( $\text{PPh}_3$ ) $_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  beschriebenen Daten ( $\delta\text{P} = 29.1 \text{ ppm}$ ,  $^1\text{J}_{\text{P-Rh}} = 124 \text{ Hz}$ <sup>113</sup>).

### 6.1.2 *trans*-Bis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)-dirhodiumdicarbonyldichlorid-Octahydrat **41**

Im Gegensatz zu **38** reagiert eine toluolische Lösung von Tetracarbonyldirhodium-(I)dichlorid mit einer wäßrigen Lösung von vier Äquivalenten **39** unter Erhalt der Chloro-Brücken zu **41** (Gl. 65). Dieses von Gl. 62 abweichende Reaktionsverhalten läßt sich durch den höheren sterischen Anspruch von **39** gegenüber **38** aufgrund der *ortho*-ständigen Sulfonat-Gruppen erklären.



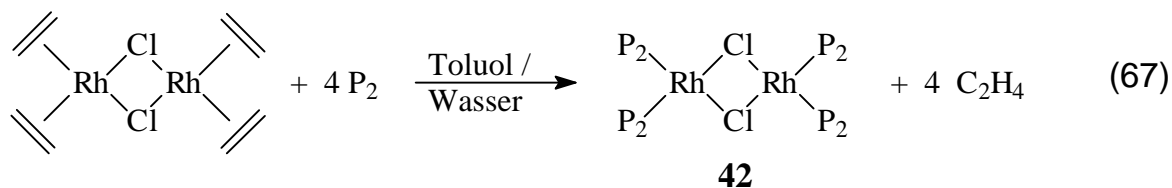
Auch bei erhöhter Temperatur und höherem Überschuß an **39** werden weder die Chloro-Brücken von **41** gespalten noch weitere Carbonyl-Liganden durch **39** substituiert. Der Komplex **41** läßt sich durch Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  mit zwei Äquivalenten **39** im Medium Toluol/Wasser in reiner Form darstellen (Gl. 66).



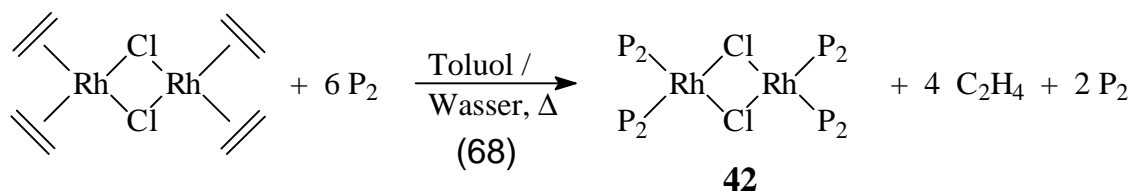
Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten von **41** ( $\delta\text{P} = 40.9$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{P-Rh}} = 182$  Hz) mit denen der strukturell verwandten Verbindung TPPTS(CO)- $\text{Rh}(\mu^2\text{-Cl}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{TPPTS}$  ( $\delta\text{P} = 48.2$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{P-Rh}} = 180$  Hz<sup>114</sup>) läßt sich als Beleg der für **41** angenommenen Struktur werten.

### 6.1.3 Tetrakis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)-dirhodiumdichlorid-Hexadecahydrat **42**

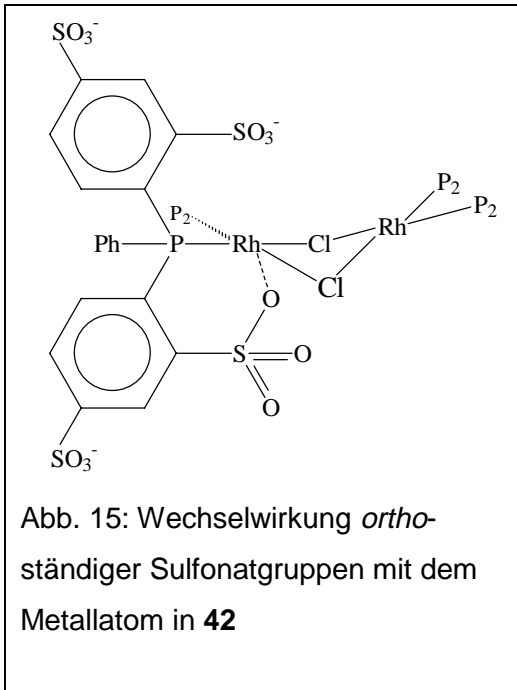
Setzt man unter den Bedingungen von Gl. 65 anstelle von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  jedoch  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  mit vier Äquivalenten **39** um, so erfolgt die Substitution aller vier Ethylen-Liganden durch Phosphan-Moleküle unter Bildung von **42** (Gl. 67).



Dieses Reaktionsverhalten lässt sich auf die im Vergleich zu den Carbonylgruppen schwächere Koordination der Ethylen-Liganden an das Metall zurückführen. Wie für  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (Gl. 65) beschrieben, erfolgt auch bei Verwendung von  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  als Edukt keine Spaltung der Chlor-Brücken bei Einsatz von überschüssigem **39** (Gl. 68):



Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **42** beobachtet man im Gegensatz zu dem freien Liganden **39**, der erwartungsgemäß 10 Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, das Auftreten von 16 Signalen. Dies lässt sich erklären, wenn man eine eingeschränkte Rotation der sulfonierten Arylreste um die P-C-Bindungsachse annimmt, wodurch die beiden substituierten Phenylreste chemisch inäquivalent werden. Diese Behinderung der freien Drehbarkeit lässt sich zum einen auf den hohen sterischen Anspruch der beiden an das Metall koordinierten sperrigen Phosphanliganden zurückführen. Zum anderen ist eine (sterisch forcierte) Wechselwirkung der *ortho*-ständigen Sulfonat-Gruppen mit den Metallzentren im Sinne eines sechsgliedrigen Chelatrings denkbar (Abb. 15). Die Koordination einer  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe an ein Metallatom im gelösten Zustand ist bereits in der Literatur beschrieben<sup>114</sup>. Die Annahme der sterisch erzwungenen Rotationsbehinderung lässt sich

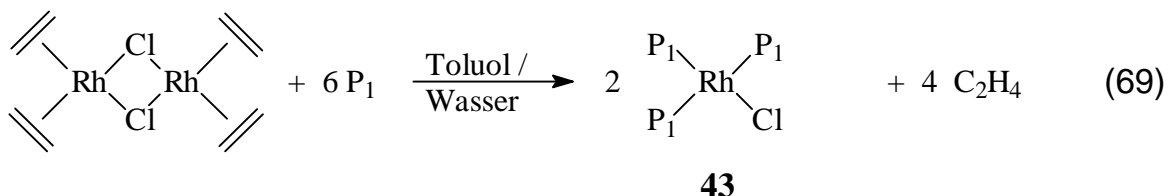


durch den Vergleich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **42** mit dem von **41**, das wie der freie Ligand **39** nur 10 Signale und damit magnetische Äquivalenz der beiden substituierten Phenylreste zeigt, belegen: In **41** ist nur ein Phosphanligand neben einer sterisch anspruchslosen Carbonylgruppe an das Metall koordiniert. Der sterisch erzwungenen Wechselwirkung der Sulfonatgruppen mit dem Rhodium steht hier die freiere Beweglichkeit von **39** im Komplex **41** entgegen.

#### 6.1.4 Tris(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphino)rhodiumchlorid-Hexahydrat **43**

Die Ergebnisse der nach Gl. 63 - 68 beschriebenen Reaktionen zeigen zum einen, daß der Ligand **38** in der Lage ist, die Chlor-Brücken in dimeren Rhodiumkomplexen wie  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  zu spalten. Zum anderen lassen sich alle vier Ethylen-Gruppen in  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  durch Phosphanliganden substituieren.

Folglich sollte die Umsetzung von **38** mit  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  einen Zugang zu einem Komplex des Wilkinson-Typs  $\text{L}_3\text{RhCl}$  liefern. Tatsächlich gelingt durch Umsetzung einer Toluol-Lösung von  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  mit einer wäßrigen Lösung von sechs Äquivalenten **38** die Synthese des Komplexes **43** in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 69):



Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **43** beobachtet man den  $\text{A}_2\text{B}$ -Teil eines  $\text{AB}_2\text{X}$ -Spinsystems (A, B = P, X = Rh). Die NMR-spektroskopischen Daten von **43** ( $\nu_{\text{A}} = 52.4$ ,  $\nu_{\text{B}} = 36.0$  ppm,  $^1J_{\text{AX}} = 196.1$ ,  $^1J_{\text{BX}} = 144.3$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 40.2$  Hz) stehen in guter Übereinstimmung zu den für den Wilkinson-Komplex  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  beschriebenen Daten

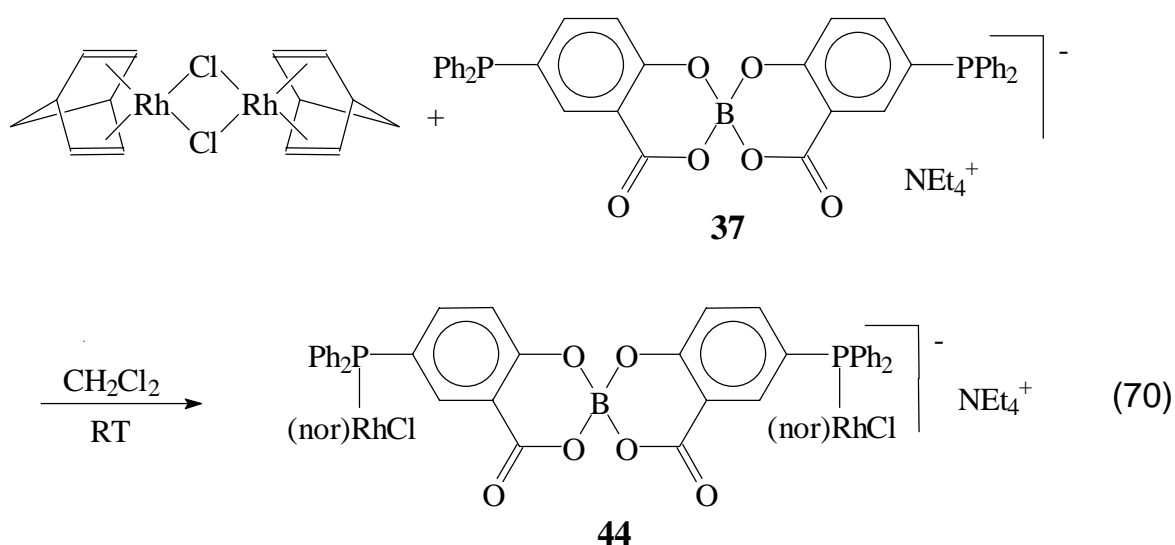
( $\nu_A = 48.9$ ,  $\nu_B = 32.2$  ppm,  $^1J_{AX} = 192.0$ ,  $^1J_{BX} = 146.0$ ,  $^2J_{AB} = 37.5$  Hz <sup>115</sup>) und belegen die für **43** angenommene Struktur.

Die Verbindung **43** stellt als ein wasserlösliches Derivat des Wilkinson-Komplexes einen interessanten Komplexkatalysator für homogenkatalytische Reaktionen im wässrigen Medium oder im Zweiphasensystem organische/wässrige Phase dar.

## 6.2 Rhodiumkomplex der Verbindung 37

Die interessante chirale Eigenschaft des bidentaten Phosphans **37** legte den Versuch nahe, ausgehend von diesem Liganden einen chiralen zweikernigen Metallkomplex aufzubauen. Als Metall wählte man infolge der unter Punkt 6.1 beschriebenen Überlegungen auch hier Rhodium.

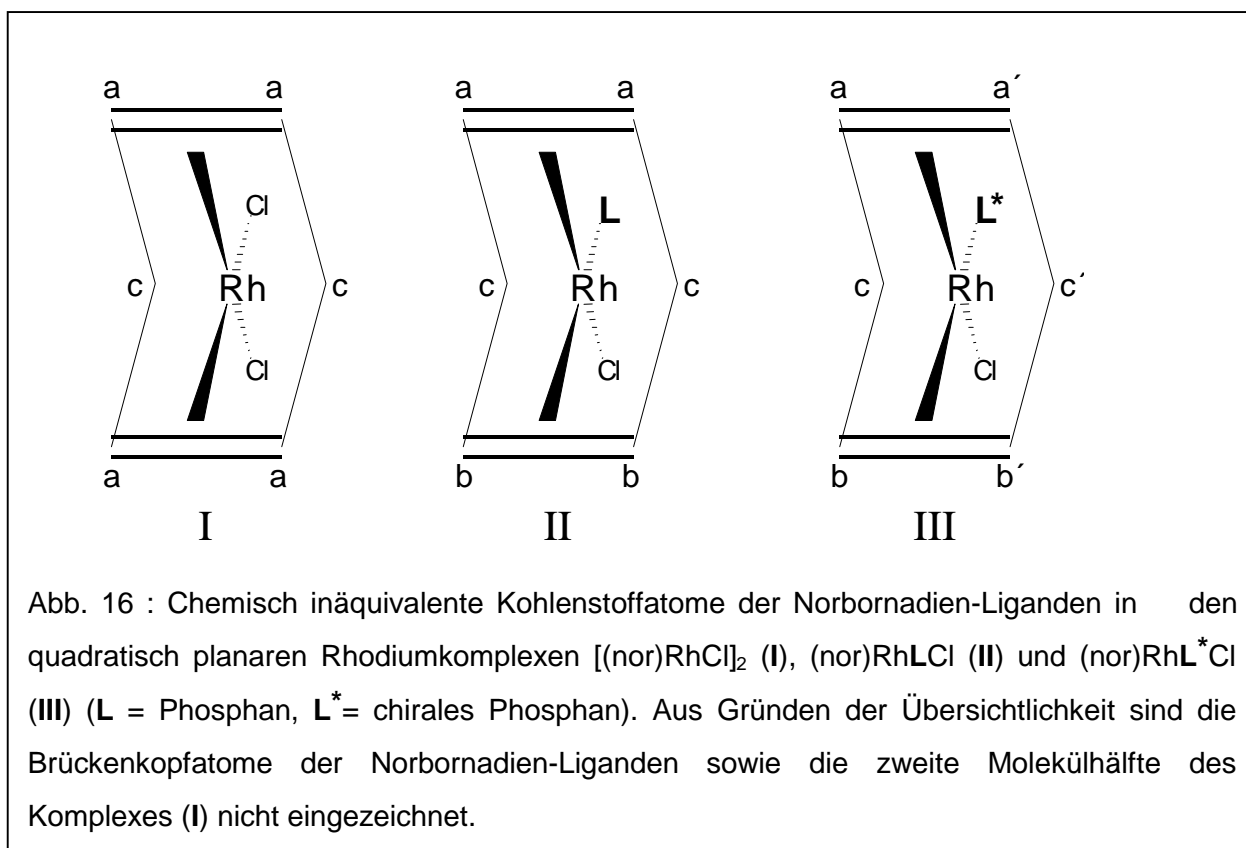
Die Umsetzung von **37** mit  $(\text{nor})_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$  in Dichlormethan liefert quantitativ den Rhodiumkomplex **44** (Gl. 70):



Aufgrund des Chiralitätszentrums in **44** sind jeweils die beiden an ein P-Atom gebundenen Phenylgruppen diastereotop. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **44** beobachtet man daher, wie auch für den freien Liganden **37** beschrieben (s. o.), für diese Gruppen einen doppelten Satz an Signalen.

Auch die sieben C-Atome des Norbornadien-Liganden in **44** sind chemisch inäquivalent. Während in der Ausgangsverbindung  $[(\text{nor})\text{RhCl}]_2$  (s. Abb. 16 I) jeweils die vier olefinischen Atome (a) sowie die beiden tertiären Atome (c) äquivalent sind, wird beim Übergang zu einem Komplex des Typs  $(\text{nor})\text{RhLCl}$  (Abb. 16 II) durch

die Erniedrigung der Symmetrie die Äquivalenz der beiden Gruppen olefinischer C-Atome *cis*- (a) bzw. *trans*ständig (b) zum Liganden L aufgehoben. Ist schließlich der Ligand L chiral ( $L^*$ , Abb. 16 III), so sind auch die olefinischen C-Atome innerhalb einer Doppelbindung (in Abb. 16 III links bzw. rechts der Rhodium-Koordinations Ebene, Atome a, a' und b, b') sowie die beiden tertiären C-Atome (c, c') inäquivalent.



Demnach sind auch die Protonen des Norbornadien-Liganden in **44** einschließlich der beiden H-Atome des Brückenkopfes, die ebenfalls auf verschiedenen Seiten der Rh-Koordinations Ebene liegen, chemisch inäquivalent.

In Übereinstimmung zu dieser Argumentation beobachtet man im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **44** für die beiden äquivalenten Norbornadien-Einheiten 7 Signale (s. Kap. 1 – Tabellen). Die verbreiterten Signale bei 87.2, 84.7, 53.3 und 51.3 ppm werden den olefinischen C-Atomen a, a' und b, b' (s. Abb. 16 III) zugeordnet. Dabei entsprechen die beiden aufgrund des *trans*-Effektes <sup>116</sup> bei tiefem Feld erscheinenden Signale bei 87.2 und 84.7 ppm den Resonanzen der Atome b oder b', die Signale bei 53.3 und 51.3 ppm den Resonanzen von a oder a' (eine weitere Zuordnung wurde hier nicht getroffen).

Die Linien bei 52.4 und 50.4 ppm werden den tertiären C-Atomen c oder c' zugeordnet (vgl. [(nor)RhCl]<sub>2</sub> : δC = 49.9 ppm<sup>117</sup>), das isolierte Signal bei 63.5 ppm dem Brückenkopfatom (vgl. [(nor)RhCl]<sub>2</sub> : δC = 60.5 ppm<sup>117</sup>).

Die Zuordnung der übrigen Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **44** erfolgte analog zur Zuordnung der Kohlenstoffatome des freien Liganden **37** (s. Kap. 4.1, Kap. 9).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fallen aufgrund von Linienverbreiterungen jeweils die Signale der an die Kohlenstoffatome a und a', b und b', c und c' gebundenen Protonen sowie die Linien der beiden Brückenkopfprotonen des Norbornadien-Liganden zu insgesamt 4 Signalen zusammen. Die Signale bei 5.12 und 2.88 ppm werden den olefinischen H-Atomen zugeordnet, wobei unter Berücksichtigung des *trans*-Effektes (s. o.) die Linie bei 5.12 ppm den Protonenresonanzen der zum Phosphor *trans*ständigen Olefineinheit entspricht (vgl. (nor)Rh(PPh<sub>3</sub>)Cl : δH<sub>trans</sub> = 5.34, δH<sub>cis</sub> = 3.00 ppm<sup>118</sup>). Die Linie bei 3.60 ppm läßt sich den Resonanzen der beiden an die C-Atome c und c' gebundenen Protonen (vgl. (nor)Rh(PPh<sub>3</sub>)Cl : δH = 3.77 ppm<sup>118</sup>, [(nor)RhCl]<sub>2</sub> : δH = 3.82 ppm<sup>117</sup>), das bei 1.23 ppm beobachtete Signal den Brückenkopfprotonen zuordnen (vgl. (nor)Rh(PPh<sub>3</sub>)Cl : δH = 1.39 ppm<sup>118</sup>, [(nor)RhCl]<sub>2</sub> : δH = 1.22 ppm<sup>117</sup>).

Die Protonen des Salicylsäure-Fragmentes von **44** repräsentieren den AMX-Teil eines AMXY-Spinsystems (A, M, X = <sup>1</sup>H, Y = <sup>31</sup>P). Die spektroskopischen Daten νH<sub>A</sub>, νH<sub>M</sub>, νH<sub>X</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH<sub>X</sub></sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH<sub>M</sub></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>A</sub>H<sub>M</sub></sub>, <sup>4</sup>J<sub>PH<sub>A</sub></sub> und <sup>4</sup>J<sub>H<sub>M</sub>H<sub>X</sub></sub> konnten durch computergestützte iterative Analyse bestimmt werden.

Die Angabe aller ermittelten NMR-spektroskopischen Daten von **44** findet sich in Kap. 9.

## 7 Charakterisierung der Verbindungen

### 7.1 <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie

Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Charakterisierung der dargestellten Phosphane sowie deren Koordinationsverbindungen erfolgte durch den Vergleich ihrer chemischen Verschiebung und charakteristischen Kopplungskonstanten mit denen Literaturbekannter, strukturell vergleichbarer Verbindungen.

#### 7.1.1 Substituierte Derivate von Di- und Triphenylphosphan

Die Phosphane **12** - **33**, **35**, **38** und **39** stellen substituierte Derivate von Triphenylphosphan dar. Ihre chemische Verschiebungen liegen in einem Bereich von -1.4 bis -15.8 ppm. Sie lassen sich mit der chemischen Verschiebung von Triphenylphosphan ( $\delta P = -5.6 \text{ ppm}^{119}$ ) vergleichen.

Elektronische Einflüsse der Substituenten im Benzolring auf die chemische Verschiebung sind klein und nicht systematisch zu erfassen. So zeigt die Verbindung **28** mit zwei *meta*-ständigen Carboxyl-Gruppen eine chemische Verschiebung von -1.4 ppm, die Verbindung **29** mit zwei *para*-ständigen Carbonsäurefunktionen einen Wert von -1.5 ppm. Ersetzt man die *para*-ständige COOH-Gruppe in **22** durch eine OH-Gruppe (Verbindung **16**), beobachtet man eine Veränderung der chemischen Verschiebung von nur 1.4 ppm.

Sterische Substituenteneffekte beeinflussen die Werte von  $\delta P$  dagegen um mehrere ppm. So liegen die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **14** - **18**, **22** - **25**, **27** und **33** mit *meta*- oder *para*-ständigen Substituenten mit Werten von  $\delta P = -1.4$  bis  $-7.9 \text{ ppm}$  in einem engen Bereich um den  $\delta P$ -Wert von TPP. Hingegen weisen die Verbindungen **13**, **19** - **21**, **26**, **28** - **32**, **35**, **38** und **39** mit *ortho*-ständigen Substituenten eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber der chemischen Verschiebung von TPP auf (Werte von  $\delta P = -9.6$  bis  $-15.8 \text{ ppm}$ ). Dieses Verhalten lässt sich auf den von Grand et al. eingeführten " $\gamma$ -Effekt" zurückführen <sup>120</sup>.

Die Identität der Verbindung **34** ( $\delta P = -46.5 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{PH} = 223.0 \text{ Hz}$ ) lässt sich durch den Vergleich ihrer <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten mit denen von Diphenylphosphan ( $\delta P = -41.1 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{PH} = 220 \text{ Hz}^{119}$ ) belegen. Auch hier beobachtet man eine durch einen *ortho*-ständigen Substituenten bedingte geringe Verschiebung



von  $\delta_P$  zu höherem Feld gegenüber der unsubstituierten Verbindung Diphenylphosphan.

## 7.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

### 7.2.1 Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome der Verbindungen 1 - 44

Die Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome zu den in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1 - 44 beobachteten Signallagen erfolgte durch den Vergleich der Signallagen und Kopplungskonstanten  $J_{\text{PC}}$  strukturell vergleichbarer Verbindungen, durch Auswertung von  $^{13}\text{C}$ - und DEPT-NMR-Spektren, den Vergleich von Signalintensitäten sowie durch Inkrementberechnungen der substituierten Phenylreste.

#### 7.2.1.1 Zuordnung anhand der Größe der Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{PC}}$

Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{PC}}$  der Kohlenstoffatome in unsubstituierten Phenylresten sowie in Phenylresten mit 4-, 3,5- und 3,4,5-Substitution weichen nur geringfügig von den für Triphenylphosphan gefundenen Daten ab ( $|^1J_{\text{PC}}| = 12.5$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.8$ ,  $^4J_{\text{PC}} \cong 0$ )<sup>121</sup> und liefern somit eine gute Zuordnungshilfe. Bei unsymmetrisch substituierten Phenylresten beobachtet man für die Kopplungen zum C1- und C2-Atom zum Teil deutlich größere Werte (bis 27 Hz) als in Triphenylphosphan. Die übrigen Kopplungskonstanten können sehr klein werden und sind häufig nicht aufgelöst. Eine Zuordnung über die Kopplungskonstanten ist hierbei nicht möglich.

### 7.2.1.2 Zuordnung anhand der chemischen Verschiebung

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in unsubstituierten Phenylresten der Verbindungen **12 - 44** sind mit denen von Triphenylphosphan (C1 = 137.4 ppm, C2 = 133.7, C3 = 128.5, C4 = 128.6)<sup>121</sup> vergleichbar. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der zugehörigen Kopplungskonstanten lassen sich diese Atome leicht zuordnen.

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome in substituierten Phenylresten werden stark von Substituenteneinflüssen bestimmt und lassen sich mit einer Inkrementberechnung (s. u.) abschätzen. Zusammen mit den Informationen aus protonengekoppelten <sup>13</sup>C-NMR- und DEPT-Spektren erhält man so eine weitere Zuordnungshilfe zur Interpretation der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Spektren.

### 7.2.1.3 Inkrementberechnung zur Abschätzung chemischer Verschiebungen in substituierten Phenylresten der Verbindungen 12 - 44

Zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen wurde eine Inkrementberechnung nach Gl. 71 durchgeführt<sup>122</sup>:

$$\delta C \text{ [ppm]} = 128.5 + I_d + \sum I_o + \sum I_m + I_p \quad (71)$$

mit  $I_d$  = Inkrement des Substituenten für Direktsubstitution

$I_o$ ,  $I_m$ ,  $I_p$  = Inkremente der Substituenten in *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Position

Die Daten der verwendeten Inkremente sind in Tab. 2 aufgeführt.

Substituent	$I_d$	$I_o$	$I_m$	$I_p$
-H	0	0	0	0
-COOH <sup>122</sup>	2.4	1.6	-0.1	4.8
-COONa <sup>121</sup>	8.4	0.5	-0.5	2.2
-COOR <sup>122</sup>	2.0	1.0	0	4.5
-CH <sub>3</sub> <sup>122</sup>	9.3	0.6	0	-3.1
-SO <sub>3</sub> H <sup>122</sup>	15.0	-2.2	1.3	3.8
-NH <sub>2</sub> <sup>122</sup>	19.2	-12.4	1.3	-9.5
-OH <sup>122</sup>	26.9	-12.6	1.6	-7.6
-PPh <sub>2</sub>	8.7	5.1	-0.1	0

Tab. 2: Verwendete <sup>13</sup>C-Inkrementwerte. Die Inkremente für das Diphenylphosphino-Fragment wurden aus den Daten von Triphenylphosphan abgeleitet.

### 7.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie diente neben der NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der in Substanz isolierten Verbindungen.

Mit Ausnahme von **34** handelt es sich bei den dargestellten Phosphanen **12** bis **38** um Derivate des Triphenylphosphans, dessen massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten von Zeeh et al.<sup>123</sup> sowie von Williams et al.<sup>124</sup> eingehend untersucht wurde (s. Abb. 17).

In den Massenspektren der Phosphane **12-22**, **25**, **26**, **28-32** und **34-36** werden die Molpeaks  $M^+$  beobachtet. Im Massenspektrum von 5-Diphenylphosphino-hemimellithsäure **24** leitet sich das Signal mit dem höchsten  $m/e$ -Verhältnis vom Moleküllionenpeak durch Abspaltung von einem Äquivalent Wasser, im Massenspektrum von Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan **33** durch Abspaltung von zwei Äquivalenten Wasser ab.

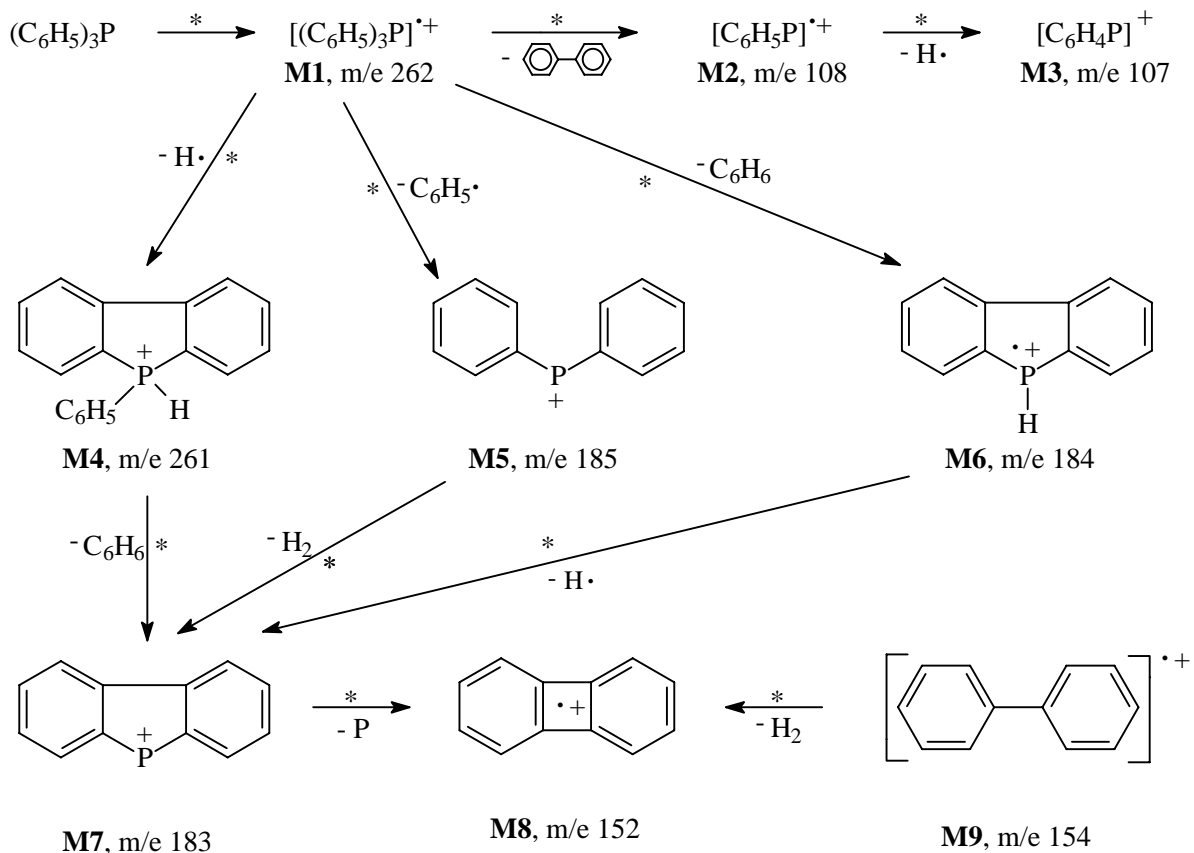


Abb. 17: Fragmentierungsverhalten von Triphenylphosphan<sup>124</sup>

In den Massenspektren der Phosphane **12-22**, **25**, **26**, **28-32** und **34-36** werden die Molpeaks  $M^+$  beobachtet. Im Massenspektrum von 5-Diphenylphosphino-hemimellithsäure **24** leitet sich das Signal mit dem höchsten m/e-Verhältnis vom Molekülionenpeak durch Abspaltung von einem Äquivalent Wasser, im Massenspektrum von Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan **33** durch Abspaltung von zwei Äquivalenten Wasser ab.

Weiterhin beobachtet man in den Spektren der Verbindungen **12-22**, **24-26** und **28-36** die für Triphenylphosphan typischen Fragmentationenpeaks **M1 - M9** bzw. deren  $\text{COOCH}_3$ -,  $\text{COOH}$ -,  $\text{OH}$ -,  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{NH}_2$ -substituierte Derivate.

Im Massenspektrum von **36** beobachtet man aufgrund der zwei Bor-Isotope  $^{11}\text{B}$  und  $^{10}\text{B}$  die beiden Molpeaks  $m/e = 408$  bzw.  $407$ . Das Intensitätsverhältnis der zwei  $M^+$ -Peaks von 100.00% zu 33.61% relativer Intensität entspricht dem natürlichen Isotopenverhältnis der beiden Bor-Isotope.

## 7.4 Röntgenstrukturanalyse

### 7.4.1 Festkörperstruktur von Tetranatrium-Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)-phosphan-Tetrahydrat 33b

Summenformel $C_{22}H_{19}Na_4O_{12}P$	Strukturformel und Benennung der Atome	
Molekulargewicht 598.36 g/mol		
Berechnete Dichte $1.429 \text{ g/cm}^3$		
Zellkonstanten  $a = 7.777(2) \text{ \AA}$ $b = 13.578(8) \text{ \AA}$ $c = 17.179(4) \text{ \AA}$  $\alpha = 67.10(4)^\circ$ $\beta = 81.84(2)^\circ$ $\gamma = 75.90(4)^\circ$  $V = 1618.4(11) \text{ \AA}^3$		
Temperatur $T = 293(2) \text{ K}$		
Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$		
Absorptionskoeff. $\mu = 0.207 \text{ mm}^{-1}$	Gemessene Quadranten $-8 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 20$	Restelektronendichte $0.695 \text{ bis } -0.455 \text{ e/ \AA}^3$
Kristallgröße $0.72 \times 0.48 \times 0.38 \text{ mm}$	Gemessene Reflexe 5904	R-Wert 0.0728
Kristallsystem triklin	Unabhängige Reflexe 5651 [R(int) = 0.0251]	$R_w$ -Wert 0.0557
Raumgruppe P1	Beobachtete Reflexe 5615	Verfeinerungsmethode Full-matrix least-squares
Moleküle/Zelle $Z = 2$	Transmission $0.733 - 0.592$	Absorptionskorrektur Semi-empirisch

Ausgewählte Bindungslängen [Å] in <b>33b</b>			
P(1)-C(1)	1.842(4)	C(3)-C(31)	1.517(5)
P(1)-C(7)	1.836(4)	C(14)-C(141)	1.517(4)
P(1)-C(13)	1.845(3)	C(15)-C(151)	1.514(4)
C(2)-C(21)	1.522(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in <b>33b</b>			
C(7)-P(1)-C(1)	102.9(2)	C(7)-P(1)-C(13)	101.8(2)
C(1)-P(1)-C(13)	100.8(2)		

Ausgewählte Torsionswinkel [°] in <b>33b</b>			
C(1)-C(2)-C(21)-O(1)	76.15 (4.27)	C(13)-C(14)-C(141)-O(7)	83.51 (3.74)
C(2)-C(3)-C(31)-O(3)	41.08 (4.85)	C(14)-C(15)-C(151)-O(5)	29.50 (4.66)

Atomkoordinaten( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von <b>33b</b>									
Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	5892(1)	1780(1)	2360(1)	28(1)	C(3)	3257(5)	-552(3)	2473(2)	31(1)
Na(1)	7104(2)	-1601(1)	5192(1)	38(1)	C(31)	2584(4)	-1504(3)	3158(2)	32(1)
Na(2)	5741(2)	-3698(1)	3298(1)	38(1)	C(4)	3186(5)	-397(3)	1626(2)	39(1)
Na(3)	7843(2)	1072(1)	4942(1)	40(1)	C(5)	3896(6)	420(3)	993(2)	43(1)
Na(4)	1949(2)	6448(1)	4396(1)	37(1)	C(6)	4707(5)	1080(3)	1193(2)	38(1)
O(1)	3328(4)	518(2)	3945(2)	40(1)	C(7)	7146(5)	2466(3)	1389(2)	34(1)
O(2)	5387(4)	-956(2)	3967(2)	43(1)	C(8)	6661(6)	3550(3)	877(3)	55(1)
O(3)	1783(3)	-1367(2)	3815(2)	41(1)	C(9)	7712(8)	4029(4)	175(3)	72(2)
O(4)	2874(4)	-2378(2)	3029(2)	41(1)	C(10)	9275(7)	3422(5)	-24(3)	68(1)
O(5)	4003(3)	4978(2)	3740(2)	36(1)	C(11)	9763(7)	2366(5)	473(4)	86(2)
O(6)	1099(3)	5192(2)	3896(2)	42(1)	C(12)	8742(6)	1875(4)	1184(3)	69(2)
O(7)	7014(3)	3457(2)	3127(2)	34(1)	C(13)	4006(4)	2894(3)	2393(2)	27(1)
O(8)	5486(3)	2406(2)	4197(1)	32(1)	C(14)	4058(4)	3453(2)	2923(2)	24(1)
O(11)	9922(4)	-1968(2)	6000(2)	45(1)	C(141)	5648(4)	3092(2)	3462(2)	25(1)
O(12)	8776(3)	-3048(2)	4684(2)	42(1)	C(15)	2599(4)	4274(3)	2985(2)	26(1)
O(13)	8587(4)	-134(2)	4145(2)	46(1)	C(151)	2571(4)	4863(3)	3577(2)	28(1)
O(21)	7242(4)	-2242(2)	3085(2)	52(1)	C(16)	1135(4)	4529(3)	2508(2)	31(1)
O(22)	6681(4)	-4305(2)	2102(2)	53(1)	C(17)	1091(5)	3982(3)	1981(2)	35(1)
O(23)	7911(3)	-5337(2)	4081(2)	39(1)	C(18)	2516(5)	3166(3)	1929(2)	33(1)
O(24)	4931(3)	-3534(2)	4642(2)	41(1)	C(211)	8264(8)	-1627(5)	2386(4)	79(2)
C(1)	4796(5)	951(3)	2036(2)	29(1)	C(212)	9298(11)	-2266(8)	1898(6)	129(3)
C(2)	4060(4)	131(3)	2676(2)	27(1)	C(221)	5607(13)	-3949(6)	1401(5)	126(3)
C(21)	4270(4)	-118(3)	3605(2)	28(1)	C(222)	4679(18)	-2836(8)	1133(6)	203(7)

## 7.4.2 Festkörperstruktur von Diphenylphosphinosalicylsäure 16

Summenformel $C_{19}H_{15}O_3P$	Strukturformel und Benennung der Atome	
Molekulargewicht 598.36 322.30 g/mol		
Berechnete Dichte $1.274 \text{ g/cm}^3$		
Zellkonstanten  $a = 5.7157(11) \text{ \AA}$ $b = 11.054(2) \text{ \AA}$ $c = 13.397(3) \text{ \AA}$  $\alpha = 95.91(3)^\circ$ $\beta = 96.31(3)^\circ$ $\gamma = 92.91(3)^\circ$		
$V = 835.2(3) (11) \text{ \AA}^3$		
Temperatur $T = 293(2) \text{ K}$		
Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Bereich von $\Theta$ 2.28 bis $24.99^\circ$	Zahl der Parameter 208
Absorptionskoeff. $\mu = 0.176 \text{ mm}^{-1}$	Gemessene Quadranten $0 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$	Restelektronendichte 0.410 bis $-0.196 \text{ e/ \AA}^3$
Kristallgröße 0.66 x 0.48 x 0.30 mm	Gemessene Reflexe 3252	R-Wert 0.0657
Kristallsystem triklin	Unabhängige Reflexe 2931 [R(int) = 0.0284]	$R_w$ -Wert 0.0457
Raumgruppe P1	Beobachtete Reflexe 2930	Verfeinerungsmethode Full-matrix least-squares
Moleküle/Zelle $Z = 2$	Transmission 0.733 - 0.592	Absorptionskorrektur Semi-empirisch

Ausgewählte Bindungslängen [Å] in <b>16</b>			
P(1)-C(1)	1.836(2)	P(1)-C(13)	1.833(3)
P(1)-C(7)	1.833(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in <b>16</b>			
C(7)-P(1)-C(1)	100.81(10)	C(7)-P(1)-C(13)	101.15(12)
C(1)-P(1)-C(13)	102.44(11)		

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **16** :

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	5156(1)	6908(1)	3344(1)	57(1)
O(1)	-3331(3)	3907(2)	374(1)	64(1)
O(2)	-2651(3)	5910(1)	744(1)	64(1)
O(3)	-271(4)	2462(2)	1130(2)	83(1)
C(1)	3369(4)	5593(2)	2659(2)	50(1)
C(2)	1321(4)	5677(2)	2023(2)	50(1)
C(3)	53(4)	4654(2)	1495(2)	47(1)
C(31)	-2108(4)	4784(2)	833(2)	51(1)
C(4)	870(5)	3496(2)	1620(2)	58(1)
C(5)	2922(5)	3410(2)	2254(2)	67(1)
C(6)	4147(5)	4425(2)	2758(2)	59(1)
C(7)	4162(4)	8129(2)	2602(2)	54(1)
C(8)	2155(5)	8766(2)	2722(2)	66(1)
C(9)	1522(5)	9643(2)	2091(2)	75(1)
C(10)	2829(7)	9900(3)	1350(3)	85(1)
C(11)	4842(7)	9300(3)	1233(3)	94(1)
C(12)	5490(5)	8420(3)	1854(2)	72(1)
C(13)	3655(4)	7225(2)	4474(2)	57(1)
C(14)	1653(5)	6588(2)	4684(2)	66(1)
C(15)	641(6)	6900(3)	5557(2)	79(1)
C(16)	1587(7)	7852(3)	6227(2)	81(1)
C(17)	3564(7)	8502(3)	6043(2)	88(1)
C(18)	4631(6)	8191(3)	5178(2)	75(1)



## 8 Zusammenfassung

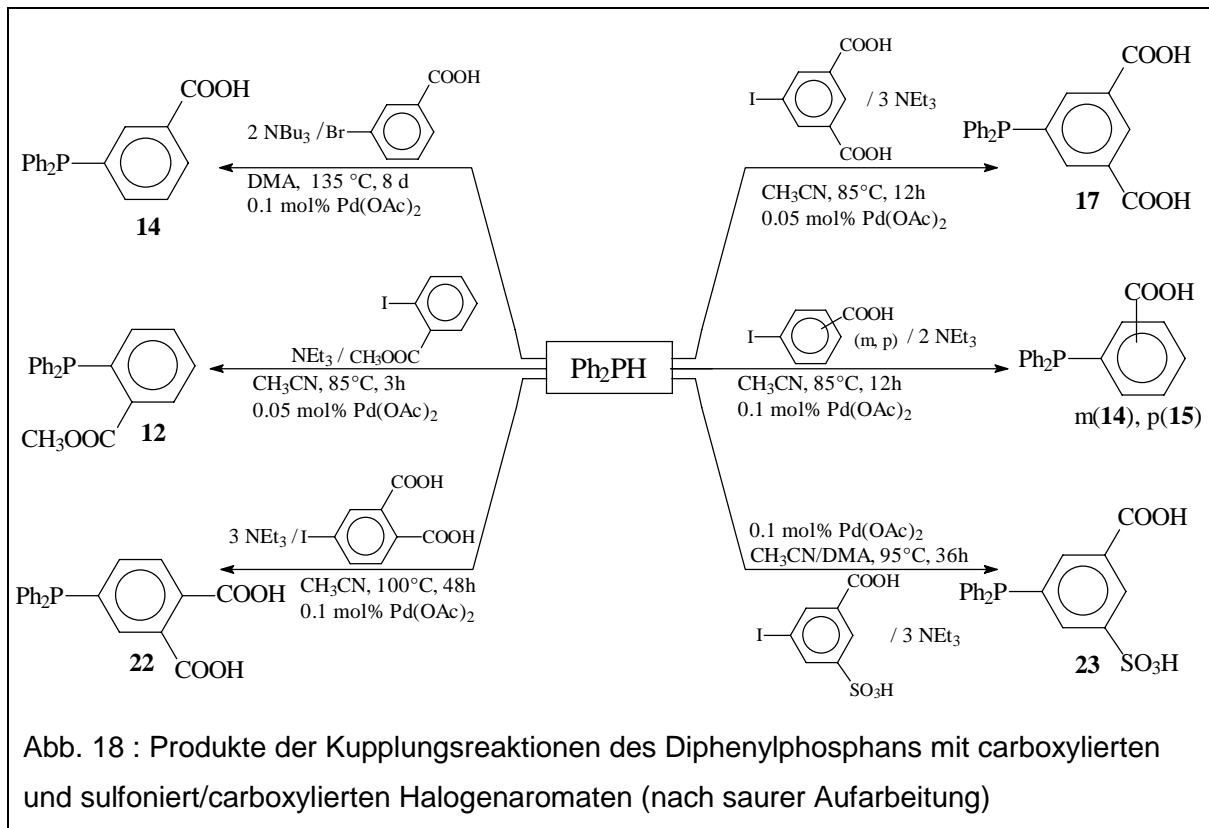
Das hier vorgestellte Verfahren der Palladium-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion von P-H-funktionalisierten Phosphanen mit Halogenaromaten erweist sich als flexible und elegante Syntheseroute für den Aufbau verschieden substituierter und hochfunktionalisierter hydrophiler Phosphane. Es ermöglicht die direkte Verknüpfung leicht zu erhaltender primärer und sekundärer Phosphane wie  $\text{PhPH}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit einfach zugänglichen und vielfach kommerziell zu beziehenden substituierten Brom- und Jodbenzolen bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen (0.05 bis 0.2 mol%) und unter milden Bedingungen. Der Umsatz der untersuchten Reaktionen ist in allen Fällen nahezu quantitativ.

Der Verlauf der P-C-Kupplung ist im Gegensatz zu alternativen Synthesekonzepten wie etwa der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten, welches den Einsatz elektronenarmer Derivate des Fluorbenzols als Kupplungskomponente erfordert, unabhängig von der elektronischen Natur der Substituenten. Somit ist die Reaktion kompatibel mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substituenten wie Alkylgruppen, Carbonsäure- oder Carbonsäureesterfunktionen, der Sulfonat-, Amino- oder der Hydroxygruppe sowie der Kombination verschiedener Funktionalitäten an den aromatischen Resten der Edukte.

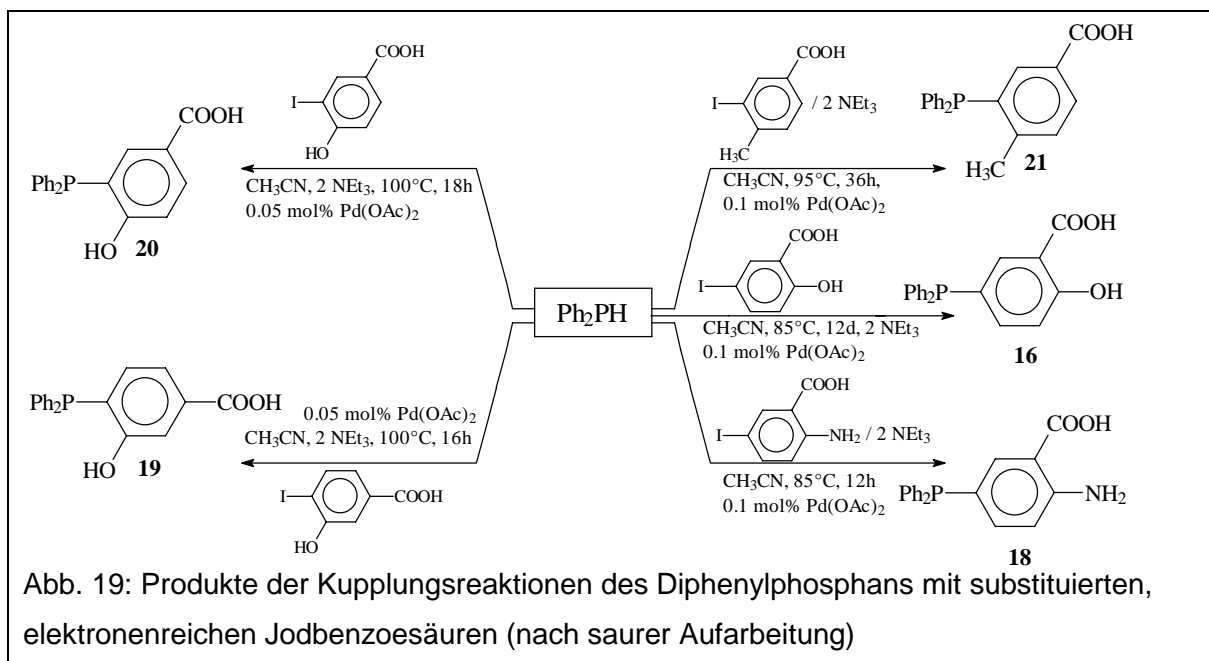
Als Lösungsmittel für die Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion finden verschiedene aprotische (z. B. Acetonitril, DMA) und protische Solventien (z. B. Alkohole) Verwendung. Auch wäßrige Gemische eignen sich als Reaktionsmedium. Der Einsatz getrockneter Lösungsmittel und Edukte sowie die Einführung von Schutzgruppen für Substituenten mit aciden Protonen (z. B. OH,  $\text{NH}_2$ ) ist damit im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren nicht erforderlich.

Die Kupplungsreaktionen des Diphenylphosphans (Abb. 18, 19, 20) benötigen lediglich Pd(II)acetat als Präkatalysator, welches in situ durch Koordination und Reduktion mit dem Eduktphosphan den eigentlichen Katalysator vom Typ  $\text{Pd}(0)\text{L}_n$  bildet.

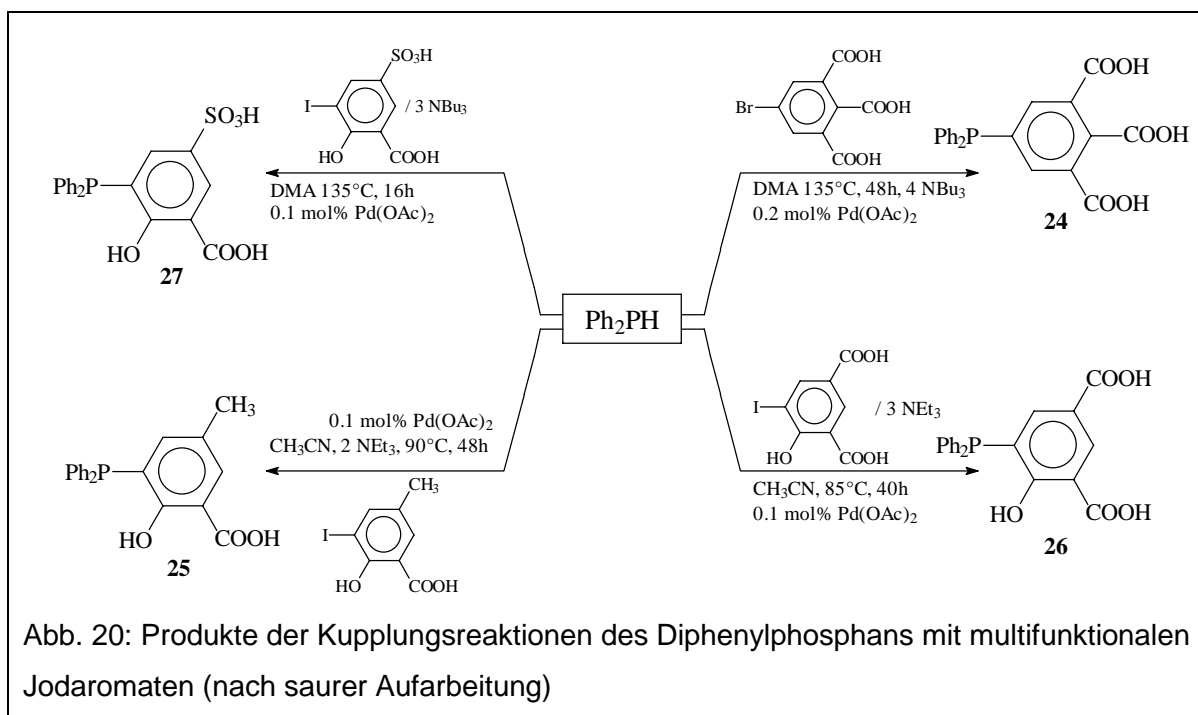
Durch Verknüpfung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit Jodbenzoesäuren, Jodphthal- und -isophthal-säuren oder Jodsulfobenzoesäuren lassen sich in guten bis hohen Ausbeuten z. B. die Diphenylphosphinobenzoesäuren **14** und **15** sowie ihre carboxylierten oder sulfonierten Derivate **17**, **22** und **23** (s. Abb. 18) erhalten.



Bei Katalysatorkonzentrationen von 0.05 bis 0.1 mol% und Temperaturen von 85 bis 135°C benötigen die Umsetzungen der substituierten Jodaromaten Reaktionszeiten von 12 bis 48 Stunden. Unter vergleichbaren Bedingungen benötigt die Verknüpfung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit 3-Brombenzoesäure acht Tage (s. Abb. 18), was die geringere Aktivität von Brom- gegenüber Jodaromaten als Kupplungspartner in der Pd-katalysierten Kupplungsreaktion verdeutlicht.

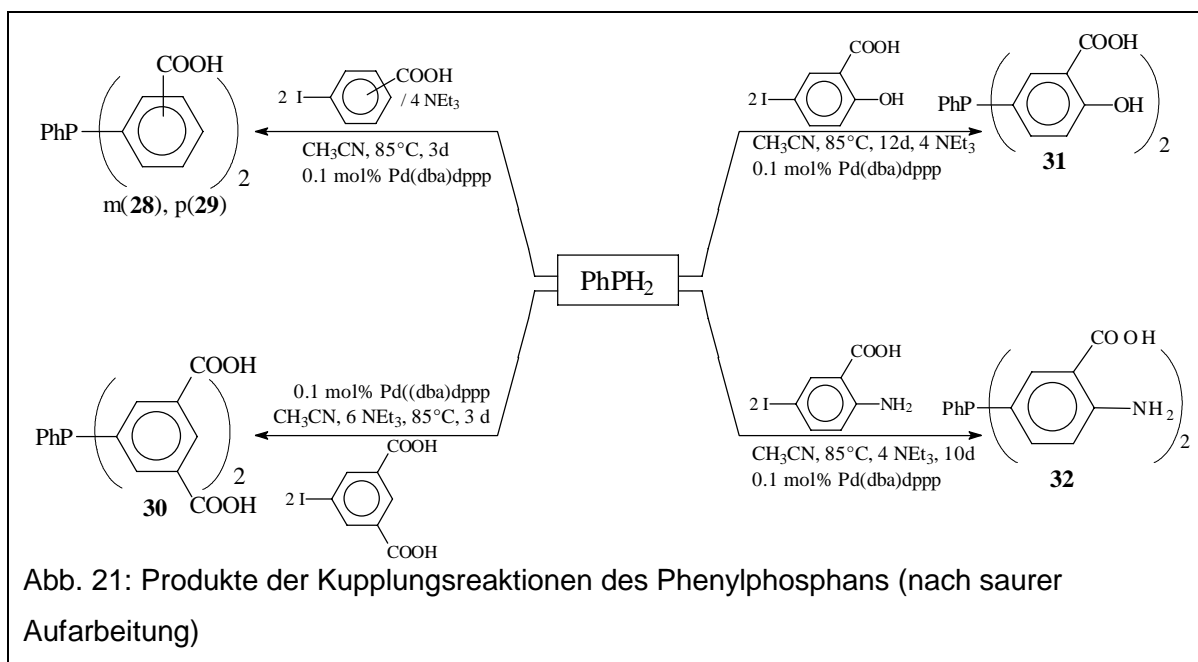


Die Umsetzungen des Diphenylphosphans mit elektronenreichen Jodaromaten (s. Abb. 19) ermöglichen einen direkten Zugang zu neuartigen Verbindungen wie 5-Diphenylphosphinosalicyl- oder anthranilsäure (**16**, **18**). Auch Phosphane mit *ortho*-ständigen Hydroxygruppen, die als hemilabile P-O-Chelatliganden von Interesse in der Homogenkatalyse sind, lassen sich über Pd-katalysierte Verknüpfungsreaktionen von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  bequem darstellen (z. B. **19**, **20**; Abb. 19). In gleicher Weise eröffnet die katalytische P-C-Kupplungsreaktion einen einfachen Zugang zu multifunktionalen Phosphanen wie 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure **24** mit einem dreifach carboxylierten Arylrest sowie zu Derivaten der 3-Diphenylphosphinosalicylsäure mit zusätzlicher Methyl- (**25**), Carboxy- (**26**) oder Sulfonatfunktion (**27**) (s. Abb. 20)



Verwendet man bei den Kupplungsreaktionen des Phenylphosphans  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Präkatalysator, so kommt es zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, der wahrscheinlich aus polymerem Palladiumphosphid besteht. Der Reaktionsverlauf solcher Kupplungsreaktionen läßt sich in wiederholten Versuchen nicht reproduzieren. Anhand eines Katalysatorscreenings konnte jedoch mit dem Palladiumkomplex  $\text{Pd}(\text{dba})\text{dppp}$  ein Katalysator ermittelt werden, der einen homogenen und reproduzierbaren Reaktionsablauf für die Kupplungsreaktionen des Phenylphosphans (s. Abb. 21) gewährleistet.

Ausgehend von Phenylphosphan lassen sich polare Arylphosphane mit zwei funktionalisierten Arylresten wie etwa **28** und **29** mit zwei Benzoesäure- oder **30** mit zwei Isophthalsäureeinheiten darstellen (Abb. 21). Analog dazu sind auch **31** und **32** mit zwei Salicylsäure- bzw. Anthranilsäureresten zugänglich, deren Synthese bei vergleichbar geringer Katalysatorkonzentration jedoch längere Reaktionszeiten erfordert (Abb. 21).



Im Gegensatz zu anderen Syntheseverfahren wie etwa der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten beobachtet man bei der Pd-katalysierten Kupplung von  $\text{PhPH}_2$  mit zwei Äquivalenten eines Halogenaromaten zunächst die vollständige Bildung eines sekundären Phosphans als Zwischenstufe, welches dann im weiteren Verlauf der Reaktion mit dem restlichen Arylhalogenid zum tertiären Phosphan abreagiert. Von diesem Verhalten lässt sich ausgehend von Phenylphosphan und einem Äquivalent eines Jodaromaten  $\text{I-Ar}$  eine gezielte Direktsynthese P-H-funktionaler Phosphane  $\text{Ph(Ar)PH}$  ohne Verwendung von überschüssigem Eduktphosphan oder Schutzgruppen am Phosphor ableiten (z. B. **34**, Abb. 22). Durch Umsetzungen derartiger sekundärer Phosphane mit einem Äquivalent eines von  $\text{I-Ar}$  verschiedenen Jodaromaten  $\text{I-Ar}'$  erhält man in eleganter Weise P-chirale Phosphane vom Typ  $\text{PhPAr(Ar}'')$  (z. B. **35**, Abb. 22).

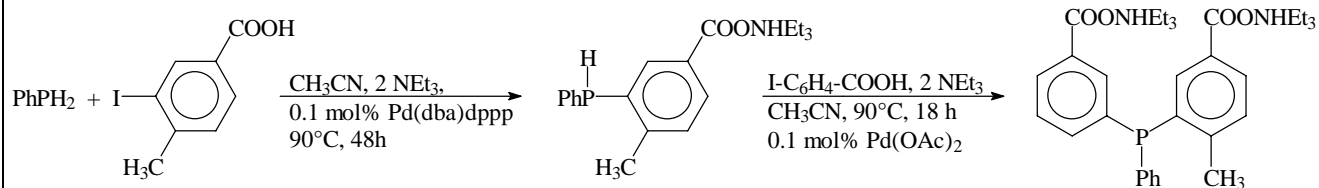


Abb. 22: Synthese des sekundären Phosphans **34a** und des P-chiralen Phosphans **35a**

Die Reaktion von zwei Äquivalenten 5-Diphenylphosphinosalicylsäure **16** mit Borsäure führt in Gegenwart der Base  $\text{NEt}_4\text{OH}$  zur Bildung des zweizähligen Phosphanliganden **37** (Abb. 23). Diese Verbindung besitzt ein Chiralitätszentrum, was sich durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes für die an das Phosphoratom gebundenen diastereotopen Phenylreste im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **37** belegen lässt. Damit eröffnet **37** interessante Perspektiven für den Einsatz als Komplexligand in der asymmetrischen Homogenkatalyse.

Ausgehend von **37** lässt sich in quantitativer Ausbeute der zweikernige Rhodiumkomplex **44** aufbauen (Abb. 23). Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum dieses Komplexes beobachtet man aufgrund seiner Chiralität einen doppelten Signalsatz für die diastereotopen Phenylreste sowie Inäquivalenz der C-Atome im Norbornadien-Liganden.

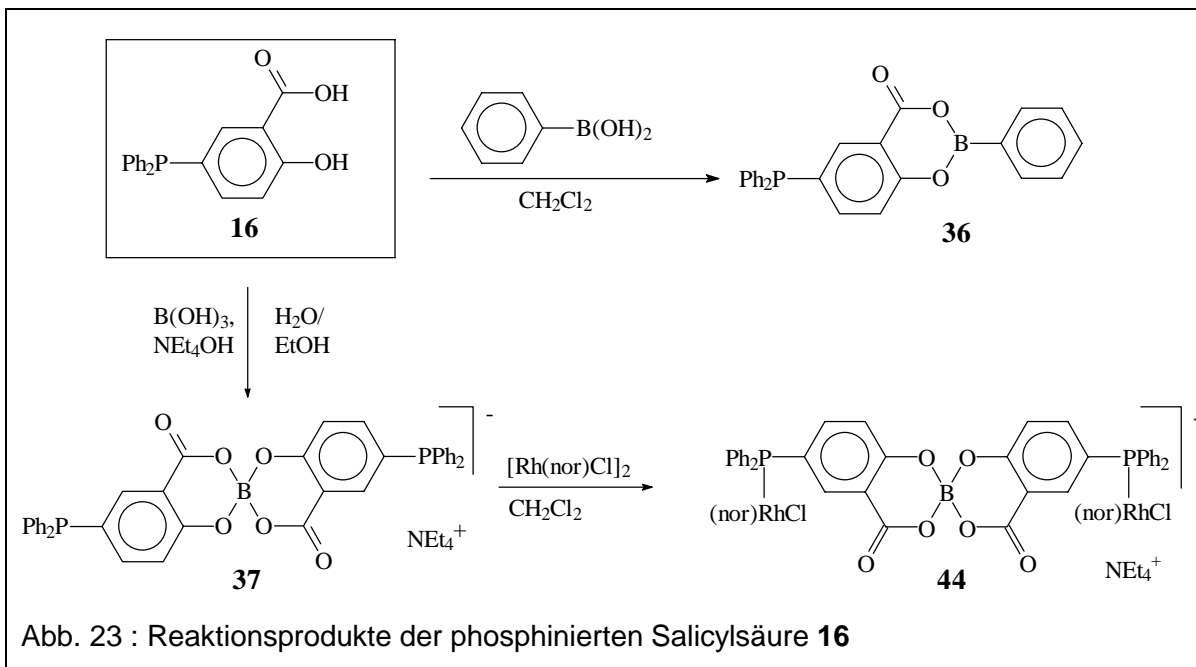
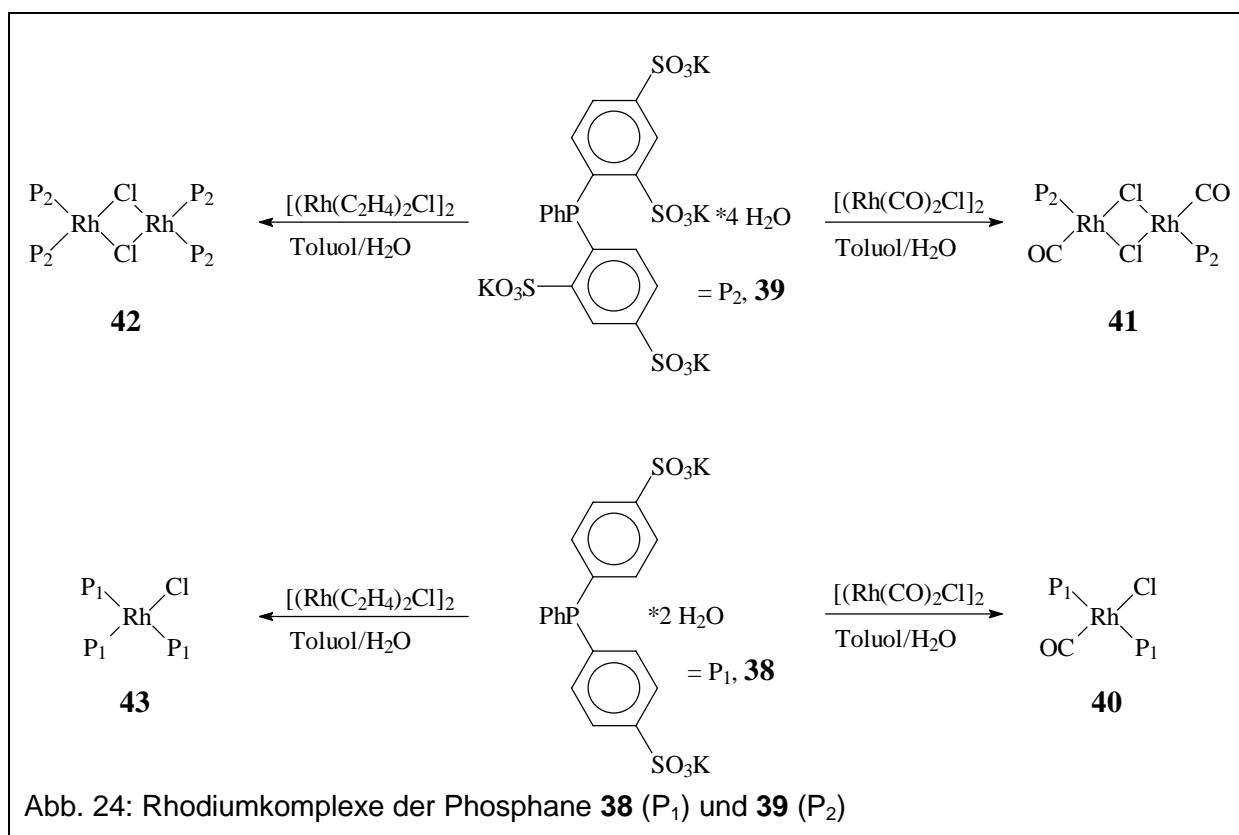


Abb. 23 : Reaktionsprodukte der phosphinierten Salicylsäure **16**

**16** reagiert mit Phenylboronsäure zu **36**, einem Phosphan mit Lewisakzeptorfunktion am Bor-Atom (Abb. 23). Derartige Phosphane sind in der Lage, Addukte mit Substraten zu bilden, die Lewisdonorfunktionen tragen (z. B. Amine oder Alkohole)

und daher als Liganden für Metallkomplekxkatalysatoren von potentiellm Interesse.

Die sulfonierten Phosphane **38** und **39** bilden mit den Rhodiumverbindungen  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  im Zweiphasensystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}$  die Komplexe **40** – **42**, die als wasserlösliche Katalysatoren für homogenkatalytische Prozesse im Zweiphasensystem wäßrige/organische Phase Verwendung finden können (Abb. 24). Die Auswertung des Koordinationsverhaltens der untersuchten Sulfo-natophosphane führte zu einer effizienten Synthese von **43**, eines wasserlöslichen Derivates des katalytisch bedeutenden Wilkinson-Komplexes (Abb. 24).

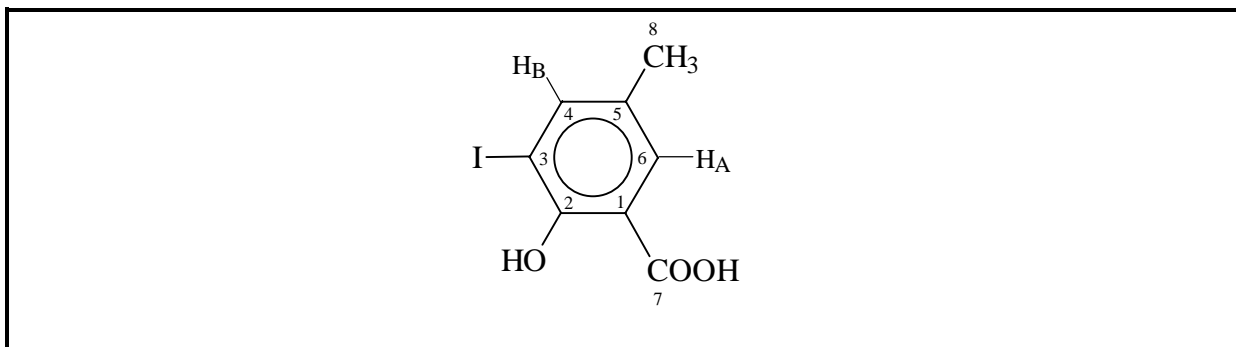


Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Keim/ RWTH Aachen wurden die Verbindungen **12**, **13**, **17**, **18** und **30** in Bezug auf ihre Eignung als Katalysatorliganden für die Ethylen-Oligomerisierung unter den Bedingungen des Shell Higher Olefin Process untersucht. Dabei erwies sich insbesondere 5-Diphenylphosphinoanthranilsäure **18** als geeigneter Ligand zur Ausbildung eines aktiven Katalysators.

Die dargestellten Verbindungen wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch sowie an ausgewählten Beispielen IR-spektroskopisch charakterisiert. Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen konnte zudem der genaue Aufbau der Verbindungen **16** und **33** bestimmt werden.

## 9 Tabellen

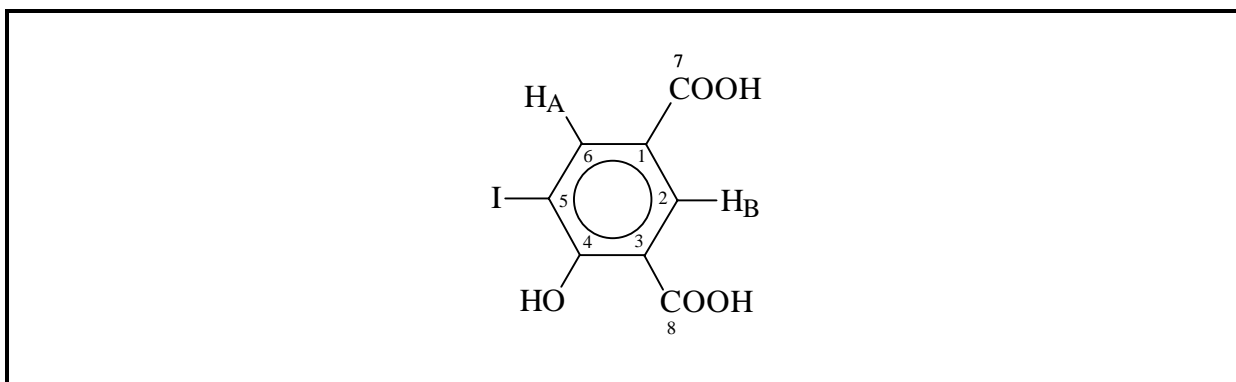
### 2-Hydroxy-3-jod-5-methylbenzoesäure (1)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )			
C1	112.7	C5	130.0
C2	158.2	C6	130.5
C3	85.2	C7	171.7
C4	145.0	C8	19.6

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta\text{H}_\text{A}=7.67$
$\delta\text{H}_\text{B}=7.58$
$\delta\text{H}=2.19$ ( $\text{CH}_3$ )

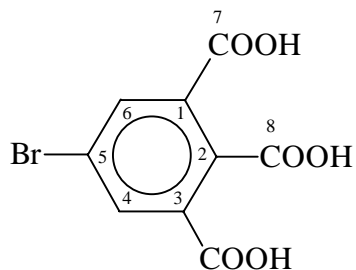
### 4-Hydroxy-5-jodisophtalsäure (2)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )			
C1	123.9	C5	86.1
C2	132.5	C6	145.3
C3	113.3	C7	165.7
C4	171.7	C8	164.0

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
$\delta\text{H}_\text{A}= 8.27$ ; $\delta\text{H}_\text{B}= 8.33$ ;
$^4\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 2.1$

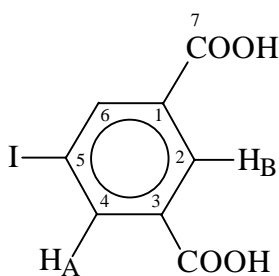
## 5-Bromhemimellithsäure (3)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )			
C1,C3	135.7	C5	122.1
C2	132.7	C7	166.1
C4,C6	136.1	C8	168.4

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
$\delta\text{H} = 8.2$ (s, CH arom.)

## 5-Jodisophthalsäure (4)

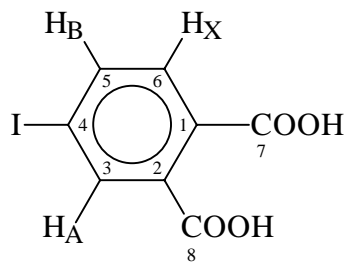


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)			
C1,C3	133.2	C5	94.6
C2	129.3	C7	165.3
C4,C6	141.5		

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)
$\delta\text{H}_\text{A} = 8.3$ ; $\delta\text{H}_\text{B} = 8.4$ ; $^4\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 1.4$



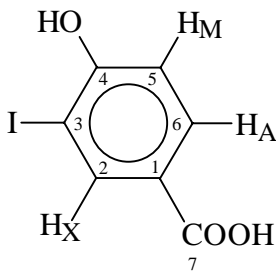
## 4-Jodphthalsäure (5)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)			
C1	132.4	C5	140.0
C2	135.5	C6	130.9
C3	137.1	C7	167.9
C4	98.4	C8	168.5

$^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{H}_A = 7.97$ ; $\delta\text{H}_B = 7.94$ ;
$\delta\text{H}_X = 7.46$
$^3\text{J}(\text{H}_B\text{H}_X) = 8.1$ ; $^4\text{J}(\text{H}_A\text{H}_B) = 2.0$

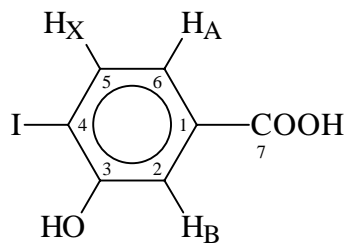
## 4-Hydroxy-3-jodbenzoesäure (6)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)			
C1	123.4	C5	114.5
C2	140.4	C6	131.3
C3	84.1	C7	165.9
C4	160.7		

$^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{H}_X = 8.22$ , $\delta\text{H}_M = 7.79$
$\delta\text{H}_A = 6.94$ ; $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5$ , $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.1$

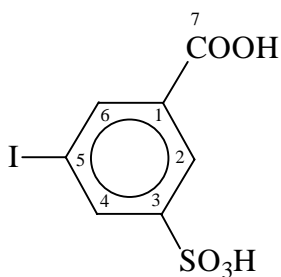
## 3-Hydroxy-4-jodbenzoesäuresäure (7)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)			
C1	132.2	C5	139.1
C2	115.1	C6	121.6
C3	156.8	C7	167.0
C4	90.9		

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)
$\delta\text{H}_\text{A} = 7.09$ ; $\delta\text{H}_\text{B} = 7.42$ ; $\delta\text{H}_\text{X} = 7.68$
$\delta\text{H} = 5.5$ (s, OH)
$^3\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X}) = 8.1$ ; $^4\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 2.0$

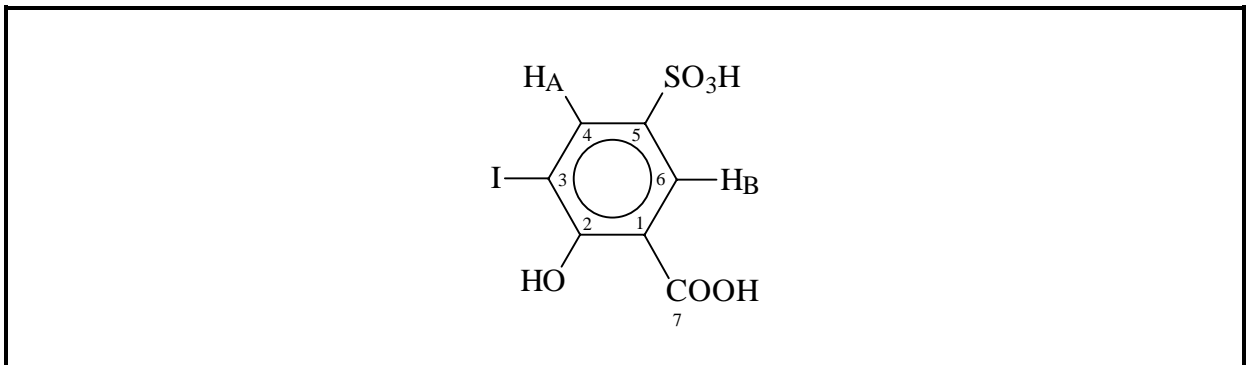
## 5-Jod-3-sulfobenzoesäure (8)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)			
C1	132.6	C5	94.0
C2	125.8	C6	138.1
C3	150.0	C7	165.6
C4	137.7		

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)
$\delta\text{H} = 8.2$ - $8.0$ (m, CH arom.)

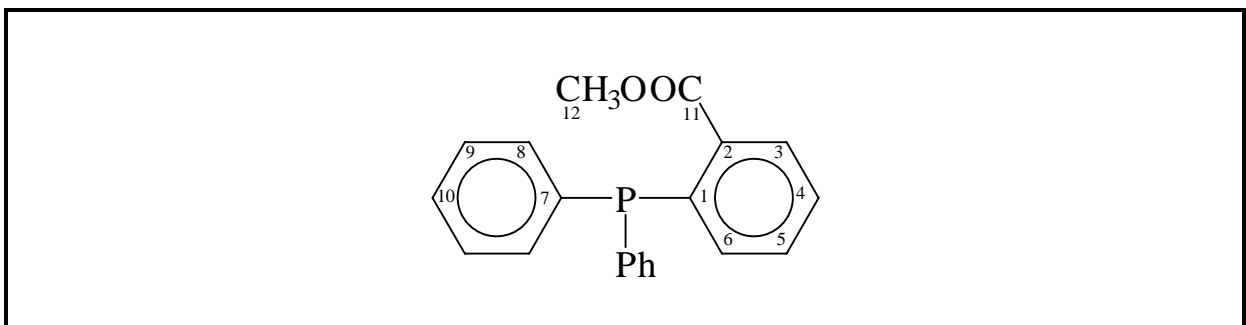
## 2-Hydroxy-3-jod-5-sulfobenzoessäure (9)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)			
C1	112.8	C5	141.1
C2	160.9	C6	128.3
C3	85.4	C7	171.9
C4	142.1		

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)
$\delta\text{H}_\text{A} = 8.1$ ; $\delta\text{H}_\text{B} = 8.2$ ; $^4\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 1.5$

## 2-Diphenylphosphinobenzoessäuremethylester (12)

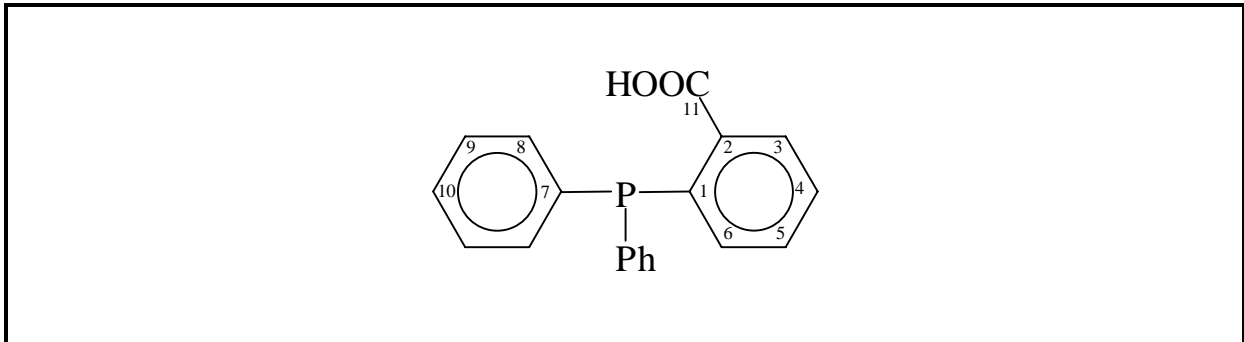


$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)
$\delta\text{P} = -14.4$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
$\delta\text{H} = 8.2 - 6.9$ (m, CH arom.)
$\delta\text{H} = 3.80$ (s, $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )					
	$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$
C1	134.6	20.2	C7	138.2	11.1
C2	140.7	27.3	C8	134.1	20.2
C3	130.9	2.0	C9	128.7	7.0
C4	128.4		C10	128.9	
C5	132.1		C11	167.4	1.8
C6	134.5		C12	52.1	

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
320	3.33	$\text{M}^+$
305	100.00	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$
227	19.76	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$
199	6.03	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{CO}$
183	11.97	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{CO}_2$
152	11.32	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{CO}_2 - \text{P}$

2-Diphenylphosphinobenzoessäure (**13**) $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{P} = -9.6$  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 9.1$  (s,  $\text{COOH}$ ) $\delta\text{H} = 8.0 - 6.9$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

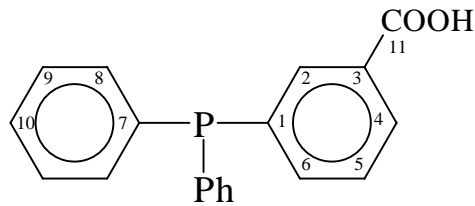
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	134.1	19.2	C7	137.4	12.1
C2	139.3	26.3	C8	133.3	20.2
C3	130.1	3.0	C9	128.5	7.1
C4	128.5		C10	128.7	
C5	132.0		C11	167.7	
C6	133.6				

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
306	100.00	$\text{M}^+$
277	89.80	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$
227	19.76	$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$
199	75.54	$\text{M}^+ - 2\text{H} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}$
183	56.34	<b>M7</b>
152	53.88	<b>M8</b>
108	4.96	<b>M2</b>
105	31.45	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}^+$
77	46.84	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
47	34.86	$\text{PO}^+$

IR-Spektroskopie [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1695
$\nu$ C-O	1305

3-Diphenylphosphinobenzoessäure (**14**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -7.9$  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 11.2$  (COOH) $\delta\text{H} = 8.2 - 6.9$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	137.6	13.2	C7	136.0	11.0
C2	133.5	19.2	C8	133.2	20.2
C3	131.1	6.1	C9	128.7	7.0
C4	129.7		C10	129.0	
C5	128.9	7.1	C11	166.8	
C6	137.2	20.2			

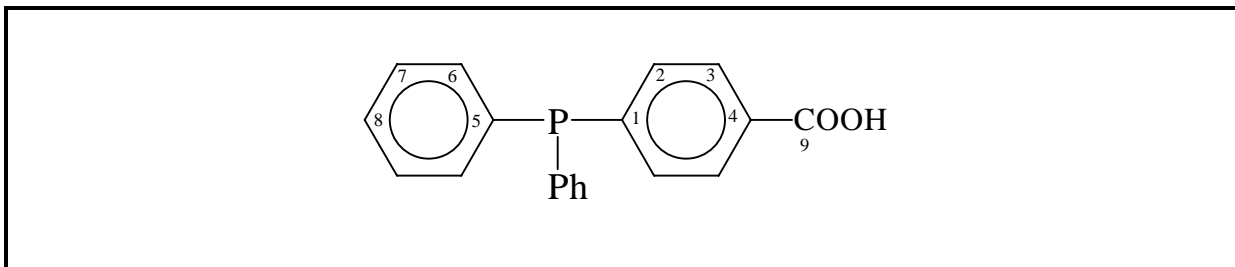
Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
306	100.00	$\text{M}^+$
227	9.30	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{H}$
184	17.95	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}$
183	90.59	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 2\text{H}$
181	40.88	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 4\text{H}$
153	11.32	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{P} - \text{H}$
152	30.07	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{P} - 2\text{H}$
108	13.14	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
107	24.56	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}]^+$
105	13.91	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
77	13.92	$\text{C}_6\text{H}_5^+$

IR-Spektroskopie

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1695
$\nu$ C-O	1300

## 4-Diphenylphosphinobenzoessäure (15)



$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{P} = -6.9$

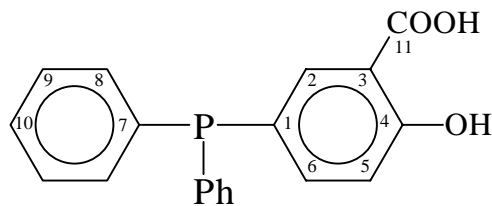
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
$\delta\text{H} = 11.3$ (COOH)
$\delta\text{H} = 8.1 - 7.3$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	142.9	14.2	C6	133.5	20.2
C2	132.9	18.7	C7	128.9	7.1
C3	139.3	6.1	C8	129.3	
C4	121.0		C9	167.0	
C5	135.8	10.1			

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1300

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
306	100.00	$\text{M}^+$
227	9.42	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{H}$
184	15.97	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}$
183	80.69	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 2\text{H}$
181	39.22	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 4\text{H}$
153	18.49	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{P} - \text{H}$
152	33.42	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{P} - 2\text{H}$
108	29.90	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
105	10.28	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
77	12.64	$\text{C}_6\text{H}_5^+$

## 5-Diphenylphosphinosalicylsäure (16)

 $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -6.6$  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 10.6$  (COOH) $\delta\text{H} = 8.1 - 7.0$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	126.6	10.1	C7	137.5	11.1
C2	136.6	24.3	C8	133.6	19.2
C3	118.6	6.1	C9	129.3	6.1
C4	162.6		C10	129.5	
C5	114.4	9.1	C11	172.0	
C6	141.0	19.2			

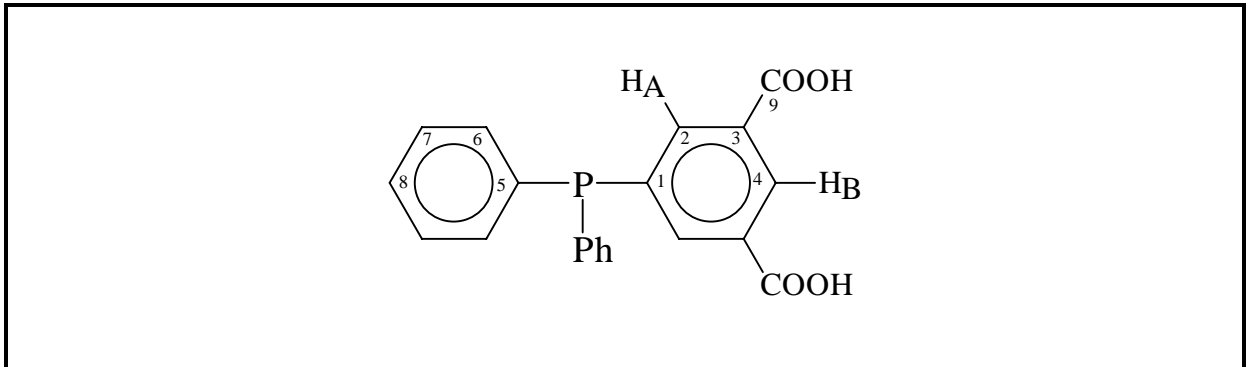
Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
322	100.00	$\text{M}^+$
304	95.00	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
275	14.85	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - 3\text{H}$
257	4.17	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - 3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$
215	9.50	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - 2\text{H}$
199	7.53	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 2\text{H}$
183	16.40	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
152	37.85	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{O}$
108	10.33	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
105	5.57	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
77	8.82	$\text{C}_6\text{H}_5^+$

IR-Spektroskopie

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1305

## 5-Diphenylphosphinoisophthalsäure (17)



$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{P} = -5.3$

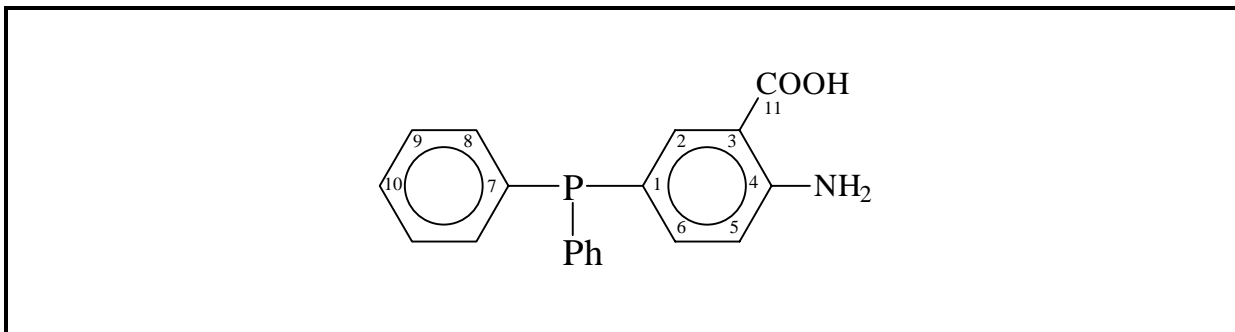
$^1\text{H-NMR}$ ( $d_6$ -DMSO)
$\nu\text{H}_A = 8.15$ ; $\nu\text{H}_B = 8.64$ ;
$^3\text{J}_{\text{PH(A)}} = 6.96$ ; $^3\text{J}_{\text{H(A)H(B)}} = 6.96$
$\delta\text{H} = 7.6 - 7.2$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)					
	$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$
C1	139.7	15.2	C7	129.6	7.1
C2	137.9	19.2	C8	130.0	
C3	132.3	6.1	C9	166.9	
C4	131.0				
C5	136.1	11.1			
C6	134.1	20.2			

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
350	92.89	$\text{M}^+$
225	26.30	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 4\text{H}$
183	100.00	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - 2\text{H}$
152	30.66	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - 2\text{H} - \text{P}$
108	70.62	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
77	26.53	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
51	15.13	$\text{C}_4\text{H}_3^+$
47	35.83	$\text{PO}^+$

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1300



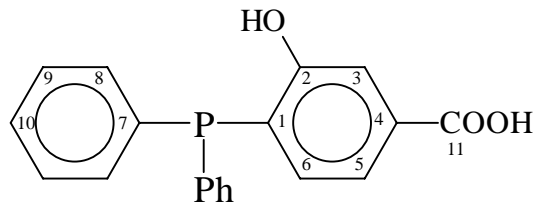
5-Diphenylphosphinoanthranilsäure (**18**)

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{P} = -6.4$

$^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{H} = 8.0\text{-}6.7(\text{m, CH arom.})$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	120.0	6.1	C7	138.6	11.1
C2	138.8	27.3	C8	133.3	19.2
C3	110.6	10.1	C9	129.1	7.1
C4	153.0		C10	129.2	
C5	117.8	7.1	C11	169.8	
C6	139.3	17.2			

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
321	100.00	$\text{M}^+$
303	6.12	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
274	5.93	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - 3\text{H}$
244	14.54	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$
226	20.17	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$
213	16.62	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - 3\text{H}$
196	60.70	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 4\text{H}$
183	23.91	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H} - \text{NH}_2$
167	11.61	$\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5$
108	12.34	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
77	8.82	$\text{C}_6\text{H}_5^+$

4-Diphenylphosphino-3-hydroxybenzoesäure (**19**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

$$\delta P = -14.9$$

 $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

$$\delta H = 10.2 \text{ (COOH)}$$

$$\delta H = 7.6 - 7.2 \text{ (m, CH arom.)}$$

$$\delta H = 4.0 \text{ (OH)}$$

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

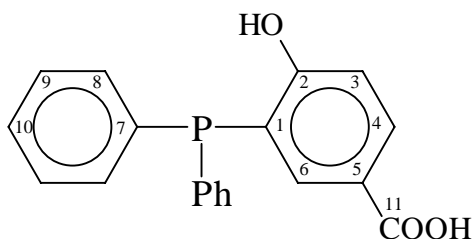
	$\delta C$	$J_{PC}$		$\delta C$	$J_{PC}$
C1	129.5	15.1	C7	136.5	11.1
C2	159.6	15.2	C8	134.1	20.2
C3	115.6	6.1	C9	129.2	7.1
C4	133.2		C10	129.5	
C5	120.8		C11	167.8	
C6	133.3				

## Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
322	100.00	$M^+$
305	5.09	$M^+ - \text{OH}$
277	5.56	$M^+ - \text{COOH}$
243	25.61	$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{H}$
199	17.89	$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 2\text{H}$
183	35.00	$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
152	16.82	$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{P}$
108	19.43	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$
77	17.87	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
47	31.16	$\text{PO}^+$

## IR-Spektroskopie

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1695
$\nu$ C-O	1300

3-Diphenylphosphino-4-hydroxybenzoesäure (**20**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

$$\delta\text{P} = -15.5$$

 $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

$$\delta\text{H} = 12.4 \text{ (COOH)}$$

$$\delta\text{H} = 10.6 \text{ (OH)}$$

$$\delta\text{H} = 7.6 - 7.2 \text{ (m, CH arom.)}$$

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

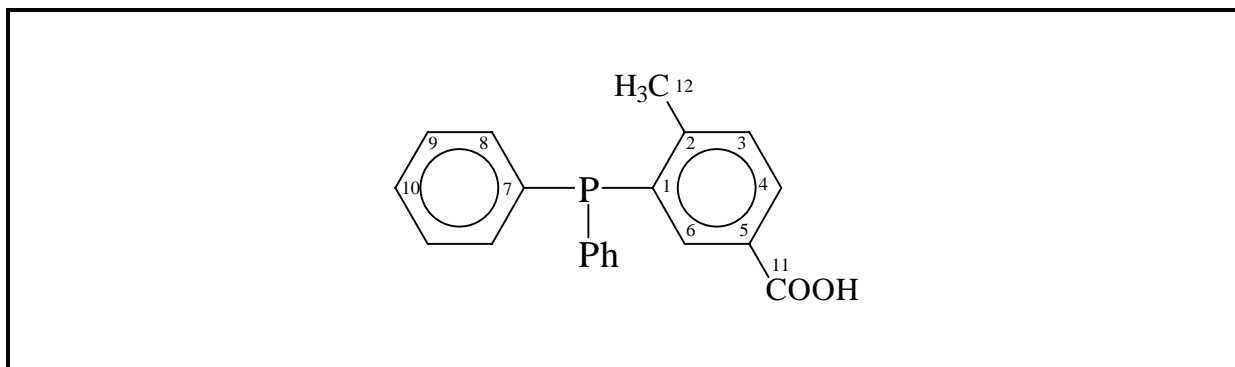
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	123.2	14.2	C7	136.1	12.1
C2	163.2	16.2	C8	133.4	20.2
C3	114.6		C9	128.6	7.1
C4	132.2		C10	128.8	
C5	121.9		C11	166.9	
C6	135.0				

## Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
322	100.00	$\text{M}^+$
305	4.91	$\text{M}^+ - \text{OH}$
277	10.42	$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$
243	25.29	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{H}$
227	9.13	<b>M7</b> —COOH
199	36.09	<b>M7</b> —OH
183	36.57	<b>M7</b>
152	21.62	<b>M8</b>
107	22.37	<b>M3</b>
45	63.11	$\text{COOH}^+$

## IR-Spektroskopie

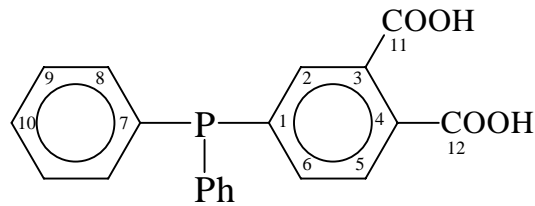
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1300

3-Diphenylphosphino-4-methylbenzoessäure (**21**) $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{P} = -11.1$  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{H} = 11.6$  (COOH) $\delta\text{H} = 8.0 - 7.1$  (m, CH arom.) $\delta\text{H} = 2.3$  ( $\text{CH}_3$ ) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ )

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	136.4	14.1	C7	135.0	10.2
C2	146.6	25.3	C8	133.6	19.9
C3	129.8		C9	129.0	7.1
C4	133.0		C10	129.3	
C5	128.7		C11	167.0	
C6	130.5	4.1	C12	20.9	20.4

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
320	100.00	$\text{M}^+$
305	6.12	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$
261	6.02	<b>M4</b>
197	22.68	<b>M7</b> — $\text{CH}_3$
183	29.43	<b>M7</b>
166	19.22	<b>M8</b> — $\text{CH}_3$
152	15.16	<b>M8</b>
108	20.11	<b>M3</b>
107	22.20	<b>M2</b>
45	18.65	$\text{COOH}^+$

4-Diphenylphosphinophthalsäure (**22**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -5.2$  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 13.1$  (COOH) $\delta\text{H} = 7.7$ - $7.1$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	140.9	15.2	C7	135.5	11.1
C2	132.4	20.2	C8	133.5	20.2
C3	132.9	6.1	C9	129.0	7.1
C4	133.1		C10	129.5	
C5	128.6	6.1	C11	169.0	
C6	135.1	19.2	C12	168.9	

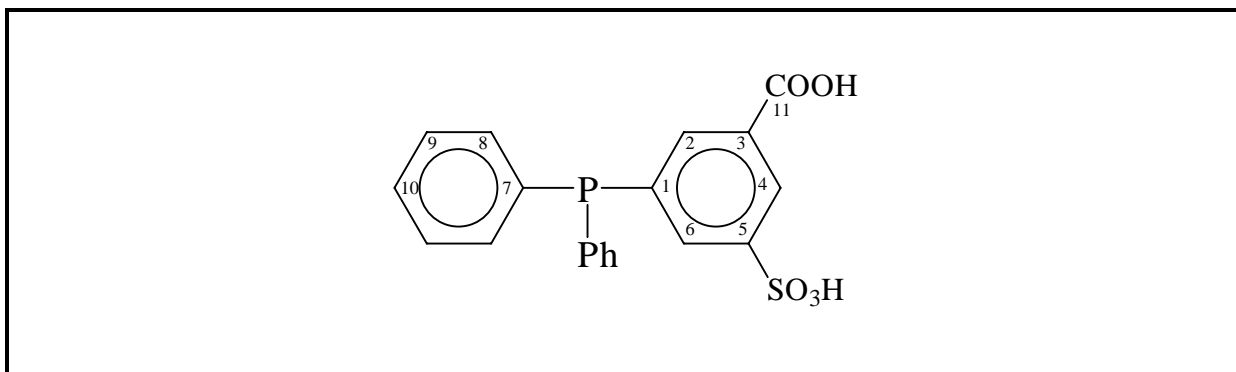
Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
350	7.19	$\text{M}^+$
332	100.00	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
260	30.08	<b>M4</b> -H
183	92.59	<b>M7</b>
154	15.84	<b>M9</b>
152	15.69	<b>M8</b>
108	23.37	<b>M2</b>
107	33.51	<b>M3</b>
77	24.12	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
75	28.25	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^+$
51	9.96	$\text{C}_4\text{H}_3^+$

IR-Spektroskopie

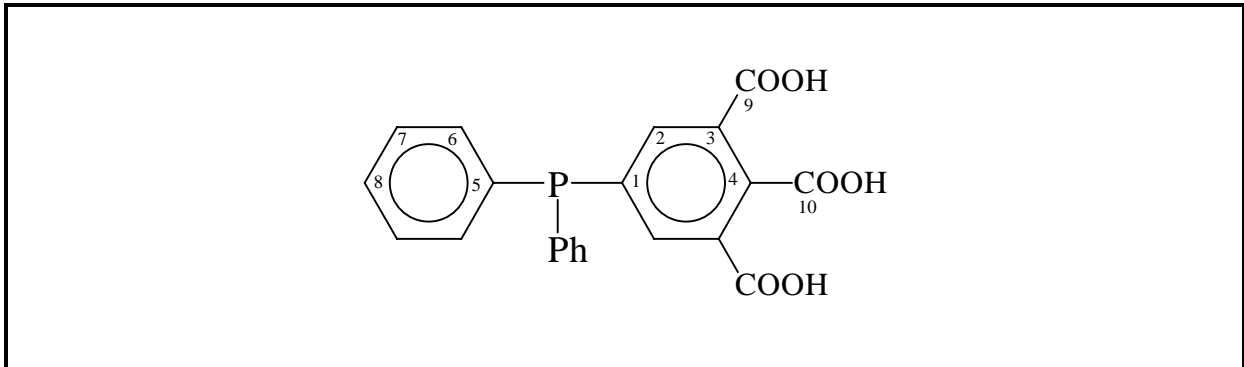
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1695
$\nu$ C-O	1300

## 5-Diphenylphosphino-3-sulfobenzoessäure (23)

 $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -4.8$  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 7.7\text{-}7.1$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO)

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	137.7	15.2	C7	135.8	11.2
C2	134.0	22.2	C8	133.4	20.2
C3	131.0	6.1	C9	129.0	7.1
C4	127.2		C10	129.4	
C5	148.7	6.1	C11	166.6	
C6	133.6	20.2			

## 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure (24)

 $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -5.6$  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{H} = 13.3$  (COOH) $\delta\text{H} = 7.9$ - $7.2$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

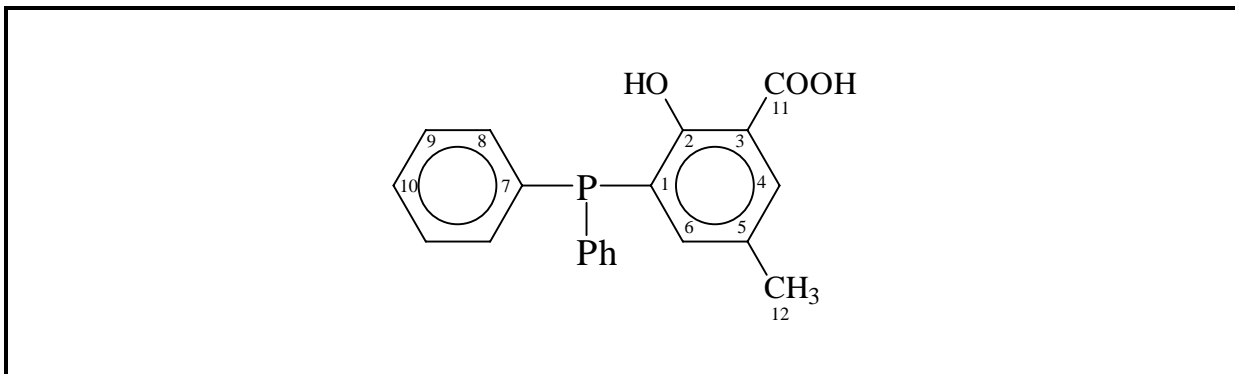
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	139.1	16.2	C7	129.1	7.1
C2	136.7	19.2	C8	129.6	
C3	130.2	5.1	C9	168.6	1.1
C4	136.6		C10	166.7	
C5	135.1	11.1			
C6	133.5	20.2			

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
376	100.00	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
331	13.61	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2\text{H}$
275	11.23	$\text{M}^+ - 2\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{H}$
260	21.09	<b>M1</b> -H
227	15.25	<b>M7</b> —COOH
185	32.50	<b>M5</b>
183	92.48	<b>M7</b>
147	18.33	$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3^+$
119	22.97	$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2^+$
91	18.33	$\text{C}_7\text{H}_7^+$
77	14.36	$\text{C}_6\text{H}_5^+$

IR-Spektroskopie

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1695
$\nu$ C-O	1300

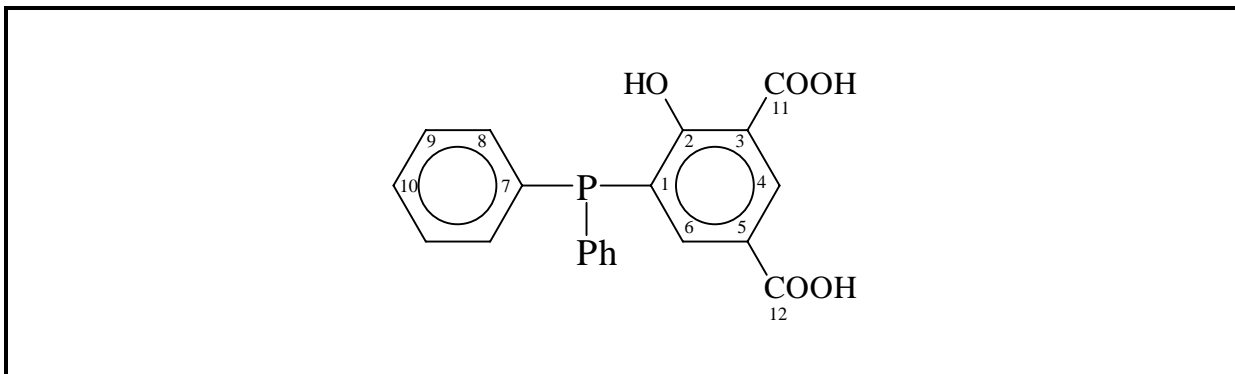
3-Diphenylphosphino-5-methylsalicylsäure (**25**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -15.6$  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{H} = 10.2$  (COOH) $\delta\text{H} = 7.9 - 6.8$  (m, CH arom.) $\delta\text{H} = 2.2$  (CH<sub>3</sub>) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	126.0	15.2	C7	136.6	9.1
C2	161.5	16.2	C8	133.8	20.2
C3	110.5	2.8	C9	128.5	7.1
C4	131.5		C10	128.9	
C5	n. beobachtet		C11	174.9	1.5
C6	141.6		C12	20.4	

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
336	75.72	$\text{M}^+$
290	100.00	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{H}_2$
257	2.80	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}_2$
228	12.65	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3 - \text{O}$
213	16.13	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{H}_2$
197	5.40	<b>M7</b> —CH <sub>3</sub>
183	38.54	<b>M7</b>
108	11.46	<b>M2</b>
107	11.57	<b>M3</b>
77	38.19	$\text{C}_6\text{H}_5^+$



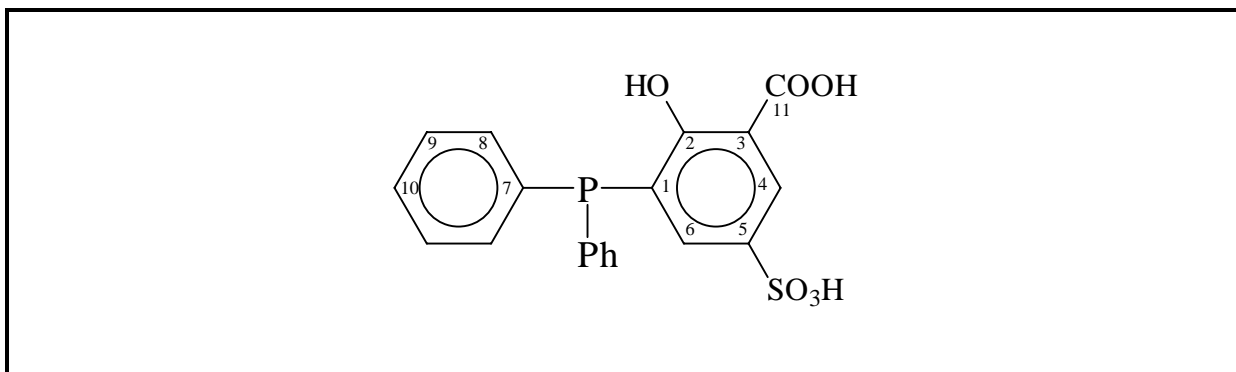
5-Diphenylphosphino-4-hydroxyisophthalsäure (**26**) $^{31}\text{P-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{P} = -15.8$  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{H} = 8.5\text{-}7.1$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ )

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	126.4	7.2	C7	135.7	11.1
C2	166.5	16.7	C8	134.0	20.2
C3	112.6		C9	129.1	7.1
C4	133.6		C10	129.4	
C5	122.5		C11	166.6	
C6	140.1		C12	172.4	

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
366	86.20	$\text{M}^+$
348	3.08	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
320	100.00	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
243	8.47	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H} - \text{CO}_2\text{H}$
228	10.64	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} - \text{CO}_2$
183	24.93	<b>M7</b>
152	7.28	<b>M8</b>
108	9.06	<b>M2</b>
107	14.84	<b>M3</b>
77	23.50	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
47	11.06	$\text{PO}^+$

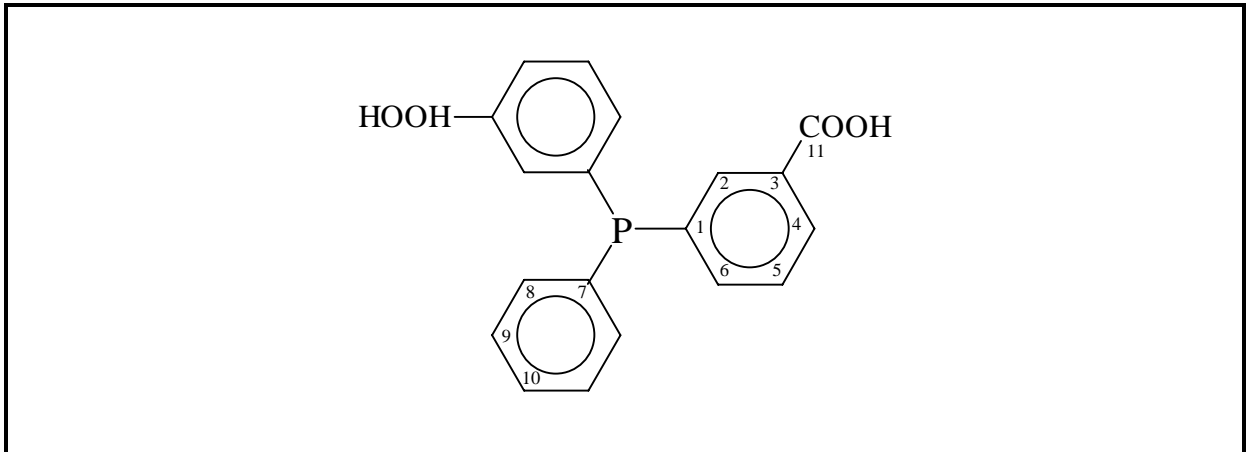
## 3-Diphenylphosphino-5-sulfosalicylsäure (27)



$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )
$\delta\text{P} = -12.3$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )
$\delta\text{H} = 8.0\text{-}7.0$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	125.2	14.2	C7	134.0	6.1
C2	163.6	15.2	C8	133.3	20.2
C3	111.5	3.0	C9	128.5	7.1
C4	128.8	3.0	C10	129.2	
C5	135.7		C11	171.3	
C6	135.8				

Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan (**28**)

$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{P} = -1.4$

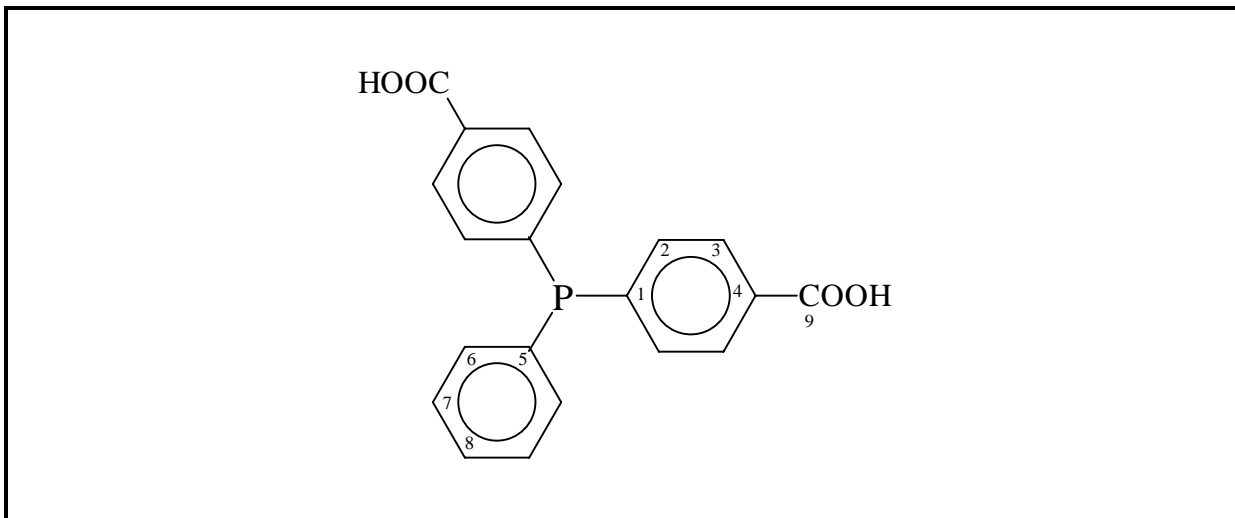
$^1\text{H-NMR}$ ( $d_6$ -DMSO)
$\delta\text{H} = 7.8\text{-}6.7$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	136.0	20.4	C7	140.4	12.2
C2	143.0	26.5	C8	135.1	21.4
C3	131.7	3.1	C9	129.4	8.1
C4	129.0		C10	129.5	
C5	132.8		C11	169.7	
C6	135.5				

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1680
$\nu$ C-O	1300

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
350	31.81	$\text{M}^+$
332	71.12	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
321	23.04	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$
303	100.00	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - 3\text{H}$
273	9.08	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$
255	14.45	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$
183	26.18	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - 2\text{H}$
152	41.11	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - \text{P} - 2\text{H}$
105	45.24	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
77	48.86	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
51	11.79	$\text{C}_4\text{H}_3^+$
47	40.36	$\text{PO}^+$

## Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan (29)

 $^{31}\text{P-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{P} = -1.5$  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{H} = 7.6\text{-}6.7$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ )

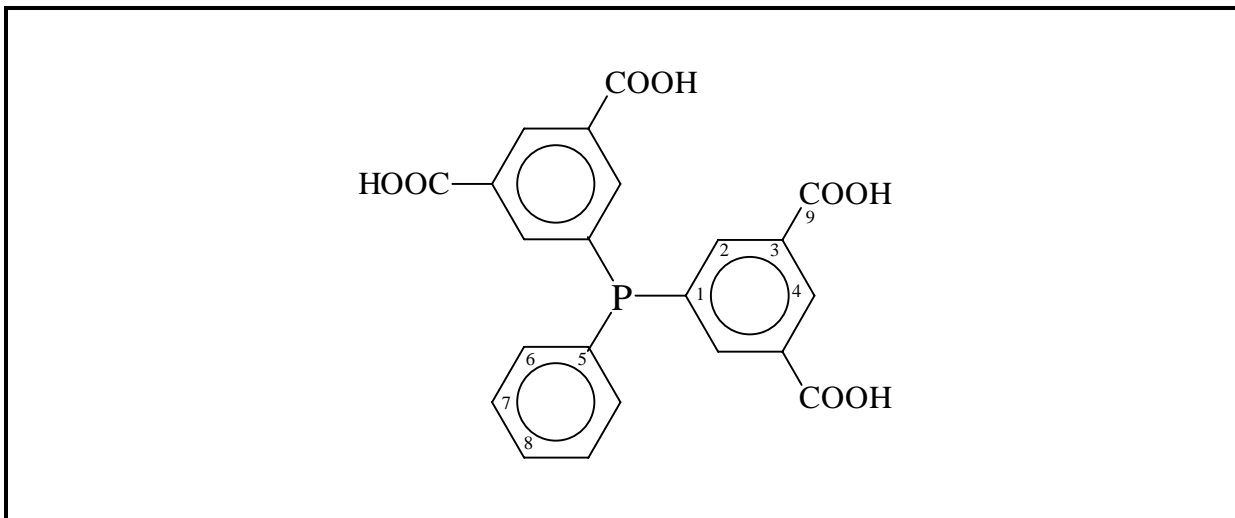
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	142.1	14.2	C7	129.1	7.1
C2	133.3	19.2	C8	129.5	
C3	129.5	7.1	C9	166.9	
C4	131.4				
C5	135.1	10.1			
C6	133.9	20.2			

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
350	34.12	$\text{M}^+$
332	67.04	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
321	16.90	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$
303	100.00	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - 3\text{H}$
273	5.06	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$
255	16.04	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$
183	34.35	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - 2\text{H}$
152	42.28	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - \text{P} - 2\text{H}$
105	39.48	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
77	47.01	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
51	6.88	$\text{C}_4\text{H}_3^+$
47	38.75	$\text{PO}^+$

IR-Spektroskopie

$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1295

Phenylbis(3,5-dicarboxyphenyl)phosphan (**30**)

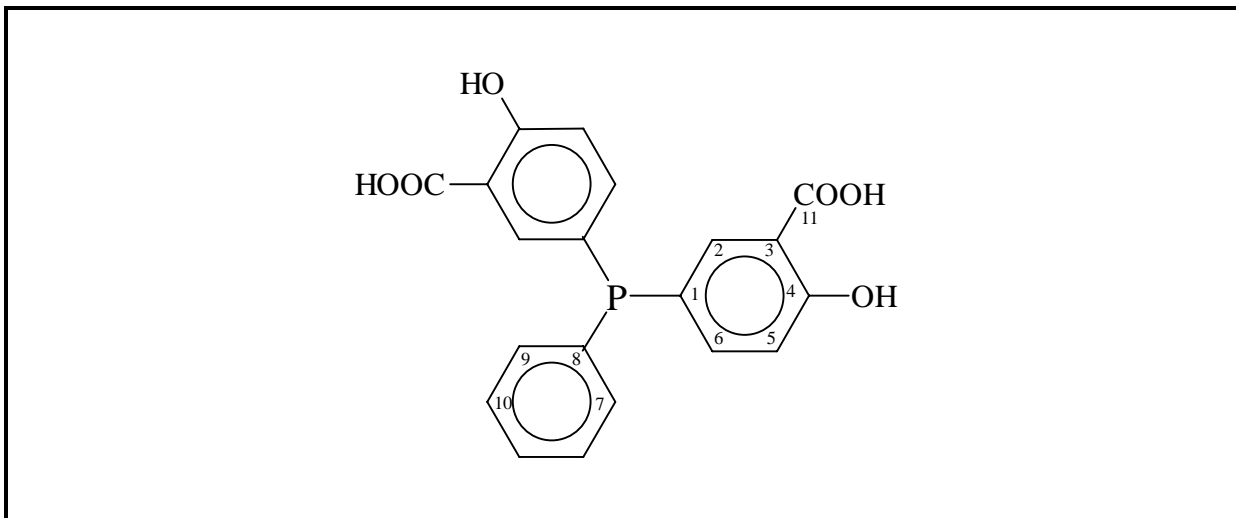
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{P} = -5.8$

$^1\text{H-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{H} = 8.5\text{-}7.1$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	139.2	14.2	C7	130.7	7.1
C2	138.9	20.4	C8	131.5	
C3	133.1	7.1	C9	166.8	
C4	132.1				
C5	135.5	10.2			
C6	134.9	20.4			

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
438	100.00	$\text{M}^+$
313	5.01	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - 4\text{H}$
255	5.46	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
225	43.88	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 3\text{CO}_2 - 4\text{H}$
197	12.32	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 3\text{CO}_2 - 4\text{H} - \text{CO}$
183	13.13	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}]^+$
180	12.01	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$
152	8.22	$[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$
108	9.06	$\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$
44	9.33	$\text{CO}_2^+$

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1690
$\nu$ C-O	1295

Phenylbis(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)phosphan (**31**)

$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{P} = -3.2$

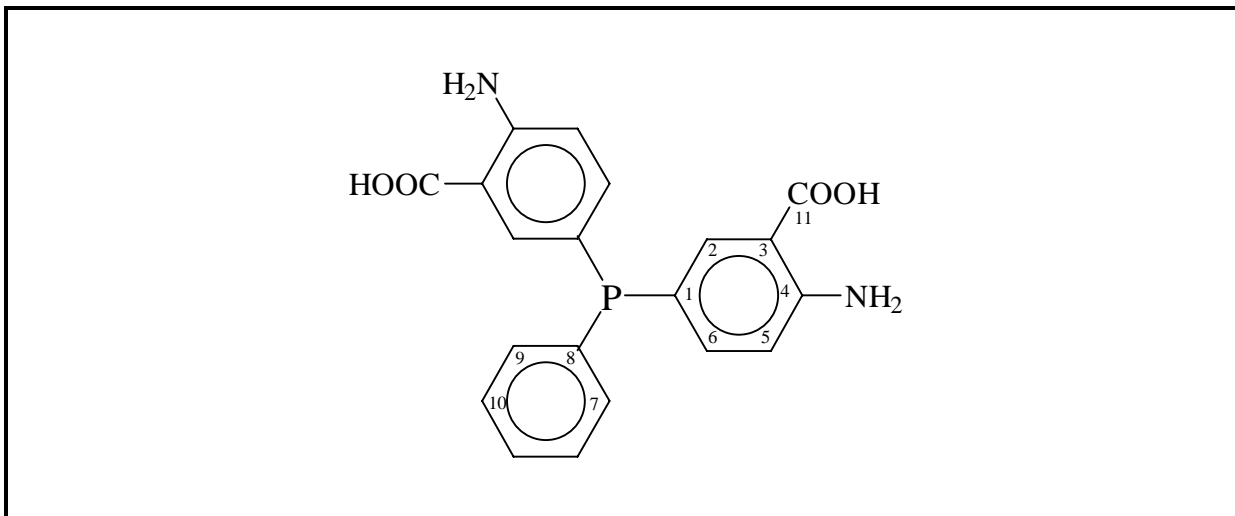
$^1\text{H-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{H} = 7.9\text{-}6.9$ (m, CH arom.)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	126.3	10.1	C7	137.2	11.1
C2	135.8	23.3	C8	132.7	19.2
C3	113.7	8.1	C9	128.8	5.1
C4	159.4		C10	128.8	
C5	118.2	6.1	C11	171.1	
C6	140.2	19.2			

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1680
$\nu$ C-O	1300

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
382	73.47	$\text{M}^+$
364	29.64	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$
346	41.08	$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$
320	7.61	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
293	8.20	$\text{M}^+ - \text{COOH} - \text{CO}_2$
262	15.21	<b>M1</b>
233	26.09	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{CO}$
215	14.37	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{COOH}$
199	45.24	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
152	13.50	<b>M8</b>
108	64.21	<b>M2</b>
92	100.00	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3^+$

## Phenylbis(3-carboxy-4-aminophenyl)phosphan (32)

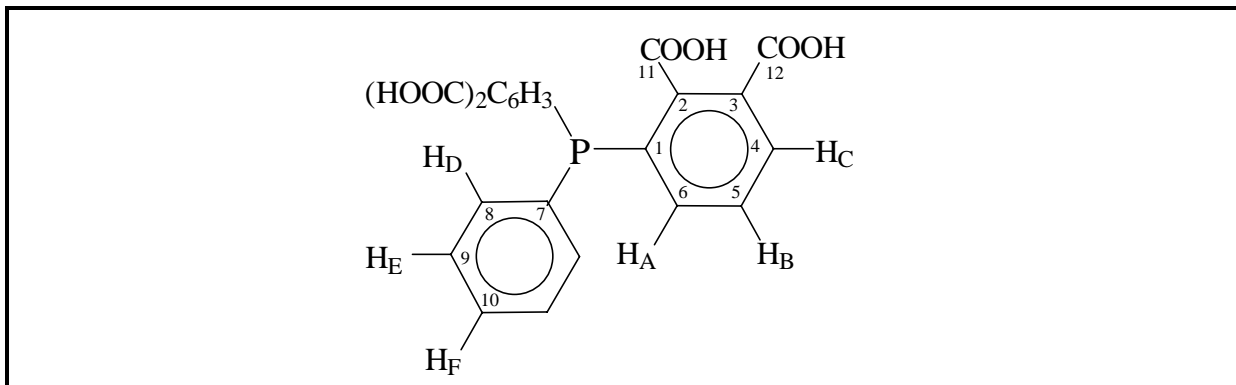


$^{31}\text{P-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{P} = -7.9$

$^1\text{H-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )
$\delta\text{H} = 8.1\text{-}6.6(\text{m, CH arom.})$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $d_6\text{-DMSO}$ )					
	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	121.3	6.6	C7	139.7	11.1
C2	138.1	25.7	C8	132.8	18.1
C3	110.6	8.8	C9	129.0	5.9
C4	152.6		C10	129.2	
C5	117.7	6.9	C11	169.7	
C6	139.0	18.1			

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
380	21.33	$\text{M}^+$
336	14.23	$\text{M}^+ - \text{CO}_2$
261	9.06	$\text{M}^+ - 2\text{CO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$
196	4.46	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2\text{CO}_2\text{H} - \text{NH}_3$
167	13.12	$[\text{PC}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}_2]^+$
137	69.72	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NH}_3)]^+$
119	100.00	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)]^+$
93	79.22	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)]^+$
66	50.05	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}]^+$
44	94.68	$[\text{CO}_2]^+$

Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan (**33**)

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF)
$\delta\text{P} = -5.4$

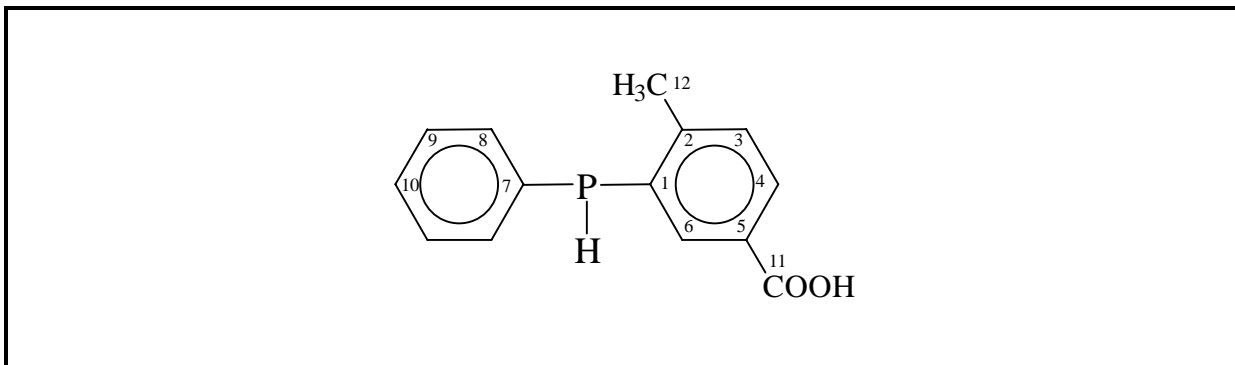
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )
$\delta\text{H} = 7.51$ ( $\text{H}_\text{C}$ ), 7.39-7.24 (m, $\text{H}_\text{D}$ - $\text{H}_\text{F}$ ), 7.12 ( $\text{H}_\text{B}$ ), 6.87 ( $\text{H}_\text{A}$ ); $^3\text{JPH}_\text{A} = 3.6$ , $^3\text{JH}_\text{A}\text{H}_\text{B} = 7.7$ , $^3\text{JH}_\text{B}\text{H}_\text{C} = 7.7$ , $^4\text{JH}_\text{A}\text{H}_\text{C} = 1.1$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )					
	$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$
C1	133.0	14.3	C7	138.7	8.1
C2	146.5	34.4	C8	134.5	19.7
C3	136.3	7.1	C9	129.4	6.7
C4	129.9		C10	129.6	
C5	128.0	5.0	C11	177.5	3.7
C6	136.2	7.4	C12	176.0	

IR-Spektroskopie	
$\nu$ O-H	3000
$\nu$ C=O	1715
$\nu$ C-O	1280

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
402	8.21	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$
374	100.00	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}$
346	12.04	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{CO}$
273	12.63	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_3)$
255	11.92	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_3)$
227	23.85	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3 - \text{CO}$
199	100.00	$\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3 - 2\text{CO}$
152	12.74	<b>M8</b>
77	9.79	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
51	7.92	$\text{C}_4\text{H}_3^+$



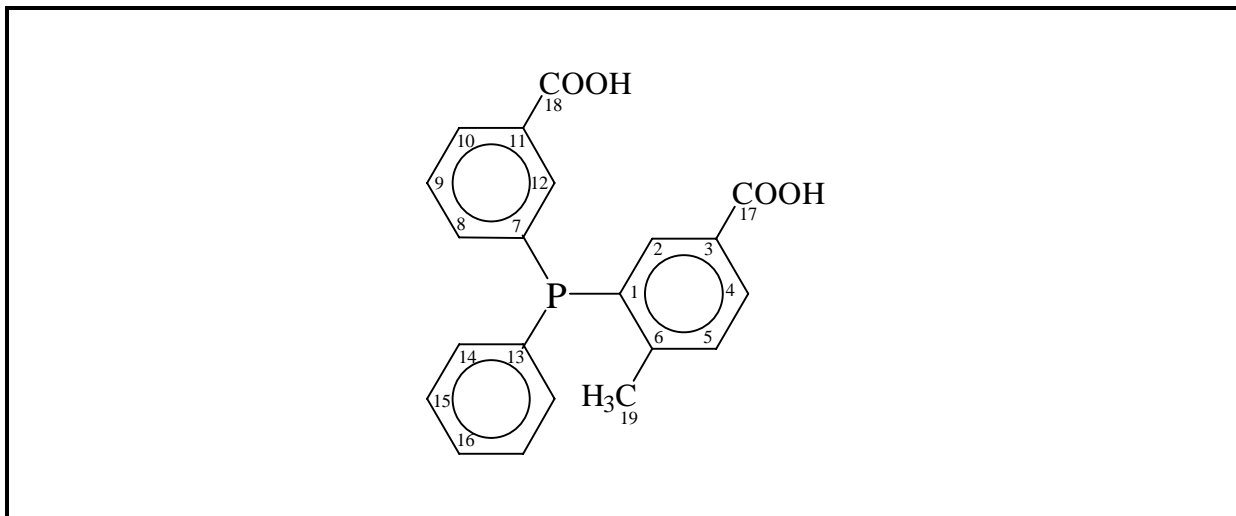
3-Phenylphosphino-4-methylbenzoessäure (**34**)

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta\text{P} = -46.5$ (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 223.0$ )

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta\text{H} = 8.0 - 7.1$ (m, CH arom.)
$\delta\text{H} = 5.3$ (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 223.0$ , PH)
$\delta\text{H} = 2.5$ ( $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )					
	$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$
C1	136.4	8.1	C7	135.1	12.1
C2	147.9	17.1	C8	134.3	17.2
C3	130.3	3.0	C9	128.6	7.1
C4	130.6		C10	128.9	
C5	127.2	3.0	C11	172.0	
C6	132.5	10.1	C12	21.8	14.2

Massenspektrometrie		
m/e	rel. Int.	Fragment
244	55.23	$\text{M}^+$
227	5.39	$\text{M}^+ - \text{OH}$
199	5.92	$\text{M}^+ - \text{COOH}$
197	16.27	$\text{M}^+ - \text{COOH} - 2\text{H}$
183	14.25	<b>M7</b>
166	27.60	<b>M8</b> — $\text{CH}_3$
152	5.71	<b>M8</b>
119	100.00	$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2^+$
108	31.17	<b>M2</b>
45	86.25	$\text{COOH}^+$

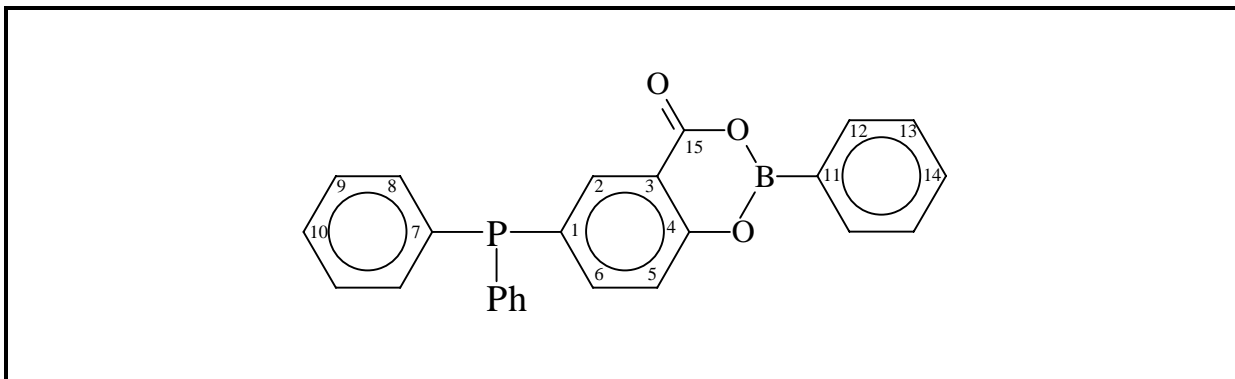
Phenyl(3-carboxyphenyl)(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan (**35**) $^{31}\text{P}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{P} = -12.9$  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO) $\delta\text{H} = 7.3 - 6.3$  (m, CH arom.) $\delta\text{H} = 1.5$  ( $\text{CH}_3$ ) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO)

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1*	135.8	13.1	C11*	128.2	
C2	147.1	25.3	C12	137.4	16.2
C3*	128.3		C13	134.4	9.1
C4	133.5		C14	133.5	20.2
C5	128.1		C15	129.8	8.1
C6	128.8		C16	129.8	
C7*	136.1	11.2	C17*	166.3	
C8	134.7	24.3	C18*	166.2	
C9	130.8	8.1	C19	20.6	20.2
C10*	128.3		*: Zuordnung unsicher		

Massenspektrometrie

m/e	rel. Int.	Fragment
364	100.00	$\text{M}^+$
347	2.46	$\text{M}^+ - \text{OH}$
319	9.54	$\text{M}^+ - \text{COOH}$
306	2.20	$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{CH}_2$
288	5.26	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$
271	2.94	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_4$
241	5.61	<b>M7</b> ( $-\text{CH}_3$ ) ( $-\text{COOH}$ )
197	15.08	<b>M7</b> $-\text{CH}_3$
183	22.65	<b>M7</b>
152	8.86	<b>M8</b>
108	9.08	<b>M3</b>
107	18.04	<b>M2</b>
77	17.87	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
45	31.16	$\text{COOH}^+$

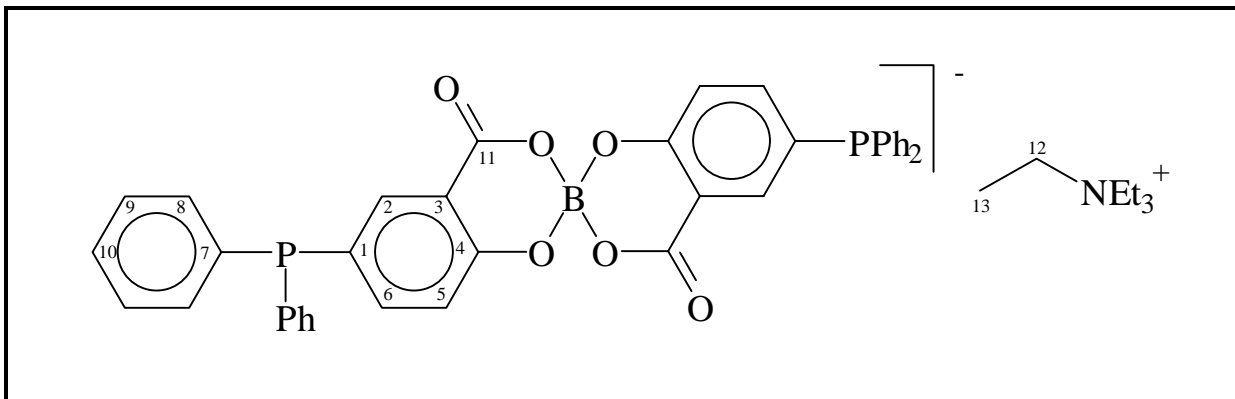
## 2-Phenyl-6-diphenylphosphino-benzo[e]-1,3,2-dioxaborin-4-on (36)

 $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) $\delta\text{P} = -6.4$  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $\delta\text{H} = 7.2\text{-}6.0$  (m, CH arom.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ )

	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	118.2	10.1	C9	119.9	7.1
C2	128.1	26.3	C10	120.1	
C3	104.6	9.1	C11		
C4	154.3		C12		
C5	109.2	7.1	C13		
C6	132.2	18.2	C14		
C7	128.9	10.1	C15	163.4	
C8	124.7	20.2			

Massenspektrometrie

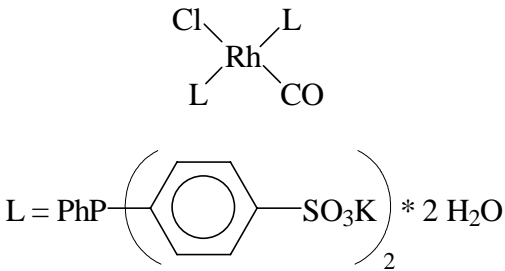
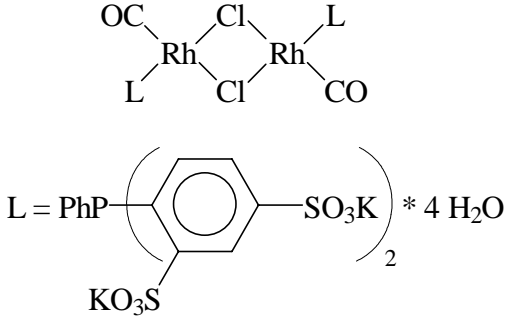
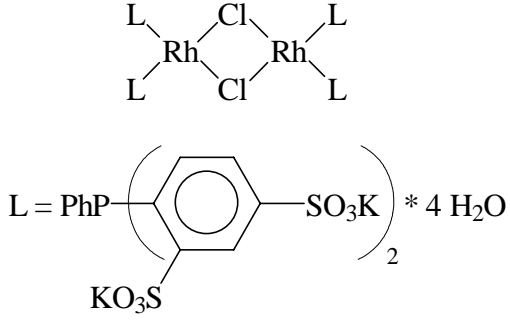
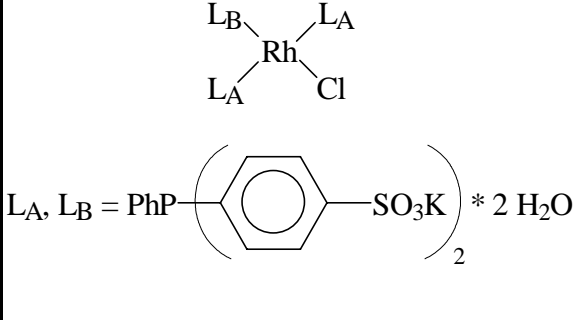
m/e	rel. Int.	Fragment
408	100.00	$\text{M}^+$ ( $^{11}\text{B}$ )
407	33.61	$\text{M}^+$ ( $^{10}\text{B}$ )
303	4.32	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{BO-H}$
254	8.60	$\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5$
227	5.97	$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{BO-C}_6\text{H}_5$
183	23.33	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}]^+$
170	13.92	$[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{P}]^+$
152	8.72	$[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$
108	29.07	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$

Tetraethylammonium-5,5'-bis(diphenylphosphino)-bordisalicylat (**37**) $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta\text{P} = -6.5$  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta\text{H} = 8.2\text{-}6.8$  (CH arom.) $\delta\text{H} = 3.2$  (q,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $\text{CH}_2$ ) $\delta\text{H} = 1.1$  (t,  $\text{CH}_3$ ) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

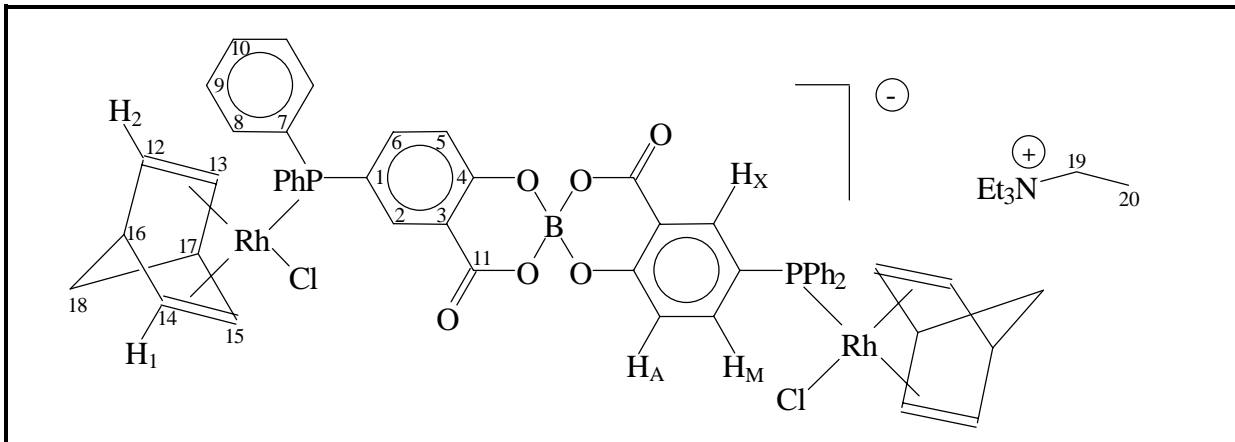
	$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$		$\delta\text{C}$	$\text{J}_{\text{PC}}$
C1	125.5	9.1	C7 <sup>*a)</sup>	137.6	12.1
C2	135.0	22.2	C8 <sup>*b)</sup>	133.2	192
C3	118.9	8.1	C9 <sup>*c)</sup>	128.4	7.1
C4	159.8		C10 <sup>*d)</sup>	128.5	
C5	115.5	8.1	C11	163.0	
C6	139.8	21.2	C12	52.2	
			C13	7.1	

\* : zwei Signale aufgrund diastereotoper Kohlenstoffatome;

a) :  $\Delta\delta\text{C} = 1.52$ , b) :  $\Delta\delta\text{C} = 3.29$ , c) :  $\Delta\delta\text{C} = 1.01$ , d) :  $\Delta\delta\text{C} = 2.53$  Hz

<i>trans</i> -Bis(phenylbis(4-kaliumsulfonato-phenyl)-phosphino)rhodiumcarbonylchlorid-Tetrahydrat <b>40</b>	<i>trans</i> -Bis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)dirhodiumdicarbonyldichlorid-Octahydrat <b>41</b>
	
<p><b><sup>31</sup>P-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta P = 31.6</math> ppm (d, <math>^1J_{PRh} = 126</math> Hz)</p>	<p><b><sup>31</sup>P-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta P = 40.9</math> ppm (d, <math>^1J_{PRh} = 181.9</math> Hz)</p>
<p><b><sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta H = 8.1</math>-6.8 ppm (m, CH arom.)</p>	<p><b><sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta H = 8.7</math>-7.2 ppm (m, CH arom.)</p>
<p><b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta C = 187.0</math> (dt, <math>^1J_{C-Rh} = 74</math>, <math>^2J_{P-C} = 16</math>),  145.6, 135.6, 134.8, 133.8, 131.6, 129.3,  126.6, 126.1</p>	<p><b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta C = 146.5</math>, 146.3, 136.3, 135.2(d, 4.5),  133.9(d, 50.1), 132.6(d, 1.2), 130.5(d,  55.8), 129.9(d, 11.3), 128.3(d, 8.0), 126.6</p>
<p><b>IR (KBr) : <math>\nu_{CO} = 1980</math> cm<sup>-1</sup></b></p>	<p><b>IR (KBr) : <math>\nu_{CO} = 1980</math> cm<sup>-1</sup></b></p>
Tetrakis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)phosphino)-dirhodiumdichlorid-Hexadecahydrat <b>42</b>	Tris(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)-phosphino)rhodiumchlorid-Hexahydrat <b>43</b>
	
<p><b><sup>31</sup>P-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta P = 47.6</math> ppm (d, <math>^1J_{PRh} = 216</math> Hz)</p>	<p><b><sup>31</sup>P-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta P_A = 52.4</math>, <math>\delta P_B = 36.0</math> ppm; <math>^2J_{AB} = 40.2</math>,  <math>^1J_{ARh} = 196.1</math>, <math>^1J_{BRh} = 144.3</math> Hz</p>
<p><b><sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta H = 9.6 - 6.9</math> ppm (m, CH arom.)</p>	<p><b><sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta H = 8.3 - 6.9</math> ppm (m, CH arom.)</p>
<p><b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta C = 147.5</math>, 146.1, 144.5, 143.4, 140.8,  136.8, 134.9, 134.3, 133.2, 132.4, 131.2,  129.1, 128.5, 128.3, 126.9, 125.5, 124.2</p>	<p><b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O)</b>  <math>\delta C = 144.5</math>, 144.1, 139.9, 139.5, 137.6,  136.1, 135.4, 134.0, 132.8, 132.1, 131.8,  129.9, 128.8, 125.5</p>

Tetraethylammonium-5,5'-bis(diphenylphosphino)-bordisalicylato-dirhodiumdichlorobis(norbornadien) (**44**)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )					
Atom	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$	Atom	$\delta\text{C}$	$J_{\text{PC}}$
C1	120.4	45.5	C11	163.3	
C2	136.0	11.1	C12,	53.3, 51.3	
C3	118.6	11.1	C13		
C4	160.9		C14,	87.2, 84.7	
C5	115.4	11.1	C15		
C6	141.1	16.2	C16,	52.4, 50.4	
C7 <sup>*a)</sup>	131.5	43.5	C17		
C8 <sup>*b)</sup>	133.9	12.1	C18	63.5	
C9 <sup>*c)</sup>	128.1	10.1	C19	52.0	
C10 <sup>*d)</sup>	130.0	2.0	C20	7.1	

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta\text{P} = 32.0$ ppm (d, $^1J_{\text{PRh}} = 171.1$ Hz)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta\text{H}_\text{A} = 6.94$ , $\delta\text{H}_\text{M} = 7.89$ , $\delta\text{H}_\text{X} = 8.17$ ; $^3J_{\text{PHX}} = 10.2$ , $^3J_{\text{PHM}} = 10.3$ , $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{M}} = 8.6$ , $^4J_{\text{PH}_\text{A}} = 1.4$ , $^4J_{\text{H}_\text{M}\text{H}_\text{X}} = 2.2$ , $^5J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X}} \cong 0$ ; $\delta\text{H} = 7.6\text{--}7.2$ (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.12 ( $\text{H}_1$ ), 3.60 ( $\text{>CH}$ ), 2.88 ( $\text{H}_2$ ), 2.68 (q, N- $\text{CH}_2$ ), 1.23 ( $\text{CH}_2$ ), 0.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ , $\text{CH}_3$ );

\* : zwei Signale aufgrund diastereotoper Kohlenstoffatome;

a) :  $\Delta\delta\text{C} = 2.0$ , b) :  $\Delta\delta\text{C} = 12.1$ , c) :  $\Delta\delta\text{C} \cong 0$ , d) :  $\Delta\delta\text{C} = 3.8$  Hz

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Arbeitsmethoden und Meßgeräte

Die Darstellung und Handhabung der Phosphane sowie der Komplexverbindungen erfolgte in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem, über  $P_4O_{10}$  getrocknetem Stickstoff unter Anwendung der Schlenk-Technik.

Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden mit Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und Chloroform mit  $P_4O_{10}$  getrocknet. DMSO mit einem Wassergehalt  $<0.03\%$  wurde kommerziell bezogen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden im Vakuum von gelöstem Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten

Jeol QX 90 ( $^1H$ , 89.6 MHz;  $^{13}C$ , 22.5 MHz;  $^{31}P$ , 36.2 MHz)

Bruker AC 250 ( $^1H$ , 250.1 MHz;  $^{13}C$ , 62.9 MHz;  $^{31}P$ , 101.0 MHz)

Bruker ARX 400 ( $^1H$ , 400.1 MHz;  $^{13}C$ , 100.6 MHz;  $^{31}P$ , 161.6 MHz)

Als Referenzsubstanzen dienten  $H_3PO_4$  85% ( $^{31}P$ , extern) sowie TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ , intern).

Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen aus.

### 10.2 Kommerziell bezogene Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden von den Firmen Sigma Aldrich, Fluka, Lancaster und Strem Chemicals bezogen :

Dichlorphenylphosphan, Lithiumaluminiumhydrid, Phenyldichlorphosphan, 2-Hydroxy-5-methylbenzoesäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Jodbenzoesäuremethylester, 3-Jodbenzoesäure, 4-Jodbenzoesäure, 3-Brombenzoesäure, 1,8-Naphthalsäureanhydrid, 4-Amino-3-Hydroxybenzoesäure 97%ig, 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure 97%ig, 5-Jodsalicylsäure, 5-Jodanthranilsäure, 3-Jod-4-methylbenzoesäure, Borsäure, Phenylboronsäure, Tributylamin, Triethylamin, Palladium(II)-acetat, Silber(I)sulfat, Dipalladium-tris(dibenzylidenaceton)-Chloroformaddukt, Dipalladium-tetrakis(dibenzylidenaceton), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Tributylphosphan,

2-Fluorbenzoesäure, 3-Fluorphthalsäure, n-Butyllithium (1.6 M in Hexan), Kaliumdiphenylphosphid (0.5 M in THF);

N,N-Dimethylacetamid, Acetonitril, Ethanol, Methanol, Toluol, Xylol.

Folgende Verbindungen wurden als Schenkung der Bayer AG erhalten :

4-Aminophthalsäuredinitril, 3-Amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoessäure 74%ig, 5-Amino-3-sulfobenzoessäure 91%ig.

### **10.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen**

#### **10.3.1 Phenylphosphan <sup>125</sup>**

Phenylphosphan wurde durch Reduktion von Dichlorphenylphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether in 72% Ausbeute erhalten.

Sdp.: 47°C / 1 mbar.

#### **10.3.2 Diphenylphosphan <sup>126</sup>**

Diphenylphosphan wurde durch Reduktion von Chlordiphenylphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether in 78% Ausbeute erhalten.

Sdp.: 124°C / 1 mbar.

#### **10.3.3 4-Aminoisophthalsäure**

42.9 g (300 mmol) 4-Aminophthalsäuredinitril und 48.0 g (1.2 mol) NaOH wurden in 200 ml Wasser suspendiert. Diese Reaktionsmischung erhitzte man für 18 h auf 110°C. Dabei beobachtete man eine Gasentwicklung, während der Feststoff in Lösung ging. Man kühlte im Eisbad auf 0°C ab und neutralisierte durch vorsichtiges Zutropfen innerhalb von 1 h mit 200 ml halbkonz. Salzsäure. Der dabei anfallende Feststoff wurde abfiltriert und aus einer Wasser/Ethanol-Mischung (6:1) umkristallisiert.

Man erhielt 34.0 g (62%) eines farblosen Feststoffes.



## **10.4 Darstellung der substituierten Halogenaromaten**

### **10.4.1 Darstellung der Verbindungen 1, 2, 3 durch Direkthalogenierung**

#### **10.4.1.1 Darstellung von 2-Hydroxy-3-jod-5-methylbenzoesäure 1**

Eine Lösung von 40.0 g (263 mmol) 2-Hydroxy-5-methylbenzoesäure in 600 ml konz. Schwefelsäure wurde mit 41.2 g (132 mmol) Silber(I)sulfat versetzt. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren 66.7 g (263 mmol) frisch gemörsertes Jod in kleinen Portionen innerhalb von 60 min zu. Wenige Minuten nach Zugabe der ersten Portion Jod beobachtete man die Bildung eines gelben Niederschlages. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend weitere 60 min bei 60-70°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgetrennt, die Lösung auf 1500 g Eis gegossen und erneut filtriert. Den Niederschlag wusch man mit 2 l Wasser und trocknete ihn an der Luft. Zur weiteren Reinigung löste man den erhaltenen Feststoff in 2 l Dichlormethan, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat-Monohydrat, engte das Volumen durch Destillation auf 1.2 l ein, filtrierte die heiße Lösung und kühlte die Mutterlauge auf -40°C ab. Der dabei anfallende Niederschlag wurde im Vakuum (20°C, 0.1 mbar) getrocknet.

Ausbeute : 36.5 g (131 mmol, 50%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes.

EA(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>IO<sub>3</sub>):        33.83%C, 2.45%H

ber.:                    34.56%C, 2.54%H

#### **10.4.1.2 Darstellung von 4-Hydroxy-5-jodisophthalsäure 2**

24.2 g (133 mmol) 4-Hydroxyisophthalsäure wurden in einer Mischung von 300 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 15 ml Wasser gelöst. Die Reaktionslösung versetzte man mit 20.7 g (66.5 mmol) Silber(I)sulfat. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag.

Nach Zugabe von 33.76 g (133 mmol) gemörserten Iods wurde die Reaktionsmischung unter Rühren für 12 Stunden auf 60-70°C erhitzt, auf Raumtemperatur gekühlt und über eine Glasfritte filtriert. Der gelbe Rückstand wurde mit 400 ml Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und mit Aceton extrahiert. Nach Destillation des organischen Lösungsmittels verblieb ein Feststoff, der im Vakuum (30°C, 1 mbar) getrocknet wurde.

Ausbeute : 23.3 g (76 mmol, 57%) eines weißen Pulvers.

### 10.4.1.3 Darstellung von 5-Bromhemimellithsäure 3 <sup>127</sup>

Eine Lösung von 19.8 g (100 mmol) 1,8-Naphthalsäureanhydrid in 400 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte man mit 16.0 g (50 mmol) Silber(I)sulfat und 6.4 ml (125 mmol) Brom. Die Reaktionsmischung wurde sechs Stunden bei 60°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann über eine Glasfritte filtriert und die Mutterlauge auf 800g Eis gegossen. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der dreimal mit je 150 ml kaltem Wasser und einmal mit 100 ml kaltem Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Man erhielt 23.9 g eines weißen Feststoffes.

Diesen Feststoff gab man zu einer Lösung von 13.9 g (248 mmol) Kaliumhydroxyd in 400 ml Wasser und erhitzte unter Rühren auf 90°C. Eine heiße Lösung von 100.0 g (633 mmol) Kaliumpermanganat in 1.7 l Wasser wurde innerhalb von 3 Stunden zur Reaktionsmischung zugetropft. Man rührte noch 30 min bei 90°C und gab dann 10 ml siedendes Ethanol tropfenweise zu, wobei sich die violette Reaktionslösung entfärbte. Der bei der Reaktion angefallene Braunstein wurde über eine Nutsche abgetrennt und mit 600 ml heißem Wasser gewaschen. Man vereinte die wäßrigen Phasen, säuerte mit 24 ml konz. Schwefelsäure an, erhitzte auf 90°C und setzte weitere 11.2g (71 mmol) Kaliumpermanganat, gelöst in 240 ml Wasser, tropfenweise zu. Erneut wurde der Braunstein abfiltriert. Das Volumen der wäßrigen Phase reduzierte man durch Destillation auf 600 ml. Beim Abkühlen des Destillationsrückstandes kristallisierte ein farbloser Feststoff aus. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und in 300 ml 1N Salzsäure aufgenommen. Man extrahierte dreimal mit je 250 ml Diethylether, trocknete die vereinten Etherphasen mit Magnesiumsulfat und befreite sie im Vakuum (30°C, 1 mbar) vom Lösungsmittel. Die Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Wasser lieferte 6.1 g (21%, Lit.: 19%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

### **10.4.2 Darstellung der substituierten Iodbenzole 4 - 9 aus substituierten Anilinen über Aryldiazoniumsalze <sup>128</sup>**

Experimentelle Details sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

#### **Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Das in Tab. 3 angegebene Volumen an Wasser wurde mit der gleichen Menge an konz. Salzsäure und der doppelten Masse an Eis gemischt und unter starkem Rühren mit der aufgeführten Menge an substituiertem Anilin versetzt. Man kühlte die Reaktionsmischung im Eisbad auf 5°C und tropfte eine kalte, 14%ige wäßrige Lösung von Natriumnitrit so zu, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß 10°C nicht überstieg. Man rührte weitere 60 min bei 10°C und gab dann eine 45%ige wäßrige Kaliumjodid-Lösung portionsweise zu. Dabei beobachtete man eine Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch rührte man 1 h bei 20°C, erhitze es für 30 min auf 50-60°C und kühlte es im Eisbad auf 0°C. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Petrolether gewaschen, bis die organische Phase keine Blaufärbung mehr zeigte. Die weitere Aufarbeitung ist in Tab. 3 beschrieben.

### ***10.5 Darstellung der Phosphane 12, 14 - 32, 34 und 35 durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen von Diphenylphosphan mit substituierten Halogenaromaten***

#### **10.5.1 Darstellung der Diphenylphosphinobenzoesäuren 14 und 15 und des Diphenylphosphinobenzoesäureesters 12**

##### ***10.5.1.1 2-Diphenylphosphinobenzoesäuremethylester 12***

7.0 g (26.9 mmol) 2-Jodbenzoesäuremethylester löste man in 60 ml Acetonitril und versetzte die Reaktionslösung mit 3.9 ml (27 mmol) Triethylamin und 3.0 mg (13.5 µmol) Palladium(II)-Acetat. Nach Zugabe von 5.0 g (26.9 mmol) Diphenylphosphan färbte sich die Lösung rot. Man verschloß das Reaktionsgefäß und erhitze es auf 85°C. Dabei nahm der Ansatz eine gelbgrüne Farbe an. Nach 3-stündigem Rühren bei 85°C ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, entfernte alle flüchtigen Anteile im Vakuum (30°C, 1 mbar) und extrahierte den verbleibenden Rückstand 3mal mit je 40 ml Diethylether. Die

vereinten Etherphasen wusch man mit 30 ml Wasser, trocknete sie über Magnesiumsulfat und reduzierte ihr Volumen durch Destillation auf 30 ml. Den dabei anfallenden Niederschlag wusch man mit 5 ml kaltem Diethylether und trocknete ihn im Vakuum (30°C, 1 mbar).

Ausbeute : 6.2 g (72%) eines weißen Feststoffes.

EA (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P): 74.85%C; 5.43%H

ber.: 74.99%C; 5.35%H

### **10.5.1.2 3- und 4-Diphenylphosphinbenzoesäure 14, 15**

Eine Lösung von 1.96 g (7.9 mmol) 3- oder 4-Jodbenzoesäure in 30 ml Acetonitril versetzte man mit 1.6 g (16 mmol) Triethylamin und 1.47 g (7.9 mmol) Diphenylphosphan. Nach Zugabe von 2.0 mg (9 µmol) Palladium(II)acetat färbte sich die Reaktionslösung rot. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und 12 h bei 85°C gerührt. Dabei nahm die Reaktionsmischung eine gelbgrüne Farbe an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur entfernte man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (30°C, 1 mbar) und nahm den Rückstand in einer Lösung aus 1.06 g (16 mmol) KOH in 20 ml Wasser auf. Diese Lösung wusch man dreimal mit je 30 ml Diethylether, säuerte mit 5 ml 2 N Salzsäure an und extrahierte dreimal mit je 30 ml Diethylether. Die vereinten Etherphasen wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum (30°C, 1 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand kristallisierte man aus Wasser/Ethanol um.

Ausbeute : 1.40 g (58%) **14** oder 1.76 g (73%) **15**.

### **10.5.1.3 Darstellung von 3-Diphenylphosphinbenzoesäure 14 ausgehend von Diphenylphosphan und 3-Brombenzoesäure**

1.47 g (7.9 mmol) Diphenylphosphan, 1.59 g 3-Brombenzoesäure und 2.93 g (15.8 mmol) Tributylamin wurden in 30 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst und mit 3.6 mg (16 µmol) Palladium(II)acetat versetzt. Man erhitze das Gemisch für acht Tage auf 135°C. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu Punkt 10.5.1.2.

Ausbeute : 1.83 g (74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

### 10.5.2 Darstellung der Phosphane 16 - 27 - Allgemeine Versuchsvorschrift

Experimentelle Details sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die in Tab. 4 angegebenen Mengen an Acetonitril, Jodaromat, Base und Diphenylphosphan wurden in einem Schlenkkolben vermischt und mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator versetzt. Man kühlte die rot gefärbte Reaktionsmischung auf  $-130^\circ\text{C}$ , evakuierte das Reaktionsgefäß, verschloß es und erhitzte es dann unter Rühren im Ölbad. Dabei wechselte die Farbe der Lösung nach gelbgrün. Zur Ermittlung der Reaktionszeit wurden in Abständen von 6 h Proben des Reaktionsgemisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Beendigung der Reaktion ließ man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernte dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $30^\circ\text{C}$ , 1 mbar). Den Rückstand löste man in dem angegebenen Volumen an 1N Kalilauge und wusch die wäßrige Phase viermal mit dem gleichen Volumen an Diethylether und einmal mit dem gleichen Volumen an Petrolether. Die wäßrige Lösung kühlte man im Eisbad auf  $5^\circ\text{C}$  und säuerte unter Rühren mit 2 N Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 an. Der dabei gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, in Diethylether gelöst, die etherische Phase mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ( $30^\circ\text{C}$ , 1 mbar) verbleibende Rückstand wurde zur weiteren Aufreinigung wie in Tab. 4 angegeben umkristallisiert.

Nr.	Produkt	H <sub>2</sub> O [ml]	subst. Anilin g (mmol), Name	NaNO <sub>2</sub> g (mmol)	KI g (mmol)	Aufarbeitung	Ausbeute g (%)
<b>4</b>	5-Jod-isophthalsäure	250	100 (52) 5-Aminoisophthalsäure 94%ig	40.0 (580)	92.0 (554)	Umkristallisation aus Ethanol/Wasser	76.1 (50)
<b>5</b>	4-Iodphthalsäure	40	17.0 (94) 4-Aminophthalsäure	7.1 (103)	15.6 (94)	Umkristallisation aus Ethanol/Wasser	10.5 (38)
<b>6</b>	4-Hydroxy-3-jodbenzoesäure	250	100.0 (632) 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure 97%ig	45.6 (660)	106.2 (640)	Sublimation im Vakuum (140°C / 0.001 mbar)	37.7 (23)
<b>7</b>	3-Hydroxy-4-jodbenzoesäure	150	50.0 (316) 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure 97%ig	22.8 (330)	53.1 (320)	Umkristallisation mit Aktivkohle aus Ethanol/Wasser	29.0 (35)
<b>8</b>	5-Jod-3-sulfobenzoesäure	250	100.0 (419) 5-Amino-3-sulfobenzoesäure 91%ig	30.4 (440)	69.7 (420)	Fraktionierte Kristallisation aus Wasser	56.8 (41)
<b>9</b>	2-Hydroxy-3-jod-5-sulfobenzoesäure	115	50.0 (159) 3-Amino-2-hydroxy-5-sulfobenzoesäure 74%ig	11.5 (166)	26.4 (160)	Fraktionierte Kristallisation aus Wasser	35.3 (65)

Tab. 3: Experimentelle Details zur Darstellung der Verbindungen **4 - 9**

Nr.	g (mmol) Jodaromat	g Ph <sub>2</sub> PH (mmol)	CH <sub>3</sub> CN ml	Pd(OAc) <sub>2</sub> mg(μmol)	g NEt <sub>3</sub> (mmol)	Reaktionsbedingungen	KOH 1N (ml)	Umkrist. aus	Ausbeute g (%)	Summenformel Elementaranalyse ber. Elementaranalyse
<b>16</b>	5.0 (7.9) 5-Jodsalicylsäure	1.47 (7.9)	30	2.0 (9)	1.6 (16)	12 h / 85°C	16	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.69 (67)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P EA : 71.13%C, 4.69%H ber.: 70.81%C, 4.69%H

Tab. 4: Experimentelle Details der Kupplungsreaktionen des Diphenylphosphans

Nr.	g (mmol) Jodaromat	g Ph <sub>2</sub> PH (mmol)	CH <sub>3</sub> CN ml	Pd(OAc) <sub>2</sub> mg(μmol)	g NEt <sub>3</sub> (mmol)	Reaktions- bedingungen	KOH 1N (ml)	Umkrist. aus	Aus- beute g (%)	Summenformel Elementaranalyse ber. Elementaranalyse
<b>17</b>	7.84 (26.9) 5-Jodisophthal- säure <b>4</b>	5.0 (26.9)	60	3.0 (13)	8.15 (81)	12 h / 85°C	85	Ethanol / Wasser	7.25 (77)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P EA : 67.43% C, 5.32% H ber.: 68.57% C, 4.32% H
<b>18</b>	7.06 (26.85) 5-Jodanthranil- säure	5.0 (26.85)	60	6.0 (26.7)	5.46 (54)	50 h / 85°C	60	-	8.1 (94)	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> P EA : 70.65% C, 5.49% H, 4.11% N ber.: 71.02% C, 5.02% H, 4.36% N
<b>19</b>	13.2 (50) 3-Hydroxy-4- jod-benzoesäure	9.31 (50)	100	5.6 (25)	10.2 (100)	18 h / 100°C	100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.6 (66)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P EA : 68.68% C, 4.96% H ber.: 70.81% C, 4.69% H
<b>20</b>	1.32 (5) 4-Hydroxy-3- jod-benzoesäure	0.93 (5)	10	1.1 (5)	1.02 (10)	48 h / 90	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.79 (49)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P EA : 69.34% C, 4.84% H ber.: 70.81% C, 4.69% H
<b>21</b>	9.85 (37.6) 3-Jod-4-methyl- benzoesäure 97%	7.0 (37.6)	90	8.5 (38)	8.1 (80)	18 h / 90°C	80	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.32 (61)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P EA : 74.63% C, 5.50% H ber.: 74.99% C, 5.35% H
<b>22</b>	8.76 (30) 4-Jodphthalsäure <b>5</b>	5.59 (30)	80	6.7 (30)	9.1 (90)	48 h / 100°C	90	Ethanol / Wasser	8.41 (80)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P EA : 69.60% C, 5.05% H ber.: 68.57% C, 4.32% H
<b>25</b>	27.8 (100) 3-Jod-5-methyl- salicylsäure <b>1</b>	18.6 (100)	250	22.5 (100)	20.2 (200)	48 h / 90°C	220	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22.2 (67)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P EA : 69.73% C, 5.33% H ber.: 71.42% C, 5.09% H
<b>26</b>	11.6 (37.6) 4-Hydroxy-5- jod-	7.0 (36.7)	90	8.5 (38)	12.1 (120)	40 h / 85°C	120	Ethanol / Wasser	9.39 (68)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> P EA : 64.92% C, 4.37% H ber.: 65.58% C, 4.13% H

Tab. 4 (Fortsetzung)

### 10.5.3 Darstellung von 5-Diphenylphosphinohemimellithsäure 24

Eine Lösung von 5.78 g (20 mmol) 5-Bromhemimellithsäure und 3.72 g (20 mmol) Diphenylphosphan in 45 ml N,N-Dimethylacetamid versetzte man mit 15.76 g (85 mmol) Tributylamin und 9.0 mg (40  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat. Die Mischung erhitze man für 48 Stunden auf 130-140°C. Anschließend reduzierte man das Volumen des Reaktionsgemisches durch Vakuumdestillation (100°C, 0.1 mbar) auf 25 ml, ließ es auf Raumtemperatur abkühlen und fügte eine Lösung von 3.20 g (80 mmol) NaOH in 60 ml Wasser unter Rühren zu. Dabei bildete sich ein Zweiphasengemisch. Die obere Phase wurde abgetrennt und verworfen, die untere Phase dreimal mit je 25 ml Hexan gewaschen und dann mit 120 ml (72 mmol) 0.6 N Salzsäure angesäuert. Der dabei ausfallende Feststoff ging beim Erhitzen der Suspension auf 100°C in Lösung und kristallisierte beim Abkühlen in Form von farblosen Nadeln aus.

Ausbeute : 6.23 g (79%) .

EA (C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>P): 63.49%C, 4.24%H

ber.: 63.97%C, 3.83%H

### 10.5.4 Darstellung von 5-Diphenylphosphino-3-sulfobenzoessäure 23

Ein Gemisch aus 100 ml Acetonitril und 10 ml N,N-Dimethylacetamid versetzte man mit 7.0 g (37.6 mmol) Diphenylphosphan und 12.34 g (37.6 mmol) 5-Jod-3-sulfobenzoessäure. Nach Zugabe von 12.14 g (120 mmol) Triethylamin, 1.0 g (5.4 mmol) Tributylamin und 8.4 mg (37.6  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat kühlte man die Reaktionsmischung auf -130°C ab, evakuierte das Reaktionsgefäß, verschloß es und erhitze den Ansatz für 36 Stunden auf 95°C. Dann entfernte man alle flüchtigen Anteile im Vakuum (80°C, 0.1 mbar) und löste den verbleibenden Rückstand in 120 ml 1 N Natronlauge. Die Lösung wusch man fünfmal mit je 30 ml Diethylether und einmal mit 30 ml Hexan. Man säuerte mit 10 ml halbkonz. HCl an und erhitze auf 100°C. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt in Form von weißen Nadeln aus, die im Vakuum (100°C, 0.1 mbar) getrocknet wurden.

Ausbeute : 11.07 g (69%).

EA (C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>PS): 58.73%C, 4.22%H

ber.: 59.07%C, 3.91%H



### 10.5.5 Darstellung von 3-Diphenylphosphino-5-sulfosalicylsäure 27

Eine Mischung aus 45 ml N,N-Dimethylacetamid, 9.24 g (26.9 mmol) 3-Jod-5-sulfosalicylsäure und 14.96 g (80.7 mmol) Tributylamin wurde mit 5.0 g (26.9 mmol) Diphenylphosphan und 6.0 mg (27  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat versetzt. Dieses Gemisch erhitzte man für 16 Stunden auf 135°C. Anschließend entfernte man das N,N-Dimethylacetamid im Vakuum (100°C, 0.1 mbar) und nahm den Rückstand in 50 ml einer 1.6 N Natronlauge auf. Dabei bildete sich ein Zweiphasengemisch. Die obere Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die untere, wäßrige Phase wusch man dreimal mit je 25 ml Heptan. Dann entfernte man das Wasser im Vakuum (30°C, 0.1 mbar) und wusch den Rückstand viermal mit je 30 ml siedendem Aceton und zweimal mit je 25 ml abs. Ethanol. Man löste den Feststoff in 30 ml Wasser, kühlte die Lösung im Eisbad auf 5°C und säuerte mit 10 ml konz. Salzsäure an. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuum (100°C, 0.1 mbar) getrocknet wurde.

Ausbeute : 5.88 g (54%) eines hell beigefarbenen Feststoffes.

EA (C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>PS): 55.84%C, 4.38%H

ber.: 56.72%C, 3.76%H

### 10.6 Darstellung der Phosphane 28 - 32, 34 und 35 durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen von Phenylphosphan mit Halogenaromaten

#### 10.6.1 Darstellung von Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan 28 und Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan 29

Eine Lösung von 6.0 g (24 mmol) 3- oder 4-Jodbenzoesäure, 5.0 g (50 mmol) Triethylamin und 11.2 mg (50  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat in 70 ml Acetonitril versetzte man mit 1.33 g (12 mmol) Phenylphosphan. Dabei bildete sich ein feiner, schwarzbrauner Niederschlag. Diese Suspension erhitzte man 4 Tage auf 85°C. Anschließend entfernte man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (30°C, 1 mbar), löste den Rückstand in 50 ml einer 1 N Natronlauge, filtrierte über eine Glasfritte und wusch die wäßrige Phase viermal mit je 25 ml Diethylether und säuerte mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 an. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu **10.5.1.2**.

Ausbeute : 2.65 g (63%) Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan **28** oder  
2.05 g (50%) Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan **29**

### 10.6.2 Alternative Darstellung von Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan **28** und Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan **29**

Eine Lösung von 6.0 g (24 mmol) 3- oder 4-Jodbenzoesäure, 5.0 g (50 mmol) Triethylamin und 11.2 mg (50 µmol) Palladium(II)acetat in 70 ml Acetonitril versetzte man mit 1.33 g (12 mmol) Phenylphosphan.

In einem weiteren Reaktionsgefäß suspendierte 25.2 mg (25 µmol) Dipalladiumtris(benzylidenaceton)-Chloroformaddukt und 20.6 mg (50 µmol) Bis(diphenylphosphino)propan in 15 ml Acetonitril. Man erhitzte diese Suspension für 30 min auf 70-80°C, wobei sich eine klare, gelbgrüne Lösung bildete, und kühlte auf Raumtemperatur ab. Diese Katalysator-Lösung gab man nun zu der oben bereiteten Reaktionsmischung zu. Dabei bildete sich eine klare, blaß gelbe Lösung, die unter Rühren für 3 Tage auf 85-90°C erhitzt wurde.

Die weitere Durchführung erfolgte analog zu **10.6.1**.

Ausbeute : 2.86 g (68%) Phenylbis(3-carboxyphenyl)phosphan **28** oder  
2.01 g (49%) Phenylbis(4-carboxyphenyl)phosphan **29**

### 10.6.3 Darstellung von Phenylbis(3,5-dicarboxyphenyl)phosphan **30** und Phenylbis(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)phosphan **31**

Eine Lösung von 8.45 g (32 mmol) 5-Jodsalicylsäure oder 14.2 g (48.6 mmol) 5-Jodisophthalsäure in 70 bzw. 120 ml Acetonitril versetzte man mit 7.1 g (70 mmol) bzw. 14.8 g (146.0 mmol) Triethylamin und 1.76 g (16 mmol) bzw. 2.68 g (24.3 mmol) Phenylphosphan.

In einem weiteren Reaktionsgefäß suspendierte man 8.3 mg (8 µmol) oder 12.6 mg (12.2 µmol) Dipalladiumtris(benzylidenaceton)-Chloroformaddukt und 6.6 mg (16 µmol) oder 10.0 mg (24.3 µmol) Bis(diphenylphosphino)propan in 6 oder 10 ml Acetonitril. Man erhitzte diese Suspension für 30 min auf 70-80°C, wobei sich eine klare, gelbgrüne Lösung bildete, und kühlte auf Raumtemperatur ab. Diese Katalysator-Lösung gab man nun zu der oben bereiteten Reaktionsmischung zu.

Dabei bildete sich eine klare, blaß gelbe Lösung, die unter Rühren auf 85-90°C erhitzt wurde.

Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurde in Abständen von 12 bis 24 Stunden eine Probe der Reaktionslösung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 12 bzw. 3 Tagen zeigte die Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz. Man kühlte den Ansatz auf Raumtemperatur ab, entfernte alle flüchtigen Anteile im Vakuum (30°C, 1 mbar) und löste den verbleibenden Rückstand in 70 oder 150 ml einer 1N Natronlauge. Diese wäßrige Lösung wusch man viermal mit 30 bzw. 60 ml Diethylether, kühlte sie im Eisbad auf 5°C und säuerte mit halbkonz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 an. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde filtriert, im Vakuum (30°C, 1 mbar) getrocknet und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute :            10.8 g (91%) Phenylbis(3,5-dicarboxyphenyl)phosphan **30**  
EA ( $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{P}$ ) :    59.55%C, 3.63%H  
ber.:                60.28%C, 3.45%H  
oder                 5.44 g (89%) Phenylbis(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)phosphan **31**  
EA ( $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ ) :    61.71%C, 4.06%H  
ber.:                62.83%C, 3.95%H

#### 10.6.4 Darstellung von Phenylbis(3-carboxy-4-aminophenyl)phosphan **32**

Zu einer Suspension aus 10.0 g (38 mmol) 5-Jodanthranilsäure in 100 ml Wasser tropfte man eine Lösung aus 3.0 g (21.7 mmol) Kaliumcarbonat in 50 ml Wasser zu. Nach ½-stündigem Rühren bei 50°C bildete sich eine klare Lösung. Man entfernte das Wasser im Vakuum (100°C, 0.1 mbar) und suspendierte den verbleibenden Feststoff in 110 ml Acetonitril. Man versetzte diese Suspension mit 3.74 g (37 mmol) Triethylamin und 2.04 g (18.5 mmol) Phenylphosphan sowie einer Lösung aus 43.4 mg (47.4 µmol)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und 39.1 mg (94.7 µmol) 1,3-Bis(di-phenylphosphino)propan in 15 ml Acetonitril. Diese Reaktionsmischung erhitzte man für 10 Tage auf 90°C.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, in 170 ml Wasser gelöst und mit 2 N HCl ein pH-Wert von 2 eingestellt. Den dabei ausgefallenen Feststoff wusch man mit 220 ml Wasser und trocknete ihn im Vakuum (100°C, 0.1 mbar).

Ausbeute : 5.0 g (71%) eines hellbraunen Feststoffes.

EA (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub> O<sub>4</sub>P):        62.28%C, 4.89%H, 7.18%N

ber.:                                63.16%C, 4.50%H, 7.37%N

### 10.6.5 Darstellung von 3-Phenylphosphino-4-methylbenzoesäure **34**

13.1 g (50 mmol) 3-Jod-4-methylbenzoesäure, 5.51 g (50 mmol) Phenylphosphan und 10.12 g (100 mmol) Triethylamin löste man in 170 ml Acetonitril und versetzte diese Mischung mit einer Lösung von 54 mg (50 µmol) Dipalladiumtris(benzyliden-aceton)-Chloroformaddukt und 41.3 mg (100 µmol) Bis(diphenylphosphino)propan in 15 ml Acetonitril. Man erhitzte den Ansatz für 48 Stunden auf 90°C, entfernte dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (30°C, 1 mbar) und löste den Rückstand in 200 ml einer 0.5 N Natronlauge. Diese Lösung wusch man viermal mit je 40 ml Diethylether und einmal mit 50 ml Hexan. Dann säuerte man mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 an und filtrierte den dabei ausfallenden Niederschlag ab. Den Niederschlag wusch man mit 150 ml Wasser und trocknete ihn im Vakuum (30°C, 0.01 mbar). Zur weiteren Reinigung kristallisierte man den Feststoff aus Dichlormethan um.

Ausbeute : 9.4 g (77%) eines weißen Feststoffes.

EA (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>P)                68.45%C    5.48%H

ber.:                                68.85%C    5.36%H

### 10.6.6 Darstellung von Phenyl(3-carboxyphenyl)(2-methyl-5-carboxyphenyl)-phosphan **35**

Die Darstellung von Phenyl(3-carboxyphenyl)(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan erfolgte analog zu Punkt 10.5.2 aus 2.44 g (10 mmol) Phenyl(2-methyl-5-carboxyphenyl)phosphan **34**, 2.48 g 3-Jodbenzoesäure, 4.05 g (40 mmol) Triethylamin und 2.2 mg (10 µmol) Palladium(II)acetat in 30 ml Acetonitril. Bei einer Temperatur von 90°C war die Reaktion nach 18 Stunden vollständig abgelaufen. Zur Isolation und Reinigung des Produktes wurden alle flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (30°C, 1 mbar) entfernt, der Rückstand in 40 ml einer 1 N Natronlauge aufgenommen, diese Lösung viermal mit je 30 ml Diethylether gewaschen und mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde filtriert. Man wusch diesen

Feststoff zweimal mit je 50 ml Wasser und trocknete ihn im Vakuum (30°C, 0.01 mbar).

Ausbeute : 2.93 g (81%) eines weißen Pulvers.

EA (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>P):            68.97%C    4.91%H

ber.:                            69.23%C    4.70%H

## ***10.7 Darstellung der ortho-carboxylierten Phosphane 13 und 33 durch nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten***

### **10.7.1 2-Diphenylphosphinobenzoessäure 13**

2-Diphenylphosphinobenzoessäure wurde analog zu Lit. <sup>58</sup> aus Kalium-2-fluorbenzoat und einer 0.5 M Kaliumdiphenylphosphidlösung in THF in 50%iger Ausbeute dargestellt.

### **10.7.2 Phenylbis(2,3-dicarboxyphenyl)phosphan-Tetrahydrat 33**

Eine Suspension von 0.05 mol Phenyldilithiumphosphid in 500 ml THF, dargestellt durch Umsetzung von 5.5 ml (0.05 mol) Phenylphosphan mit 62.5 ml (0.1 mol) einer 1.6M Butyllithium-Lösung in Hexan, wurde auf -60°C gekühlt. Innerhalb von 4 h gab man portionsweise 19.6 g (0.1 mol) wasserfreies 3-Fluorphthalsäuredilithiumsalz unter Rühren zu. Man erwärmte innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur und erhitzte das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluß. Dabei entfärbte sich die vorher dunkelrote Lösung.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (30°C, 0.1 mbar) entfernt, der verbleibende Rückstand in 300 ml Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit insgesamt 200 ml Diethylether gewaschen, mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Das Produkt kristallisierte man aus Wasser um.

Ausbeute: 19.7 g (77%) eines farblosen Feststoffes.

## 10.8 Darstellung der Borsäure- und Arylboronsäureester 36 und 37

### 10.8.1 Darstellung von Tetraethylammonium-5,5'-bis(diphenylphosphino)-bordisalicylat 37

Eine Lösung von 3.22 g (10 mmol) 5-Diphenylphosphinosalicylsäure in 20 ml Ethanol versetzte man mit einer Lösung von 0.31 g (5 mmol) Borsäure in 5 ml Wasser. Zu dieser Reaktionsmischung gab man 2.10 g (5 mmol) einer 35%igen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxyd in Wasser und erhitze das Gemisch unter Rühren für eine Stunde auf 80°C. Man entfernte die Lösungsmittel im Vakuum (30°C, 1 mbar) und kristallisierte den Rückstand in einer Lösung aus 50 ml 2-Propanol und 20 ml N,N-Dimethylacetamid um.

Ausbeute : 2.56 g (66%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

EA(C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>BNO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>): 70.01%C, 6.32%H, 1.77%N

ber.: 70.69%C, 5.93%H, 1.79%N

### 10.8.2 Darstellung von 2-Phenyl-6-diphenylphosphino-benzo[e]-1,3,2-dioxaborin-4-on 36

Eine Lösung von 3.22 g (10 mmol) 5-Diphenylphosphinosalicylsäure in 40 ml Dichlormethan versetzte man mit einer Lösung von 1.22 g (10 mmol) Phenylboronsäure in 60 ml Dichlormethan. Man erhitze die Lösung unter Rühren für 30 Minuten zum Sieden und entfernte das Dichlormethan im Vakuum (30°C, 1 mbar).

Ausbeute : 4.4 g (99%) eines farblosen Feststoffes.

EA(C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>BO<sub>3</sub>P): 73.04%C, 4.63%H

ber.: 73.56%C, 4.44%H

## 10.9 Darstellung der Komplexverbindungen 40 - 44

### 10.9.1 Darstellung von *trans*-Bis(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)-phosphino)rhodiumcarbonylchlorid-Tetrahydrat 40

Eine Lösung von 97.2 mg (0.25 mmol) Dirhodiumtetracarbonyldichlorid in 10 ml Toluol wurde mit einer Lösung von 534.6 mg (1 mmol) Phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphan-Dihydrat in 10 ml Wasser versetzt und das Zwei-Pha-

sen-Gemisch 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbte sich die gelbe Toluol-Phase, während sich die wäßrige Phase dunkelbraun färbte.

Die Toluol-Phase wurde entfernt, die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen, filtriert und im Vakuum (25°C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Man erhielt 580 mg (94%) eines erdbräunen Feststoffes.

EA (C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>ClK<sub>4</sub>O<sub>17</sub>P<sub>2</sub>RhS<sub>4</sub>): 35.01%C; 2.50%H; 4.95%P; 3.32%Cl

ber.: 35.97%C; 2.77%H; 5.01%P; 2.87%Cl

### 10.9.2 Darstellung von *trans*-Bis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)-phosphino)dirhodiumdicarbonyldichlorid-Octahydrat 41

Eine Lösung von 97.2 mg (0.25 mmol) Dirhodiumtetracarbonyldichlorid in 10 ml Toluol wurde mit einer Lösung von 403.5 mg (0.5 mmol) Phenylbis(2,4-dikaliumsulfonatophenyl)phosphan-Tetrahydrat in 10 ml Wasser versetzt und das Zweiphasengemisch 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbte sich die gelbe Toluol-Phase, während sich die wäßrige Phase gelb-orange färbte.

Das Toluol wurde entfernt, die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen, filtriert und im Vakuum (25°C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Man erhielt 420 mg (86%) eines ockergelben Feststoffes.

EA (C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>K<sub>8</sub>O<sub>34</sub>P<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>8</sub>): 24.44%C; 1.88%H; 3.41%P; 3.72%Cl

ber.: 23.45%C; 1.97%H; 3.18%P; 3.64%Cl

### 10.9.3 Darstellung von Tetrakis(phenylbis(2,4-di(kaliumsulfonato)phenyl)-phosphino)dirhodiumdichlorid-Hexadecahydrat 42

Eine Lösung von 97.2 mg (0.25 mmol) Dirhodiumtetraethylendichlorid in 10 ml Toluol wurde mit einer Lösung von 807.0 mg (1.0 mmol) Phenylbis(2,4-dikaliumsulfonatophenyl)phosphan-Tetrahydrat in 10 ml Wasser versetzt und das Zweiphasengemisch 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbte sich die gelbe Toluol-Phase, während sich die wäßrige Phase bordeauxfarben färbte.

Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen, die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen, filtriert und im Vakuum (25°C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 1:1 und Methanol/Wasser 4:1 erhielt man 298 mg (34%) eines bordeauxfarbenen Pulvers.

EA ( $C_{72}H_{76}Cl_2K_{16}O_{64}P_4Rh_2S_{16}$ ): 26.07 %C; 2.10%H; 3.69%P; 2.10%Cl  
ber.: 24.68 %C; 2.19%H; 3.54%P; 2.02%Cl

#### 10.9.4 Darstellung von Tris(phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphino)-rhodiumchlorid-Hexahydrat 43

Eine Lösung von 97.2 mg (0.25 mmol) Dirhodiumtetraethylendichlorid in 10 ml Toluol wurde mit einer Lösung von 802.0 mg (1.5 mmol) Phenylbis(4-kaliumsulfonatophenyl)phosphan-Dihydrat in 10 ml Wasser versetzt und das Zweiphasengemisch 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbte sich die gelbe Toluol-Phase, während sich die wässrige Phase dunkelbraun färbte.

Das Toluol wurde entfernt, die wässrige Phase zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen, filtriert und im Vakuum (25°C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Man erhielt 856 mg (98%) eines braunen Pulvers.

EA ( $C_{54}H_{51}ClK_6O_{24}P_3RhS_6$ ): 36.73%C; 2.88%H; 5.24%P  
ber.: 37.22%C; 2.95%H; 5.33%P

#### 10.9.5 Darstellung des Rhodiumkomplexes 44

Zu einer Lösung von 230.5 mg (0.5 mmol)  $[Rh(nor)Cl]_2$  in 10 ml Dichlormethan tropfte man innerhalb von 10 min. 390.8 mg (0.5 mmol) **37** in 10 ml Dichlormethan zu. Diese Reaktionslösung rührte man 2 d bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (20°C, 0,1 mbar) verblieben 621 mg (100%) eines hellbraunen Feststoffes.

EA ( $C_{60}H_{62}BCl_2NO_6P_2Rh_2$ ): 57.49%C, 5.24%H  
ber.: 57.99%C, 5.03%H



### 10.10 Versuche zur Bestimmung des Einflusses von Katalysatoren auf die P-C-Kupplungsreaktion

#### 10.10.1 Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 2-Jodbenzoesäuremethylester mit Diphenylphosphan in Abhängigkeit von der Katalysatormenge

2.0 ml (2.0g, 10.8 mmol) Diphenylphosphan, 1.6 ml (1.1 g, 10.8 mmol) Triethylamin und 1.6 ml (2.8 g, 10.8 mmol) 2-Jodbenzoesäuremethylester wurden in 25 ml Acetonitril gelöst und diese Reaktionslösung zu gleichen Teilen auf vier Schlenk kolben verteilt. Man versetzte drei der vier Reaktionsgefäße mit 1.2 mg (5.4 $\mu$ mol, 0.2 mol%) bzw. 0.6 mg (2.7 $\mu$ mol, 0.1 mol%) bzw. 0.3 mg (1.35 $\mu$ mol, 0.05 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>. Alle vier Reaktionsgefäße erhitze man auf 85°C. Zu den in Tab. 5 angegebenen Zeitpunkten wurden repräsentative Proben von jedem der vier Ansätze <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale von nicht umgesetzten Diphenylphosphan und gebildetem tertiärem Produktphosphan **12** in den aufgenommenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden integriert. Die Bestimmung der in Tab. 5 angegebenen Umsätze erfolgte durch Auswertung dieser Integralverhältnisse.

Zeit (min)	Umsatz (in %) bei Einsatz von mg ( $\mu$ mol, mol%) Pd(OAc) <sub>2</sub>			
	1.2 (5.4, 0.2%)	0.6 (2.7, 0.1%)	0.3(1.35, 0.05%)	0
0	0	0	0	0
40	33	17	7	0
75	81	27	16	0
100	98	45	22	0
190	100	81	35	0
240		97	39	0
360		100	51	0
480			66	0
555			76	0
1320			100	0

Tab. 5: Ermittelte Umsatzgeschwindigkeiten der Reaktion von 2-Jodbenzoesäuremethylester mit Diphenylphosphan in Abhängigkeit von der Katalysatormenge

## 10.10.2 Katalysatorscreenings am Beispiel der Reaktion von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure

### 10.10.2.1 Versuchsreihe 1

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß von 1 mol% folgender Palladiumverbindungen auf den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure untersucht :

1. *trans*-Di( $\mu$ -acetato)bis[*ortho*(di-2-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II)<sup>129</sup> (Ansatz A)
2. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>\*CHCl<sub>3</sub> (Ansatz B)
3. Pd(dba)(dppe)<sup>130</sup> (Ansatz C)
4. Pd(dppe)<sub>2</sub><sup>130</sup> (Ansatz D)
5. Pd(dba)(dppp)<sup>130</sup> (Ansatz E)
6. Pd(dppp)<sub>2</sub><sup>130</sup> (Ansatz F)

Dazu wurde eine Lösung aus 6.0 g (24 mmol) 4-Jodbenzoesäure, 5 ml (50 mmol) Triethylamin und 1.3 g (12 mmol) Phenylphosphan in 50 ml Acetonitril zu gleichen Teilen auf 6 Schlenkkolben verteilt. Ansatz A versetzte man mit 18.8 mg (2  $\mu$ mol) an Katalysator 1, Ansatz B mit 10.4 mg (1  $\mu$ mol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>\*CHCl<sub>3</sub>. Die Komplexe 3 - 6 wurden durch Umsetzung von 11.5 mg (2  $\mu$ mol) Pd(dba)<sub>2</sub> und 8.0 mg (2  $\mu$ mol) dppe (Ansatz C), 16.0 mg (4  $\mu$ mol) dppe (Ansatz D), 8.2 mg (2  $\mu$ mol) dppp (Ansatz E) bzw. 16.5 mg (4  $\mu$ mol) dppp (Ansatz F) in je 5 ml Acetonitril dargestellt. Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Katalysatoren verteilte man dann auf die Ansätze C bis F.

Man erhitzte die Reaktionsgefäße auf 85°C. Zu den in Tab. 6a angegebenen Zeitpunkten wurden repräsentative Proben von jedem der sechs Ansätze <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Umsatzbestimmung erfolgte wie unter 10.10.1 beschrieben durch Integration der Signale von Phenylphosphan, sekundärem und tertiärem Phosphan in den erhaltenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, wobei die vollständige Bildung des sekundären Phosphans 4-Phenylphosphinobenzoesäure einem 50%igen Umsatz und die vollständige Bildung des tertiären Phosphans **29** 100% Umsatz entsprach.

Zeit (h)	Umsatz (in %) bei Ansatz					
	A	B	C	D	E	F
2	80	21	5	0	22	19
4	100	27	13	0	28	22
17.5		46	31	4	41	42
25		57	39	5	53	53
42		100	67	9	74	64
51			100	10	100	97

Tab. 6a : Ergebnisse des Katalysatorscreenings (Versuchsreihe 1)

### 10.10.2.2 Versuchsreihe 2

In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 1 mol% folgender Palladiumverbindungen eingesetzt.

1. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ansatz A)
2. Pd(NAPHOS<sup>131</sup>)(dba)(Ansatz B)
3. Pd(dba)(dppb) (Ansatz C)
4. Pd(dba)(TPP-2-OH) (Ansatz D)
5. Pd(dba)(BINAP) (Ansatz E)
6. Broßmer (Ansatz F)

Die Reaktionsbedingungen wählte man analog zu Versuchsreihe 1.

Zeit (h)	Umsatz (in %) bei Ansatz					
	A	B	C	D	E	F
1.5	12	9	0	5	0	3
3.5	16	93	0	8	7	8
5	19	100	0	9	9	14
8	28		0	17	13	18
10.5	31		0	21	16	25
15	38		5	29	22	34
19.5	50		5	36	29	39
46.5	73		11	86	69	88
63	100		17	100	100	100

Tab. 6b : Ergebnisse des Katalysatorscreenings (Versuchsreihe 2)

### 10.10.2.3 Wiederholung der Umsetzung von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure unter Einsatz von 1 mol% Pd(NAPHOS)(dba)

Unter den bei Versuchsreihe 2 beschriebenen Bedingungen wiederholte man die Umsetzung von Phenylphosphan mit 4-Jodbenzoesäure unter Einsatz von 1 mol% Pd(NAPHOS)(dba). Dabei ermittelte man folgende Umsätze:

Zeit (h)	1.5	3.5	5	8	11	15	20	41
Umsatz (%)	14	21	28	43	50	61	72	100

### 10.11 Durchführungen der Nickel-katalysierten Ethenoligomerisierungen (Arbeitsgruppe Keim/RWTH Aachen)

Die Versuche wurden in einem 75 ml Stahlautoklaven als Batch-Versuche bei einer Temperatur von 120°C und einem Reaktionsdruck von 30 bar durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 12 Stunden. Als Präkatalysator wurde Ni(cod)<sub>2</sub> verwendet. Als Lösungsmittel setzte man 20 ml THF (Tab. 7a) bzw. 20 ml Toluol (Tab. 7b) zu.

Ligand	Ni / Ligand	TON	Umsatz[%]
2-Diphenylphosphino-benzoesäure <b>13</b>	1 : 1	897	30
2-Diphenylphosphino-benzoesäuremethylester <b>12</b>	1 : 1	< 10	< 1
Phenylbis(2-carboxyphenyl)-phosphan	1 : 1	17	< 1
5-Diphenylphosphino-isophthalsäure <b>17</b>	1 : 1	66	2
Phenylbis(3,5-dicarboxy-Phenyl)phosphan <b>30</b>	1 : 1	166	6
5-Diphenylphosphinoanthranilsäure <b>18</b>	1 : 1	206	6

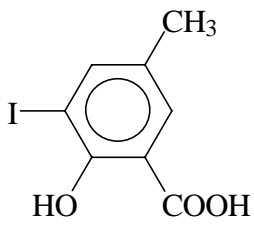
Tab. 7a : Ergebnisse der Ethenoligomerisierungsreaktionen in THF

Ligand	Ni / Ligand	TON	Umsatz [%]	erhaltene Produkte
2-Diphenylphosphino- benzoesäure <b>13</b>	1 : 1	1259	50	Wachse
Phenylbis-(2-carboxy- phenyl)phosphan	1 : 1	107	4	Polyethylen
5-Diphenylphosphino- isophthalsäure <b>17</b>	1 : 1	< 10	< 1	
Phenylbis(3,5-dicarboxy- phenyl)phosphan <b>30</b>	1 : 1	300	12	
5-Diphenylphosphino- anthranilsäure <b>18</b>	1 : 1	823	33	Wachse
5-Diphenylphosphino- anthranilsäure <b>18</b>	1 : 2	134	5	

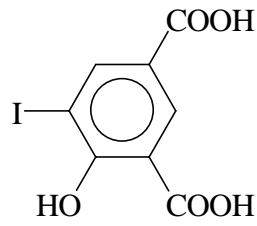
Tab. 7b : Ergebnisse der Ethenoligomerisierungsreaktionen in Toluol

# 11 Liste der in Substanz isolierten Verbindungen

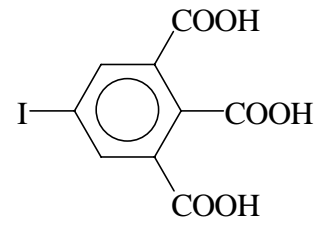
(\* : neue Verbindung)



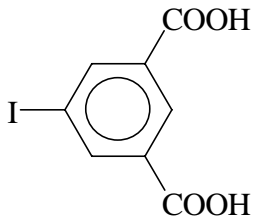
1



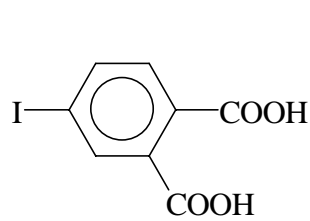
2\*



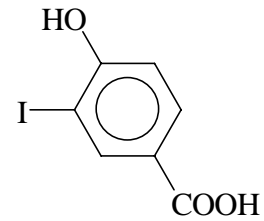
3



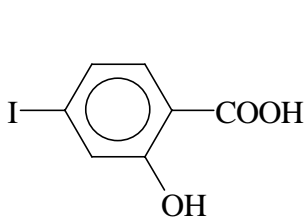
4



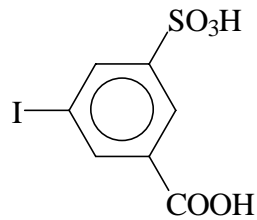
5



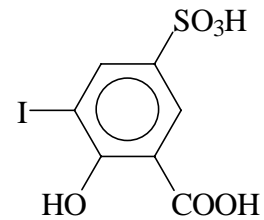
6



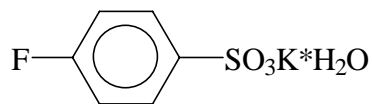
7



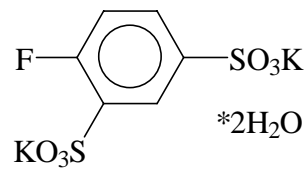
8\*



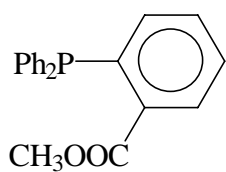
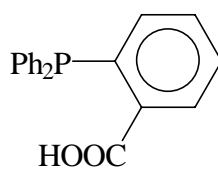
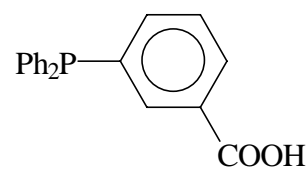
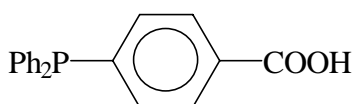
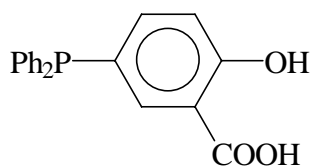
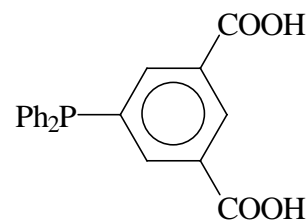
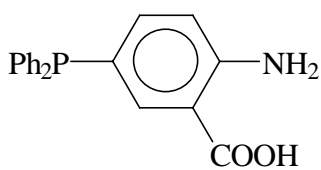
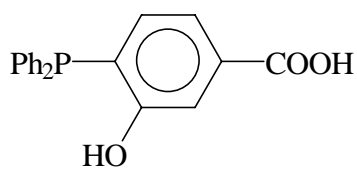
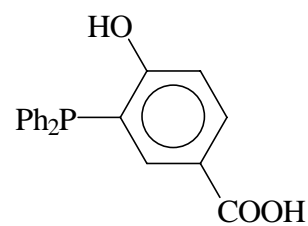
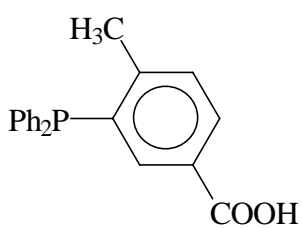
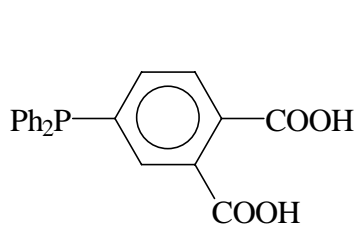
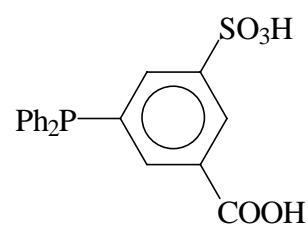
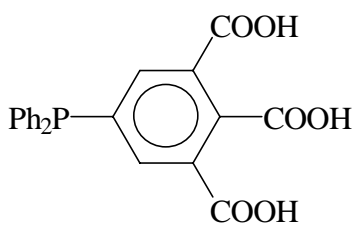
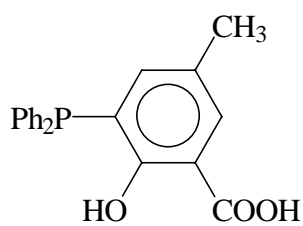
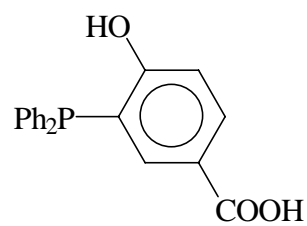
9

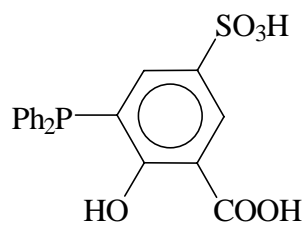


10

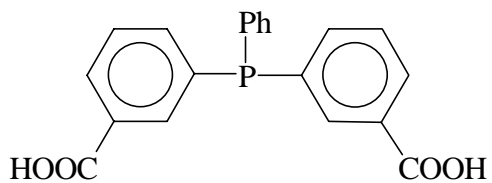


11

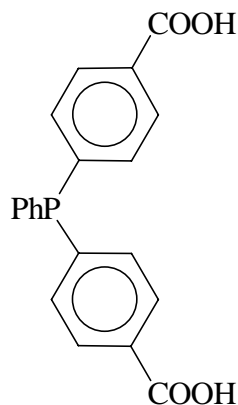
**12****13****14****15****16\*****17\*****18\*****19\*****20\*****21\*****22\*****23\*****24\*****25\*****26\***



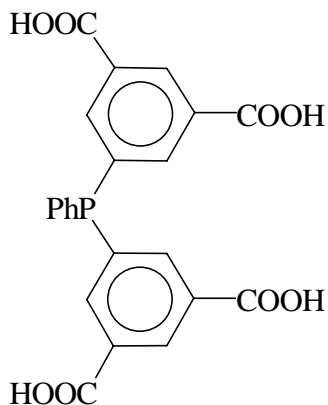
27\*



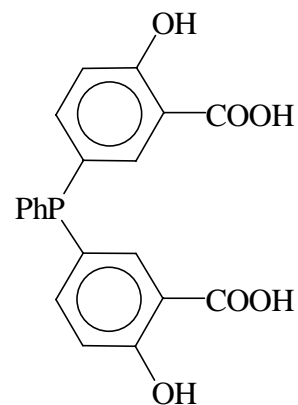
28



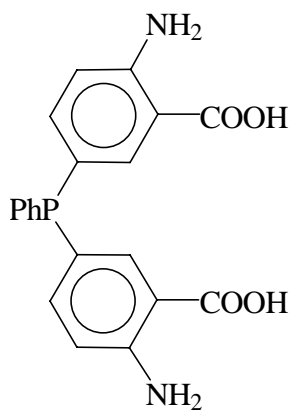
29



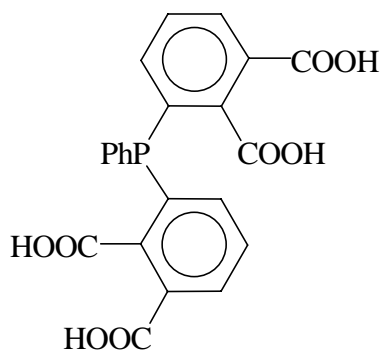
30\*



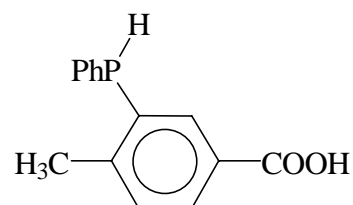
31\*



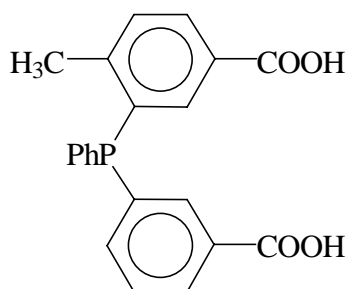
32\*



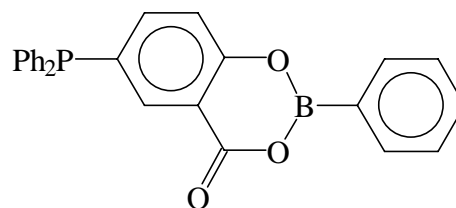
33\*



34\*

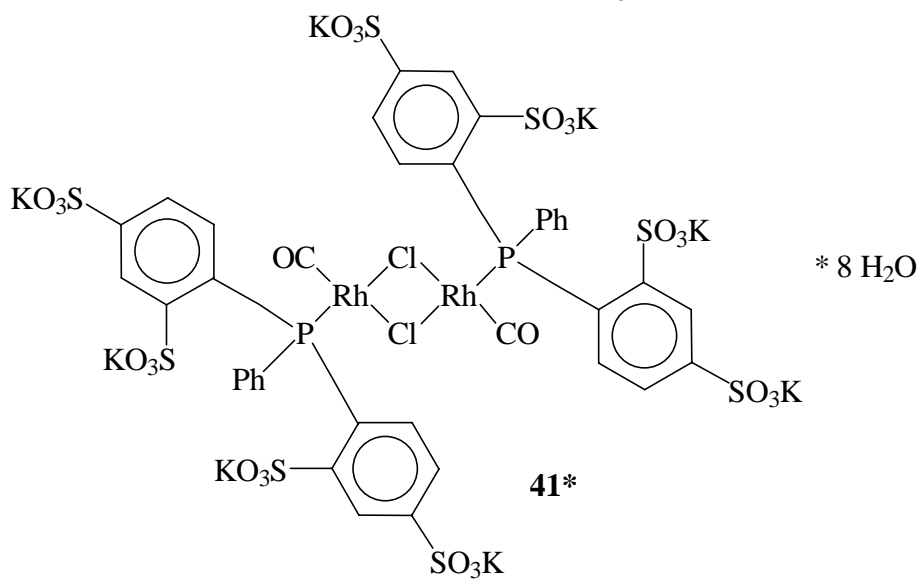
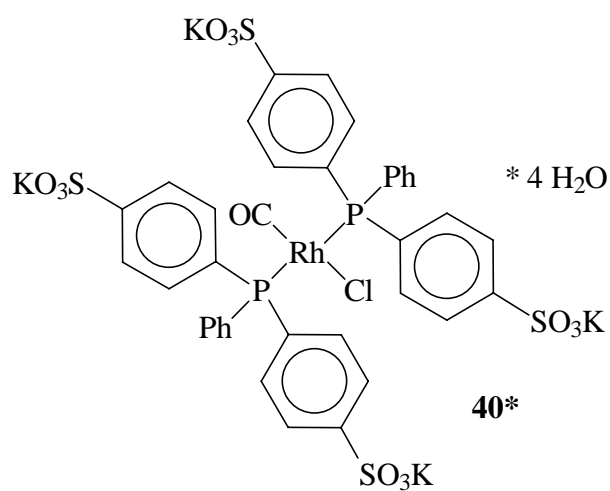
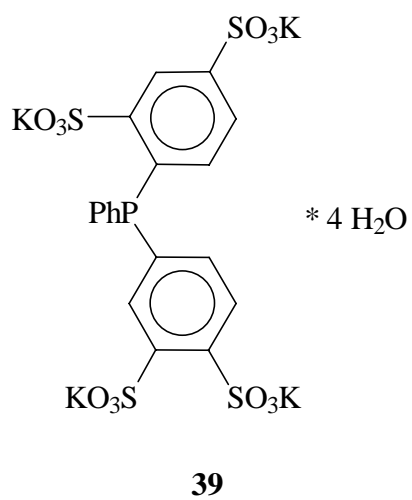
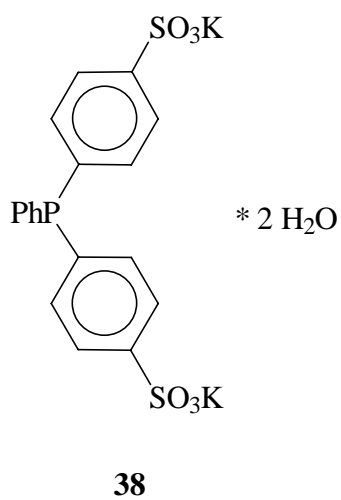
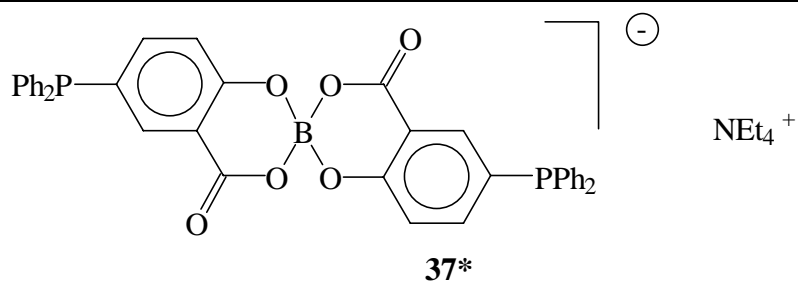


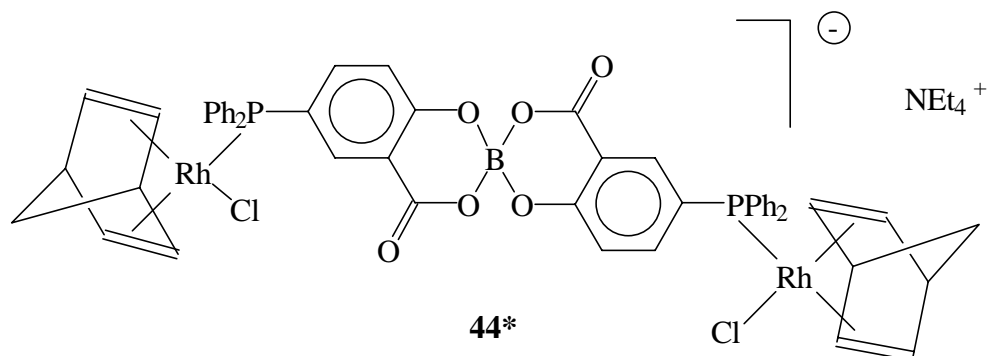
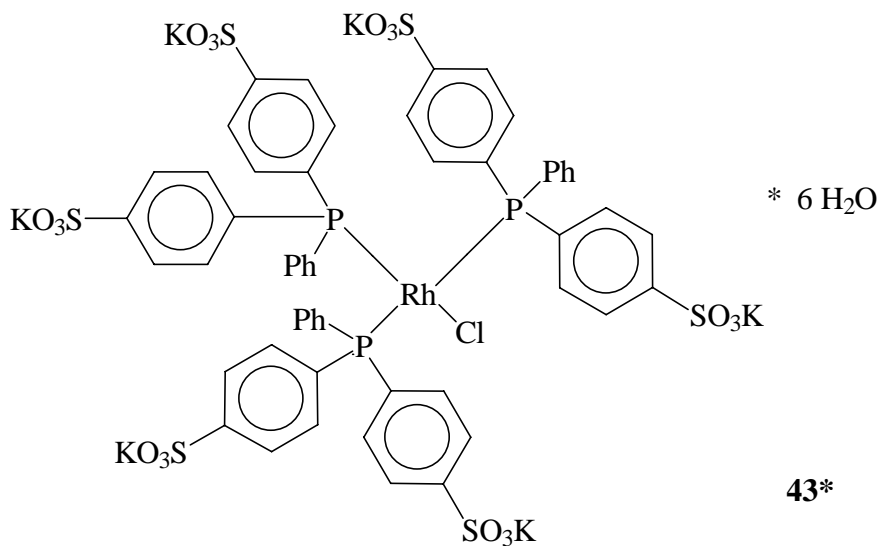
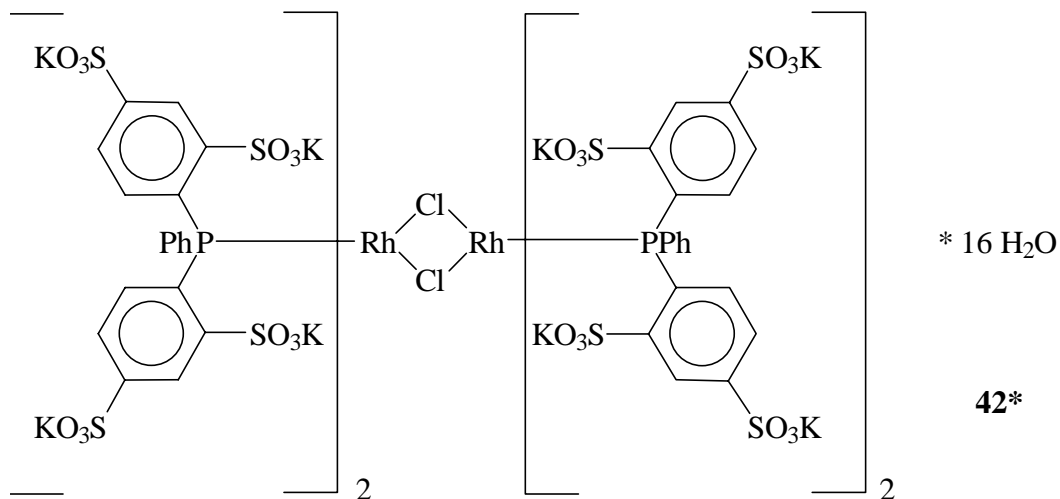
35\*



36\*







## 12 Literatur

- <sup>1</sup> W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 106
- <sup>2</sup> R. Nojori, *Science* **248** (1990) 1194
- <sup>3</sup> B. Cornils, W. A. Herrmann, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Edit. B. Cornils und W. A. Herrmann, VCH-Verlag, New York (1996), Vol. 1, 1-25
- <sup>4</sup> J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1711
- <sup>5</sup> Chemische Verwertungsgesellschaft mbH, Oberhausen (Roelen), DE 849.548 (1938/1952)
- <sup>6</sup> C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Edit. B. Cornils und W. A. Herrmann, VCH-Verlag, New York (1996), Vol. 1, 29-32
- <sup>7</sup> B. Cornils, E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **502** (1995) 177;  
H. Bahrmann, B. Cornils, W. Konkol, W. Lipps, Ruhrchemie AG, DE 12335 (1984)
- <sup>8</sup> E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc) FP 2.314.910 (1975)
- <sup>9</sup> D. M. Singleton, P. W. Glockner, W. Keim, DE 2.159370 (1972) Shell Oil Co.;  
*Chem. Abstr.* **77** (1972) 89124d; M. Peukert, W. Keim, *Organometallics* **2** (1983) 594
- <sup>10</sup> E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **75** (1979) 73
- <sup>11</sup> E. F. Lutz, P. A. Gautier, Shell, EP 177.999 (1986)
- <sup>12</sup> A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chem.* **2** (1978) 137-144
- <sup>13</sup> B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 75-82
- <sup>14</sup> R. G. Nuzzo, D. Feitler, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3683-5
- <sup>15</sup> E. Renaud, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 2905-6
- <sup>16</sup> J. M. Grosselin, C. Mercier, *Organometallics* **10** (1991) 2126-33
- <sup>17</sup> A. Bényei, F. Joó, *J. Mol. Catal.* **58** (1990) 151-63
- <sup>18</sup> R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **2** (1983) 1138-44
- <sup>19</sup> F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck, *J. Mol. Catal.* **24** (1984) 71-5
- <sup>20</sup> T. Okano, Y. Moriyama, H. Konishi, J. Kiji, *Chem. Lett.* (1986) 1463-6

- <sup>21</sup> E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J. M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1776-8
- <sup>22</sup> F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, D. Morel, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 202-3
- <sup>23</sup> Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Tóth, B. Heil, *Organometallics* **8** (1989) 542-7
- <sup>24</sup> R. Benhazma, Y. Amrani, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) C37-9
- <sup>25</sup> I. Tóth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *Catal. Lett.* **5** (1990) 183-8
- <sup>26</sup> U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1731-3
- <sup>27</sup> Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **24** (1984) 231-3
- <sup>28</sup> Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **36** (1986) 319-27
- <sup>29</sup> J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhotse, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1684-5
- <sup>30</sup> C. Lensink, J. G. de Vries, *Tetrahedron : Asymmetry* **3** (1992) 235-8
- <sup>31</sup> M. Laghmari, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.* **438** (1992) 213-6
- <sup>32</sup> D. Sinou, M. Safi, C. Claver, A. Masdeu, *J. Mol. Catal.* **68** (1991) L9-12
- <sup>33</sup> I. Tóth, B.E. Hanson, M. E. Davis, *Tetrahedron : Asymmetry* **1** (1990) 913-30
- <sup>34</sup> L. Lecomte, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **52** (1989) L21-4
- <sup>35</sup> G. Pfeiffer, S. Chan, A. Bendayan, B. Waegell, J. P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **59** (1990) 1-9
- <sup>36</sup> E. Kuntz, FR 2.366.237 (1976) Rhône-Poulenc Ind.
- <sup>37</sup> D. Morel, EP 8044771 (1980) Rhône-Poulenc Ind.
- <sup>38</sup> D. Morel, US 4.460.786 (1984) Rhône-Poulenc Ind.
- <sup>39</sup> G. Mignani, D. Morel, Y. Colleuille, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6337-40
- <sup>40</sup> A. Heßler, O. Stelzer, H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 2362
- <sup>41</sup> E. Kuntz, FR 2.338.253 (1976) Rhône-Poulenc Ind.
- <sup>42</sup> E. Kuntz, DE 27 00 904 (1977) Rhône-Poulenc Ind.
- <sup>43</sup> W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **11** (1993) 229
- <sup>44</sup> K. Issleib, H. Zimmermann, *Zeitschr. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 197-206
- <sup>45</sup> E. F. Landvatter, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1**(3) (1982) 506-13
- <sup>46</sup> D. Hesse, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Edit. B. Cornils und W. A. Herrmann, VCH-Verlag, New York (1996), Vol. 2, 699-712

- <sup>47</sup> B. Jandeleit, H. W. Turner, T. Uno, J. A. M. van Beek, W. H. Weinberg, *Cattech* **2**(2) (1998) 101
- <sup>48</sup> E. Kuntz, Rhône-Poulenc Ind., FR 2.314.910 (1975)
- <sup>49</sup> C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Commun.* **21** (1991) 495-503
- <sup>50</sup> L. Lecomte, J. Triolet, D. Sinou, J. Bakos, B. Heil, *J. Chromatogr.* **408** (1987) 416-19
- <sup>51</sup> L. Lecomte, D. Sinou, *J. Chromatogr.* **514** (1990) 91-96
- <sup>52</sup> W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **107** (1995) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 811; G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, W. A. Herrmann, C. Schwer, Hoechst AG, EP 704.451 (1996)
- <sup>53</sup> O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1097
- <sup>54</sup> O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Organomet. Chem.* **475** (1994) 99
- <sup>55</sup> O. Stelzer, *Monophosphines in : Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH Weinheim (1998) 71
- <sup>56</sup> M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), 73-82
- <sup>57</sup> M. Tepper, *Synthese von Aminosäurephosphanen und Darstellung von Derivaten des Triphenylphosphans durch Palladium-katalysierte P-C-Kupplung*, Dissertation, BUGH Wuppertal, 2000
- <sup>58</sup> M. Hingst, *Carboxylierte Phosphane*, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal, 1994
- <sup>59</sup> M. Hingst, eigene Arbeiten
- <sup>60</sup> M. Tepper, eigene Arbeiten
- <sup>61</sup> W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1588; *Angew. Chem. Int. Edit.Engl.* **32** (1993) 1524
- <sup>62</sup> L. Maier, in „Organic Phosphorus Compounds“ **1**, 4; Edit. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972
- <sup>63</sup> G. Elsner, in „Houben-Weyl, Methoden in der organischen Chemie“, Bd. E1, Phosphorverbindungen 1, Edit. M. Regitz, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1982

- <sup>64</sup> D. G. Gilheany, C. M. Mitchell, in S. Patai „The chemistry of functional groups - The chemistry of organophosphorus compounds“ **1**, 151 Edit. F. R. Hartley, John Wiley & sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990
- <sup>65</sup> A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **108** (1991) 27-110
- <sup>66</sup> H. Gilman, G. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 824-26
- <sup>67</sup> R. Luckenbach, L. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **32b** (1977) 1038-47
- <sup>68</sup> G. P. Schiemenz, H. U. Siebeneick, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1883-91
- <sup>69</sup> V. Ravindar, H. Hemling, J. Blum, H. Schumann, *Synth. Comm.* **22**(6) (1992) 841-51
- <sup>70</sup> *Inorg. Synth.* **21**(1992), 178-9
- <sup>71</sup> H. Zimmermann, K. Issleib, *Zeitsch. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 197-206
- <sup>72</sup> R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 146
- <sup>73</sup> R. F. Heck, in *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1985; A. de Meijere, F. Meier, *Angew. Chem.* **107** (1994) 2473; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **33** (1994) 2379
- <sup>74</sup> A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1456
- <sup>75</sup> J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **36**(21) (1995) 3609
- <sup>76</sup> Y. Xu, J. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1986) 1606
- <sup>77</sup> I. P. Beletskaya, Y. A. Veits, V. A. Leksunkin, V. L. Voss, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **7** (1992) 1645; Y. A. Veits, N. B. Karlstedt, N. S. Nasonova, A. A. Borisenko, I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.* **7** (1994) 2379
- <sup>78</sup> S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 748
- <sup>79</sup> T. Imamoto, T. Oshiki, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3975
- <sup>80</sup> O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **42** (1998) 413-20;
- <sup>81</sup> P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem* (1988) 1029-34
- <sup>82</sup> S. H. Korzeniowski, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* (1977) 3519
- <sup>83</sup> W. A. Herrmann, C. Broßmer, T. Priermeier, K. Öfele, *Organomet. Chem.* **481** (1994) 97
- <sup>84</sup> J. A. Zoltewicz, *Top. Curr. Chem.* **59** (1975) 33; J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, Amsterdam, 1968
- <sup>85</sup> A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, eigene Versuche

- <sup>86</sup> U. Jux, Synthese und Eigenschaften PH-funktioneller o-Hydroxyarylphosphane, Dissertation, Ernst- Moritz-Arndt-Universität Greifswald 1996
- <sup>87</sup> R. Schmutzler, D. Schomburg, R. Bartsch, O. Stelzer, Z. Naturforsch. B **39** (1984) 1177
- <sup>88</sup> C. E. Jones, B. L. Shaw, B. L. Turtle, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1974) 992; E. M. Miller, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1974) 480
- <sup>89</sup> T. B. Rauchfuss, F. P. Patino, D. M. Roundhill, Inorg. Chem. **14** (1975) 652
- <sup>90</sup> H. D. Empsall, B. L. Shaw, B. L. Turtle, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1976) 1500
- <sup>91</sup> T. B. Rauchfuss, Inorg. Chem. **16** (1977) 2967
- <sup>92</sup> H. D. Empsall, E. M. Hyde, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1975) 1690
- <sup>93</sup> C. A. Tolman, Chem. Rev. **77** (1977) 313
- <sup>94</sup> F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, Inorg. Chem. **35** (1996) 4103
- <sup>95</sup> M. Hingst, eigene Arbeiten
- <sup>96</sup> B. J. Dunne, A. G. Orpen, Acta Cryst. **C47** (1991) 345
- <sup>97</sup> E. Jahns, Arch. Pharm. **12** (1878) 212
- <sup>98</sup> A. Foelsing, D. P. 230.725
- <sup>99</sup> A. Rosenheim, H. Vermehren, Chem. Ber. **57** (1924) 1337
- <sup>100</sup> J. von Meulenhoff, Z. Anorg. Allg. Chem. **142** (1925) 373
- <sup>101</sup> S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, J. Org. Chem. **30** (1965) 2852
- <sup>102</sup> J. Bassett., P- J. Matthews, J. Inorg. Nucl. Chem. **40** (1978) 987
- <sup>103</sup> H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, J. Org. Chem **51** (1986) 629
- <sup>104</sup> W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 2567
- <sup>105</sup> M. D. Fryzuk, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 5491
- <sup>106</sup> H. Brunner, W. Pieronczyk, Angew. Chem. **91** (1979) 655
- <sup>107</sup> T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Lett. (1974) 4405
- <sup>108</sup> A. Börner, J. Ward, K. Kortus, H. B. Kagan, Tetrahedron Assymetry **4** (1993) 2219-28
- <sup>109</sup> L. B. Fields, E. N. Jacobsen, Tetrahedron Assymetry **4** (1993) 2228-40
- <sup>110</sup> H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 6429

- <sup>111</sup> W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **92** (1994) 21-33
- <sup>112</sup> O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organometal. Chem.* **475** (1994) 99-111
- <sup>113</sup> T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2359
- <sup>114</sup> W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, DE 3921295 A1 3.1.1991
- <sup>115</sup> C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2762
- <sup>116</sup> T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2359; C. A. Tolman, W. C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2774
- <sup>117</sup> M. Hingst, eigene Versuche
- <sup>118</sup> K. Vrieze, H. G. Volger, A. P. Praat, *J. Organometal. Chem.* **15** (1968) 195-208
- <sup>119</sup> S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd.1, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1993
- <sup>120</sup> D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5315
- <sup>121</sup> H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1984
- <sup>122</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1987, S. 153
- <sup>123</sup> B. Zeeh, J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **2** (1969) 111
- <sup>124</sup> D. H. Williams, R. S. Ward, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **90**(4) (1968) 966
- <sup>125</sup> M. Baudler, A. Zarkdas, *Chem. Ber.* **104** (1965) 1034
- <sup>126</sup> W. Gee, R. A. Shaw, B. C. Smith, *Inorg. Synth.* **9** (1967) 19.
- <sup>127</sup> M. Shimoni, J. Azran, O. Buchman, *Journal of labelled compounds & radiopharmaceuticals* **25**(6) (1988) 685-8
- <sup>128</sup> B. R. Baker, R. E. Schaub, J. P. Joseph, F. J. McEvoy, J. H. Williams, *J. Org. Chem.* **17** (1952) 164
- <sup>129</sup> C. M. Broßmer, *Neue Katalysatoren für die Heck- Olefinierung von Chlor- und Bromaromaten*, Dissertation TU München 1994
- <sup>130</sup> J. Chatt, F. A. Hart, H. R. Watson, *J. Inorg. Chem* (1962) 2537-45
- <sup>131</sup> K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **16** (1977) 1389