

**Neue Synthesen chiraler
und
polar funktionalisierter
Phosphanliganden**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften,
angefertigt im Fachbereich 9, Chemie
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

Thomas Nickel
aus Wuppertal

Wuppertal 2000

Eingereicht am: 04. 09. 2000

Mündliche Prüfung am: 15. 12. 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. O. Stelzer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1997 bis September 2000 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9, Chemie, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater

Herrn Prof. Dr. O. Stelzer

für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas sowie für seine hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herr Prof. Dr. D. J. Brauer, Herr Dr. P. Machnitzki und Herr Dipl. Chem. K. Kottsieper führten die Röntgenstrukturanalysen durch.

Frau I. Polanz unterstützte diese Arbeit durch die Aufnahme der NMR-Spektren.

Frau Dipl. Chem. E. Smets hat die massenspektrometrischen Messungen durchgeführt.

Frau Dipl. Biol. K. Behrendt führte die CAS-Online-Recherchen durch.

Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische und Organische Chemie, insbesondere Dipl. Chem. S. Roßenbach, Dipl. Chem. S. Schenk und meinen Laborkollegen Dr. O. Herd, Dr. P. Machnitzki, Dipl. Chem. C. Liek und Dipl. Chem. U. Kühner für das freundschaftliche Arbeitsklima

Abstract

Twofold hydroxylated chiral secondary and tertiary phosphines (**2a-d**) have been obtained in good yields by ringopening reactions of R-(+)-2,3-epoxy-1-propanol with primary or secondary phosphines respectively in the superbasic medium DMSO/KOH.

Subsequent treatment of the compounds **2a**, **2d** with PhB(OH)₂ leads to new chiral dioxaborolane containing ligands (**3a**, **b**) with Lewis acid moieties in the periphery. The X-ray structural analysis of **3a** reveals the boron substituted aromatic ring system to be almost coplanar with the dioxaborolan moiety.

Watersoluble derivatives (**2e**, **g**) are accessible by Pd-catalyzed P-C coupling reaction of the secondary phosphine **2c** with suitable substituted aryl iodides or by nucleophilic aromatic substitution of fluorine in *o*-F-C₆H₄-SO₃Na with **2c** in DMSO/KOH, respectively.

Improved methods have been developed for the synthesis of mono- and bidentate phosphine ligands (**4a-f**, **5a-g**) bearing chiral dioxolane systems. Compounds **4a** and **4d** are obtained enantiomerically pure, while the other phosphines are formed as mixtures of diastereoisomers with homochiral β-carbon atoms. Resolution of these mixtures by fractional crystallisation is described in three cases, leading to diastereomerically pure compounds with up to six centers of chirality.

Introduction of polar substituents like sulfonic or guanidinium groups in the aromatic ring system of **4a** was achieved by Pd-catalyzed P-C-coupling reactions of the secondary phosphine **4c** with *p*-I-C₆H₄-SO₃Na or *m*-I-C₆H₄-NC(NMe₂)(NH₂), respectively.

On reaction with PdCl₂(COD) the phosphines **2a**, **3a**, **4a** yield square planar complexes **6-8** of the composition PdCl₂L₂ either as *cis* or as *trans* isomers, depending on the steric hindrance and the solvent used. Neutral and cationic Rh(I)-complexes **10-13** are obtained on treatment of **4a**, **5a**, **5b** with [RhCl(NBD)]₂.

The preparation of the new enantiomerically pure bis(phospholane) ligand **19** is described, using PH₃ as a starting material. The tosylated derivative **20** is obtained by reaction of **18** with threitol ditosylate in a 1:1 stoichiometry. **20** is a valuable synthon for the preparation of C₁-symmetric diphosphines.

The following part of this work deals with the synthesis of new chiral electron rich phosphines with functionalized bulky cyclohexyl substituents. Base catalyzed addition of PhPH₂ or Ph₂PH to a Michael system affords the phosphines **21** and **22**, which may easily be hydrolyzed yielding water soluble carboxylated compounds.

Employing PH₃ the phospho analogue of the amino acid glycine **23** has been obtained by nucleophilic substitution of chloride in ClCH₂COONa in liquid ammonia. On radical initiated addition of **23** to higher olefins, tertiary phosphines **25** and **26** with tensidic character are formed.

The last part of this work is concerned with the synthesis of the new phosphonomethyl derivatives of triphenylphosphine **31**, **32**. They are accessible in a two stage synthesis using *o*-iodobenzylchloride or *m*-iodobenzylbromide as starting materials. Arbuzov reaction with P(OEt)₃ and Pd-catalyzed P-C coupling reactions with Ph₂PH gave the esters **28**, **29**. Purification of **28** was achieved via its BH₃ adduct **30**.

The catalytic activities of some of the phosphines (**2a**, **d**, **3a**, **b**, **4a**, **d**, **31**, **32**) in a Pd-catalyzed C-C cross coupling reaction (Suzuki reaction) have been investigated.

All compounds have been identified by NMR-spectroscopy and if possible by mass spectrometry. The structures of the phosphines **3a**, **20** and the phosphine oxide **4g** have been determined by X-ray structural analysis.

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahre
Abb.	Abbildung
AIBN	2, 2'-Azo-bis-(2-methyl-propionsäurenitril)
Ar	Aryl
ber.	berechnet
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
COD	1, 5-Cyclooctadien
COSY	COrrrelated SpectroscopY (NMR)
d	Tage
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
gef.	gefunden
Gl.	Reaktionsgleichung
h	Stunden
$^nJ(XY)$	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindungen (NMR)
Kap.	Kapitel
L	Ligand
Lit.	Literatur
l.r.	long range-Kopplung (NMR)
M	Molarität
M ⁺	Molekülion (MS)
m	Multipllett (NMR)
Me	Methyl
min	Minuten
n. b.	nicht beobachtet
NBD	Norbornadien
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	<i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -
Ph	Phenyl
s, d, dd, t	Singulett, Dublett, Dublett von Dubletts, Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TPPTS	Tris-(natrium- <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan
d. Th.	der Theorie
i. Vak	im Vakuum

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Entwicklung der asymmetrischen Katalyse

In der modernen industriellen chemischen Synthese spielt die Entwicklung und Anwendung katalytischer Prozesse eine bedeutende Rolle. Durch Verringerung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wird die Umsatzgeschwindigkeit um bis zu zehn Größenordnungen erhöht. Dies hat zur Folge, daß eine Reaktionsführung unter deutlich milderen Bedingungen (niedriger Druck bzw. Temperatur) ermöglicht wird.

Die *homogene* Katalyse nahm insbesondere seit der Entwicklung der ersten löslichen Rhodium(I)-Komplekkatalysatoren durch Wilkinson und Osborne im Jahre 1966¹ einen sehr raschen Aufschwung und wurde in sehr kurzer Zeit auf Verfahren im industriellen Maßstab übertragen.

Bereits sehr frühzeitig wurde auch die Entwicklung *stereoselektiver* Katalyseverfahren intensiv vorangetrieben, um die multiplikative Übertragung der stereochemischen Information durch einen chiralen Komplekkatalysator zu nutzen. Hier sind insbesondere die 1968 veröffentlichten Pionierarbeiten von Knowles und Sabacky² in den USA sowie von Horner und Mitarbeitern³ in Deutschland zu nennen, die unabhängig voneinander, durch Austausch der Triphenylphosphan-Liganden im Wilkinson-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ gegen optisch aktive Phosphane, Katalysatoren entwickelten, die in der Lage waren, prochirale Acrylsäurederivate enantioselektiv zu hydrieren.

Nach diesen vielversprechenden ersten Ergebnissen wurden in der Folgezeit eine Vielzahl weiterer chiraler Phosphanliganden dargestellt, die den von ihnen abgeleiteten Katalysatorsystemen zunehmende Aktivität und Selektivität verliehen.

Sehr bald zeigte sich, daß durch Verwendung von Diphosphanen als chelatisierende Komplexliganden eine erhebliche Steigerung der Selektivität möglich war. Der von Kagan und Mitarbeitern 1971 entwickelte Ligand DIOP^{4,5} (Abb. 1-1, **L1**), der in einer

fünfstufigen Synthese aus Weinsäure dargestellt wurde, ist bis heute einer der effizientesten Liganden für die asymmetrische Hydrierung einer großen Anzahl Substrate. Weitere chirale Diphosphane, meist mit asymmetrischen C-Atomen, aber auch mit asymmetrischen P-Atomen wie z.B. DIPAMP, sind in Abb. 1-1 zusammengestellt.

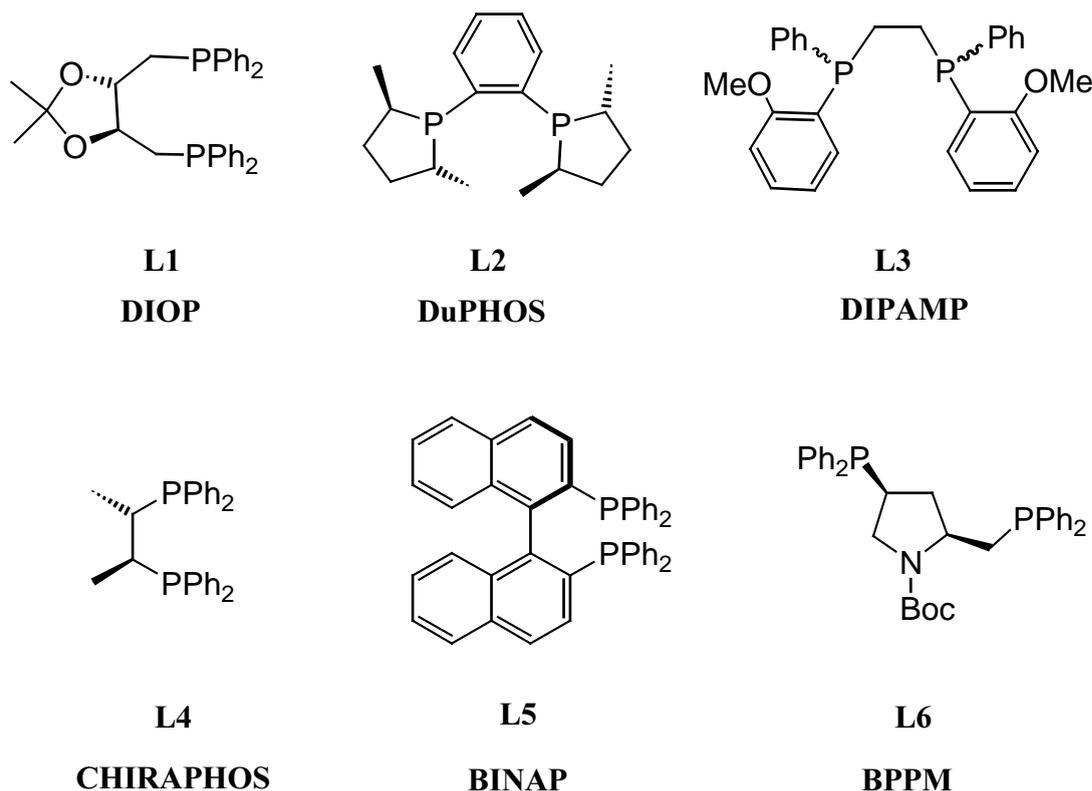


Abb. 1-1. Chirale Diphosphane

Der Ligand BINAP (**L5**)⁶ weist als Chiralitätselement ein axialchirales Binaphthylrückgrat auf.

Zum Aufbau solcher chiraler zweizähliger Phosphane wird oftmals der „chiral pool“ als Quelle der chiralen Information genutzt. So leiten sich die Liganden **L1** und **L4** von der Weinsäure ab, **L6** ist ein Derivat der Aminosäure Prolin⁷. Weitere Liganden, die sich von diversen anderen Naturstoffen wie Mandelsäure⁸, Milchsäure⁹, verschiedenen Terpenen¹⁰ oder auch von Zuckern¹¹⁻¹⁴ ableiten, gelangten ebenfalls zur Anwendung.

Trotz der großen Anzahl der im Laufe der letzten 25 Jahre entwickelten Ligandensysteme und der oft beeindruckenden Resultate im Hinblick auf die Aktivität und Selektivität in vielen katalytischen Prozessen, blieben dennoch einige grundsätzliche Fragen über die Zusammenhänge zwischen strukturellen Parametern des chiralen Katalysators und seiner Aktivität bzw. Selektivität unbeantwortet. Die Suche nach geeigneten Katalysatoren für einen bestimmten Prozeß verläuft daher auch heute noch überwiegend nach dem „trial and error“-Verfahren.

Es wurden jedoch im Laufe des letzten Jahrzehnts Konzepte entwickelt, die, ähnlich wie die bekannten Tolman'schen Parameter zur Charakterisierung einzähniger Phosphane¹⁵, eine systematische Beschreibung der Ligandeneigenschaften zweizähniger Phosphane zum Ziel haben, um auf diese Weise Aussagen über die Struktur-Wirkungs-Beziehung in Komplexkatalysatoren machen zu können. Insbesondere die Aktivität und Regioselektivität von Rhodium-Diphosphan-Komplexen in der Hydroformylierung terminaler Olefine wurden auf der Grundlage des „natural bite angle“-Konzepts¹⁶ eingehend untersucht^{17,18}.

Die Synthese sowohl chiraler als auch achiraler Diphosphane für ein systematisches „Liganden-screening“ ist meist aufwendig und kostspielig. Daher kommt der Entwicklung neuer, verbesserter Methoden zur Darstellung zweizähniger Phosphane unter Variation des Ligandenrückgrats eine besondere Bedeutung zu.

Neben den sterischen Parametern zweizähniger Phosphane unter Einbeziehung des Ligandenrückgrats sowie der peripheren molekularen Untereinheiten, die zusammen die Geometrie der Metallbindungsstelle festlegen, sind die elektronischen Eigenschaften der Donoratome (σ -/ π -Donor-/Akzeptorvermögen) die zweite Einflußgröße für die Bildung katalytisch aktiver Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere bei Substraten wie Ketonen, α -Ketoestern und Iminen, deren asymmetrische katalytische Reduktion bisher nur in wenigen Fällen mit zufriedenstellender Enantioselektivität gelang^{19,20}, scheint die Verwendung elektronenreicher Phosphane wie z. B. DuPHOS (**L2**) essentiell zu sein^{21,22}. Die Entwicklung neuer elektronenreicher Peralkylphosphane mit chiraler Peripherie und/oder chiralem Ligandenrückgrat ist daher von besonderem Interesse.

1.2 Polar modifizierte Phosphanliganden

Einige der aktivsten Phosphanliganden, die in der homogenen Katalyse Verwendung gefunden haben, besitzen zusätzliche Funktionalitäten, wie z. B. Alkoxyfunktionen (**L1**, **L3**), in der Peripherie des Liganden oder im Ligandenrückgrat. Ebenso konnte gezeigt werden, daß die Einführung einer Hydroxygruppe in der Ligandenperipherie bei manchen katalytischen Prozessen zu einer Selektivitätssteigerung führen kann^{23,24}. Es wird angenommen, daß Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen die Funktion eines intramolekularen Solvensmoleküls übernehmen und somit Koordinationsstellen reversibel besetzen²⁵. Darüberhinaus könnte die Ausbildung von Chelatringen solcher hemilabilen P-O-Hybridliganden die stereodifferenzierenden Eigenschaften des Übergangsmetall-Komplexes zusätzlich verstärken. Ein systematischer Vergleich zwischen β -Alkoxy- und β -Hydroxyalkylphosphanen als Liganden in der asymmetrischen Hydrierung wurde 1995 von A. Börner und Mitarbeitern durchgeführt²⁶.

Neben der Änderung der chemischen Eigenschaften des Phosphanliganden (Donorstärke, Basizität etc.) werden durch die Einführung hydroxylierter Seitenketten auch physikalische Eigenschaften, u. a. die Löslichkeit in polaren Medien, beeinflusst. Mehrfach hydroxylierte Phosphane stellen somit potentielle Liganden für homogenkatalytische Prozesse im Zweiphasensystem Wasser / organisches Lösungsmittel dar²⁷. Die Zweiphasenkatalyse^{28,29} besitzt gegenüber der herkömmlichen homogenen Katalyse in organischen Solventien folgende Vorteile:

- ◆ Einfache Abtrennung des wasserlöslichen Katalysators von der (organischen) Produktphase
- ◆ Geringer Schwermetallgehalt in den Reaktionsprodukten
- ◆ Wasser als preiswertes und ökologisch unbedenkliches Lösungsmittel.

Die Übertragung von Wasserlöslichkeit auch auf chirale Phosphanliganden für die asymmetrische Katalyse ist bisher jedoch nur auf wenige Beispiele beschränkt geblieben (s. Abb. 1-2, **L7-L9**)³⁰⁻³².

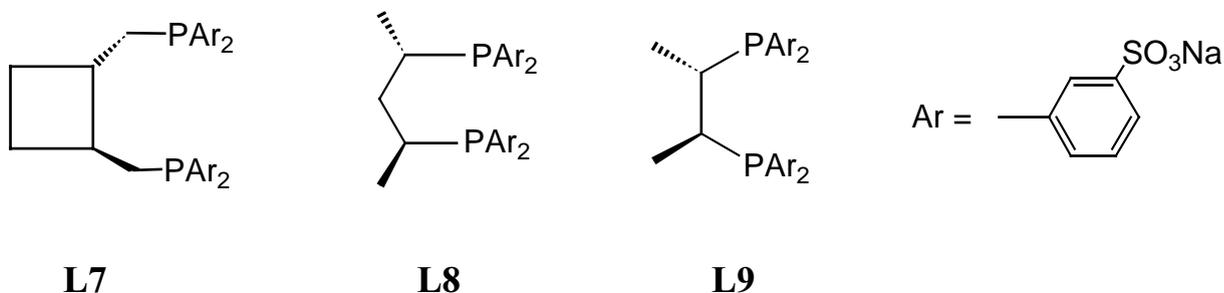


Abb. 1-1: Chirale wasserlösliche Diphosphane

Wie in den Beispielen **L7-L9** (Abb. 1-2) erfolgt die Vermittlung der Wasserlöslichkeit meist über Sulfonatgruppen, die häufig durch Direktsulfonierung eingeführt werden. Alternativ dazu kann die Wasserlöslichkeit der Katalysatoren auch durch die Einführung von Phosphanen mit anderen anionischen³³⁻³⁵, kationischen³⁶⁻³⁹ oder ungeladenen hydrophilen Gruppen⁴⁰ erreicht werden. Über Phosphane mit Phosphonatgruppen, die im Vergleich zu Sulfonatgruppen eine zusätzliche negative Ladung tragen, wurde erstmals 1994 in der Literatur berichtet⁴¹. Weitere Triphenylphosphanderivate, einschließlich des phosphonierten Analogon zum bekannten TPPTS-Liganden⁴², wurden in der Folgezeit dargestellt^{43,44}.

Zur Optimierung der Katalysatoren im Zweiphasensystem für unterschiedliche Reaktionstypen und verschiedene Substrate ist die Entwicklung einer systematischen Methodik zum modularen Aufbau solcher polar modifizierter Triphenylphosphanderivate ein wichtiger Schritt. Als Synthesestrategien sind hierfür in den letzten Jahren zwei grundlegende Verfahren entwickelt worden:

- ◆ Nucleophile Phosphinierung von polar substituierten Arylhalogeniden mit Alkalimetallphosphiden^{45,46} (u. a. im „superbasischen Medium“ DMSO/KOH)
- ◆ Metallkatalysierte P-C-Kupplungsreaktion von primären oder sekundären Phosphanen mit polar substituierten Aryliodiden⁴⁷.

Neben Triarylphosphanen sind auch polar modifizierte Phosphane mit langkettigen Alkylresten für die Zweiphasenkatalyse von besonderem Interesse. Aufgrund ihres Tensidcharakters sollten solche Phosphane in der Lage sein, Micellen zu bilden⁴⁸. Dies macht hiervon abgeleitete Rhodiumkomplexe zu potentiellen Katalysatoren für die micellare Zweiphasen-Hydroformylierung⁴⁹ langkettiger, in Wasser unlöslicher Olefine.

1.3 Problemstellung

Das Hauptinteresse des ersten Teils dieser Arbeit galt der Darstellung chiraler sekundärer und tertiärer Phosphane und Diphosphane mit mehrfach hydroxylierten Seitenketten sowie zusätzlich polar substituierten Derivaten als potentiellen Liganden für die Zweiphasenkatalyse. Hierbei ergaben sich folgende Teilaspekte:

- ◆ Entwicklung geeigneter Synthesemethoden zur Einführung mehrfach hydroxylierter Seitenketten
- ◆ Darstellung zusätzlich polar substituiertes Derivate durch P-C-Kupplungsreaktionen oder nucleophile Phosphinierung
- ◆ Überführung der chiralen Diolsysteme in Dioxaborolan- und Dioxolanringsysteme bzw. Entwicklung alternativer Synthesestrategien sowie die Darstellung polar substituiertes Derivate
- ◆ Trennung der diastereomeren Diphosphane an ausgewählten Beispielen
- ◆ Untersuchung der katalytischen Aktivität der dargestellten Phosphane an ausgewählten Beispielen
- ◆ Untersuchungen zur Koordinationschemie der dargestellten Phosphane.

Eine weitere Aufgabenstellung bestand in der Entwicklung verbesserter Methoden zur Darstellung elektronenreicher Phosphane. Hierbei sollten zwei Verbindungsklassen bearbeitet werden:

- ◆ Polar substituierte Cyclohexylphosphane
- ◆ Zweizählige Phosphane mit chiralen Phospholengruppen.

Neue amphiphile Phosphanliganden mit Tensidcharakter sollten ausgehend von Phosphinoessigsäure aufgebaut werden.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer phosphonierter Phosphanliganden sollte die polare Phosphonatgruppe über eine Methylenbrücke flexibel mit dem aromatischen Kern eines Triphenylphosphan-Grundgerüsts verknüpft werden. Auch hier sollte die palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktion („Hetero-Heck-Reaktion“) zur Anwendung kommen.

Alle im Rahmen der Arbeit dargestellten Phosphane sowie ihre Metallkomplexe sollten eingehend NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Strukturen repräsentativer Phosphanliganden sollten durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt werden.

2 Synthese und Charakterisierung von Phosphanen mit hydroxylierten Seitenketten

2.1 Synthese der Verbindungen 1, 2a- d

Die hauptsächliche Zielsetzung zu Beginn dieser Arbeit war, möglichst einfache und effiziente Methoden zu entwickeln, um polare Hydroxyalkyl-Reste in die Peripherie von Phosphanliganden einzuführen und hierbei geeignete Wege zu finden, die auch die Einbeziehung chiraler Seitenketten ermöglichen. Synthesestrategien, die gegenüber der Verwendung vielfach funktionalisierter Zuckerbausteine den Vorteil weniger komplexer Edukte besitzen, sind einerseits die Addition von sekundären Phosphanen an Aldehyde⁵⁰ sowie andererseits die nucleophile Ringöffnung chiraler Epoxide.⁵¹⁻⁵⁵ Diese sind in großer Anzahl kommerziell preiswert erhältlich oder durch enantioselektive Synthesen, wie z.B. die Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen^{56,57}, gut zugänglich. Ein erstes Ziel der vorliegenden Arbeit war die Umsetzung primärer und sekundärer Phosphate mit enantiomerenreinem (*R*)-(+)-Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) zur Einführung eines chiralen 2,3-Dihydroxypropylrestes.

Für die Erzeugung des für die Ringöffnung notwendigen Phosphornucleophils bieten sich, ausgehend von primären oder sekundären Phosphanen, grundsätzlich zwei Möglichkeiten an:

- ◆ Metallierung des Phosphans mit *n*-BuLi, MeLi, NaNH₂ u. ä.
- ◆ Gleichgewichtsdeprotonierung des Phosphans im „superbasischen Medium“ DMSO/KOH^{58,59}

Die Deprotonierung in DMSO/KOH besitzt gegenüber der Metallierung den Vorteil, daß sich neben sekundären auch primäre Phosphane oder PH_3 umsetzen lassen und somit primäre bzw. sekundäre Phosphane zum systematischen Aufbau multifunktionaler Phosphane zugänglich sind.

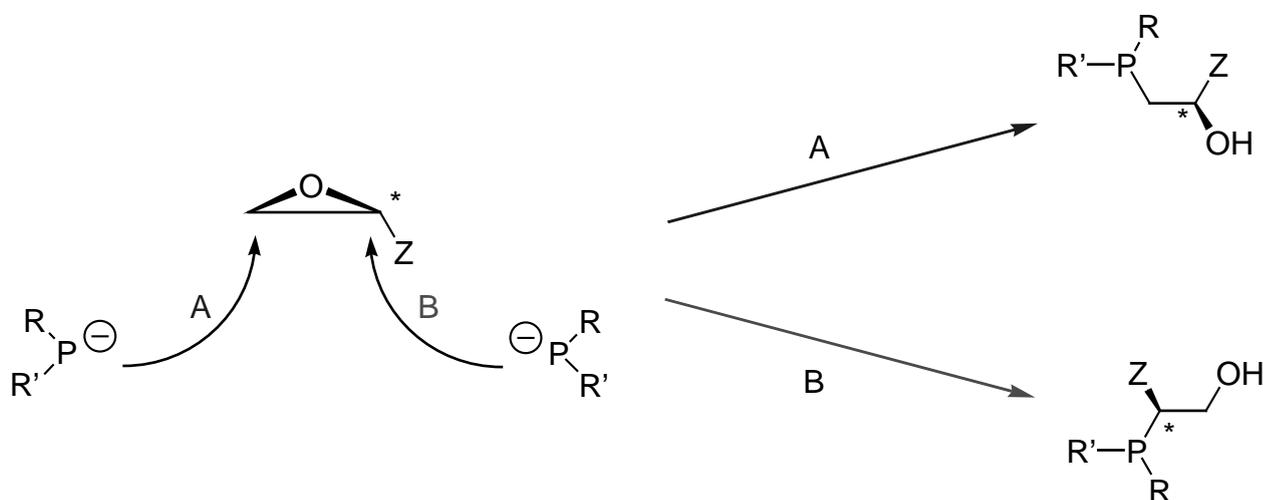
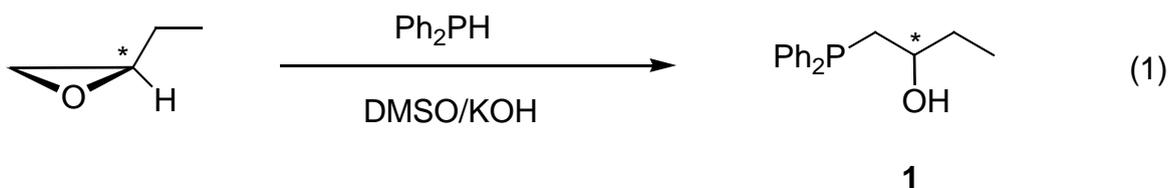


Abb. 2-1. Nucleophile Ringöffnung von Epoxiden; mögliche Reaktionsprodukte.

Die Ringöffnungsreaktion des Epoxids verläuft in den meisten Fällen sowohl regio- als auch stereoselektiv, wie auch durch theoretische Studien belegt werden konnte^{60,61}. So erfolgt der Angriff des Nucleophils bevorzugt am weniger substituierten C-Atom (s. Abb. 2-1, A). Hierbei erfolgt eine Inversion der Konfiguration, während die des höher substituierten, asymmetrischen C-Atoms erhalten bleibt. Dies führt bei Verwendung unsymmetrischer sekundärer Phosphane ($\text{R} \neq \text{R}'$) zu diastereomeren Verbindungen, die C- und P-chiral sind, bei Verwendung symmetrischer Phosphane, wie Phenyl- oder Diphenylphosphan sowie enantiomerenreiner Epoxide wird dagegen eine enantiomerenreine Verbindung erhalten.

Vorversuche mit den racemischen Epoxiden 1-Butenoxid sowie *rac*-Glycidol zeigten den erwarteten glatten Reaktionsverlauf, der leicht anhand der allmählichen Entfärbung des Reaktionsgemisches verfolgt werden kann. So lieferte die Umsetzung von Diphenylphosphan mit 1-Butenoxid in DMSO/KOH (Gl. 1) nur ein Produkt ($\delta\text{P} = -21.25$ ppm), wie mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden konnte.



Durch Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektrums konnte der Substitutionsgrad des hydroxylsubstituierten C-Atoms C6 ($\delta\text{C} = 70.85$ ppm, $^2J(\text{CP}) = 16.3$ Hz) in **1** bestimmt werden. Die Bildung eines primären Alkohols gemäß B (s. Abb. 2-1) kann somit ausgeschlossen werden.

Der Erhalt der Stereochemie konnte durch Umsatz von Phenylphosphan mit 2.2 Äquivalenten Glycidol belegt werden. Das Produkt der Reaktion mit racemischem Glycidol zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale ($\delta\text{P} = -32.4, -33.8, -34.4$ ppm) im Verhältnis 1:2:1, die verschiedenen Stereoisomeren zugeordnet werden können. Die möglichen Stereoisomeren sind in Abb. 2-2 dargestellt.

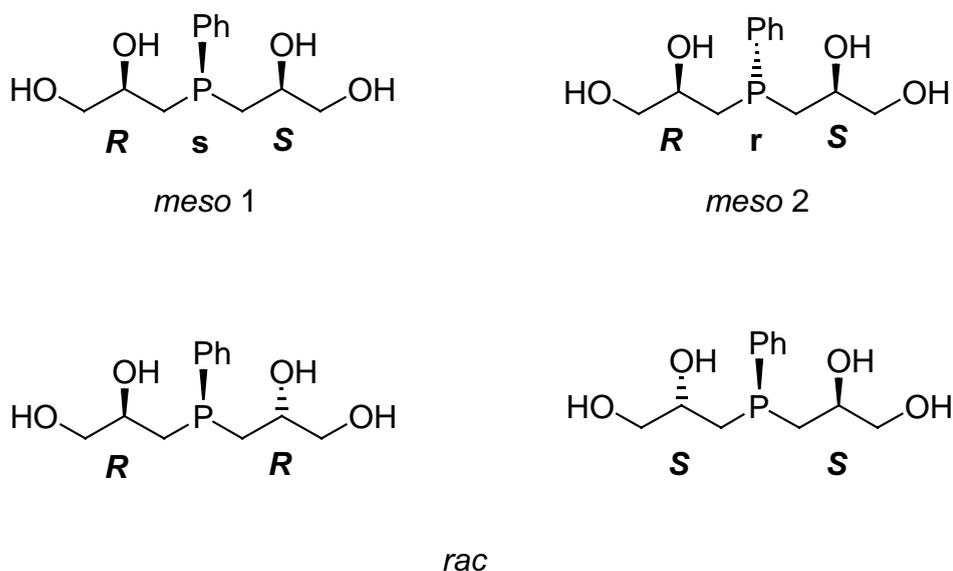
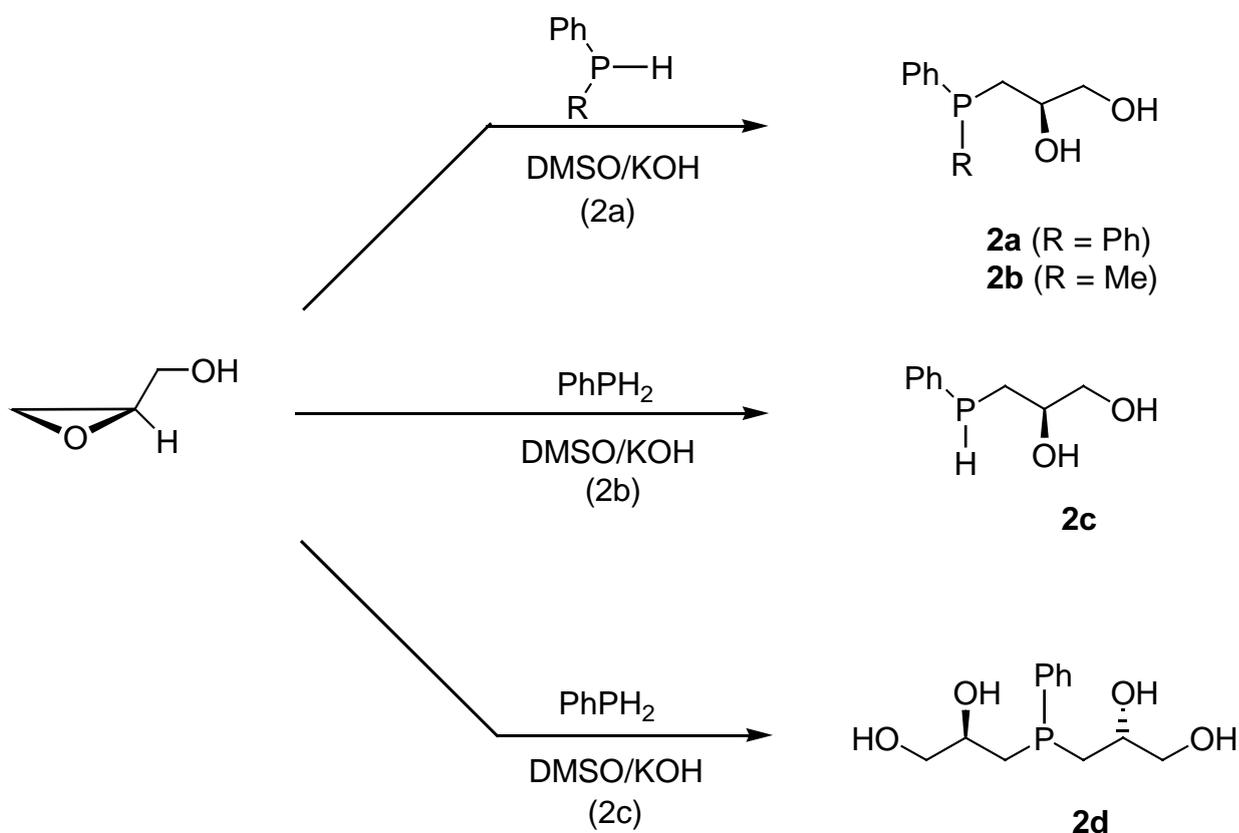


Abb. 2-2. Mögliche Stereoisomere von **2d** (s. Schema 2-1, S. 11).

Es wird deutlich, daß aufgrund der Symmetrie der Verbindung vier Stereoisomere entstehen können. Die *meso*-Verbindungen besitzen, aufgrund der unterschiedlich konfigurierten chiralen Seitenketten, das P-Atom als ein zusätzliches Pseudo-chiralitätszentrum, so daß zwei verschiedene *meso*-Verbindungen mit chemisch inäquivalenten P-Atomen entstehen. Im Falle der Stereoisomere mit homochiralen Seitenketten entfällt dieses Asymmetriezentrum und es ergibt sich ein Paar von

Enantiomeren, welches im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal mit doppelter Intensität erzeugt.

Eben dieses Signal ($\delta\text{P} = -33.8$ ppm) zeigt auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes **2d**, welches bei der Umsetzung mit enantiomerenreinem (*R*)-(+)-Glycidol entsteht. Hieraus ergibt sich zweifelsfrei, daß die Umsetzung ohne Epimerisierung verläuft. In gleicher Weise wurden durch Variation des eingesetzten Phosphans bzw. der Stöchiometrie die Phosphane **2a**, **2b** und **2c** dargestellt (s. Schema 2-1).



Schema 2-1. Darstellung der Phosphane **2a-d**

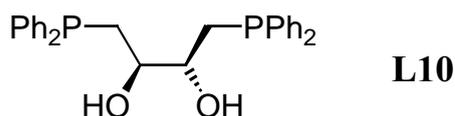
Während die Synthesen der Verbindungen **2a**, **2b** und **2c** mit stöchiometrischen Mengen (*R*)-(+)-Glycidol erfolgten, mußte zur Darstellung von **2d** ein Überschuss von 10 – 20 % an Glycidol eingesetzt und die Reaktionszeit von ca. 1 h auf 3 h verlängert werden. Darüber hinaus ist das Phosphan **2d** oberhalb von 70 °C thermisch instabil, wodurch seine Einsatzmöglichkeit in katalytischen Prozessen eingeschränkt ist.

2.2 Charakterisierung der Phosphane 1, 2a-d

Das Diphenylphosphanderivat **2a** entsteht bei der beschriebenen Synthese, ebenso wie **2d**, in enantiomerenreiner Form (**2a**: $[\alpha]_D^{20} = -19.4^\circ$, ($c = 1.3$, CH_2Cl_2); **2d**: $[\alpha]_D^{20} = -25.7^\circ$, (Reins.)), während die Verbindungen **2b** und **2c** aufgrund der asymmetrischen P-Atome als Gemische von je zwei Diastereomeren anfallen. Diese erzeugen jeweils zwei deutlich separierte Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**2b**: $\delta\text{P} = -39.1$; -41.0 ppm, **2c**: $\delta\text{P} = -63.1$; -63.4 ppm). Beide Signale des sekundären Phosphans **2c** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Aufspaltung mit einer typischen $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 211.8 Hz⁶². Sie sind zudem im Vergleich zum Diphenylphosphan ($\delta\text{P} = -42$ ppm⁶³), aufgrund des +I-Effektes des Alkylrestes, deutlich zu hohem Feld verschoben. Auch die chemischen Verschiebungen δP der übrigen Phosphane liegen in den für Diarylalkyl- bzw. Dialkylarylphosphane typischen Bereichen.

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektren, der Größe der Kopplungskonstanten sowie durch Vergleich mit strukturanalogen literaturbekannten Verbindungen (z.B. **L10**).

Die Signale der α -C-Atome der Hydroxyalkylreste der tertiären Phosphane liegen im Bereich von $\delta\text{C} = 33 - 38$ ppm mit $^1J(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten zwischen 12.2 und 14.2 Hz. Ein Vergleich mit $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des (*R,R*)-1,4-Bis(diphenylphosphino)-2,3-dihydroxybutan (**L10**), das von R. Descheneaux und J. Stille erstmals dargestellte Hydrolyseprodukt des (*R,R*)-DIOP⁶⁴ ($\delta\text{C}(\alpha) = 33.7$ ppm, $^1J(\text{CP}) = 13.2$ Hz⁶⁵), ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der Signale.



Die α -C-Atome der diastereomeren sekundären Phosphane **2c** erzeugen im Vergleich dazu hochfeldverschobene Signale bei $\delta\text{C} = 27.92$ bzw. 27.97 ppm mit $^1J(\text{PC})$ -Aufspaltungen von 14.2 bzw. 13.2 Hz.

Die Signale der Methin-C-Atome in β -Position liegen einheitlich in einem engen Bereich von δC zwischen 70 und 72 ppm mit $^2J(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten von 13.0 bis 16.3 Hz (**L7** (S. 5): $\delta\text{C}(\beta) = 72.0$ ppm, $^2J(\text{CP}) = 14.8$ Hz). Hinsichtlich der Größe der Aufspaltung bildet auch hier das sekundäre Phosphan **2c** eine Ausnahme ($^2J(\text{CP}) = 8.1$ bzw. 9.2 Hz). In einem ähnlichen Bereich von δC (67.3 – 68.2 ppm) liegen auch die chemischen Verschiebungen der Signale der hydroxylsubstituierten γ -C-Atome. Auch sie zeigen $^3J(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten in dem für Alkylphosphane typischen Bereich von 6.1 bis 9.2 Hz.

Das Phosphan **1** ist in γ -Position nicht hydroxylsubstituiert, entsprechend zeigt dieses C-Atom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine deutlich abweichende Resonanzfrequenz. Die Resonanz des γ -C-Atoms des 2-Hydroxybutylrestes erscheint bei $\delta\text{C} = 31.66$ ppm ($^3J(\text{CP}) = 7.1$ Hz), das C-Atom der terminalen Methylgruppe erzeugt lediglich ein Singulett bei $\delta\text{C} = 10.0$ ppm.

Die Anzahl der Signale in den oben diskutierten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird durch die Stereochemie der Verbindungen bestimmt. Die Diphenylphosphanderivate **1** und **2a** zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für jedes C-Atom ihrer Alkylreste nur ein Signal. Durch ^{13}C -Substitution in einem der Phenylreste wird hingegen ein neues Stereozentrum am P-Atom erzeugt, wodurch diese Phenylreste diastereotop werden und somit potentiell anisochron sind. Eine analoge Betrachtung des Dialkylarylphosphans **2d** läßt hier eine doppelte Anzahl der Signale der Alkyl-C-Atome erwarten. Dies konnte durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt werden. **2b** und **2c** liefern, da hier jeweils zwei Diastereomere vorliegen, einen verdoppelten Signalsatz.

Somit sind für die C-Atome der Phenylreste aller hier diskutierten Verbindungen, mit Ausnahme von **2d**, acht Signale in dem für aromatische C-Atome typischen Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zu erwarten. Durch Linienkoinzidenz werden teilweise nur sieben Signale beobachtet (**2a**, **2b**), sie zeigen jedoch alle die für unsubstituierte Phenylreste in Arylphosphanen typischen Signalreihenfolgen, d.h. die Signale der *ipso*-C-Atome erscheinen bei tiefstem Feld, gefolgt von denen der *ortho*-, *para*- und *meta*-C-Atome⁶⁶. Die Größe der Kopplungskonstanten und die relativen Signalintensitäten wurden zusätzlich zur eindeutigen Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen herangezogen. Im Falle der Verbindungen **2b** und **2c**, die als

Diastereomere Gemische anfielen, ist jedoch eine Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den jeweiligen Diastereomeren nicht möglich.

Die ^1H -NMR-Spektren der Phosphane **1** und **2a–d** zeigen jeweils deutlich separierte Resonanzen für die aromatischen Protonen. Sie repräsentieren, wie für einfach substituierte Phenylreste zu erwarten, den AA'BB'C-Teil von AA'BB'CX-Spinsystemen ($\text{A}, \text{A}', \text{B}, \text{B}', \text{C} = ^1\text{H}$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$)⁶⁷, deren Analyse aufgrund der zu geringen Auflösung der Spektren nicht möglich war.

Weiterhin zeigen sämtliche ^1H -NMR-Spektren im Bereich zwischen 1 und 4-5 ppm sehr komplexe Linienmuster. Sie resultieren aus den verschiedenen diastereotopen Protonen der Methylengruppen und den Methinprotonen. Bei allen hier diskutierten Verbindungen sind sowohl die Protonen der α -Methylengruppen, als auch die der γ -Methylengruppen diastereotop. Sie repräsentieren im Falle der Verbindungen **2a** und **2b** zusammen mit den Methinprotonen und dem jeweiligen P-Atom ABCDEX-Spinsysteme ($\text{A}, \text{B}, \text{C}, \text{D}, \text{E} = ^1\text{H}$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$). Das ^1H -NMR-Spektrum des diastereomerenreinen Phosphans **2d** sollte aufgrund der schon diskutierten Diastereotopie der beiden Alkylreste für deren Protonen einen nochmals verdoppelten Signalsatz zeigen; hierbei wird bereits vereinfachend die Kopplung der diastereotopen Protonen über das P-Atom hinweg vernachlässigt. Eine genaue Angabe der chemischen Verschiebung δH und der Kopplungskonstanten ist daher für diese Protonen meist nicht möglich. Dennoch gelingt in vielen Fällen eine Zuordnung der Multipllettstrukturen zu den entsprechenden Protonengruppen innerhalb eines Moleküls auf der Basis der chemischen Verschiebungen δH sowie der Integralverhältnisse.

Das ^1H -NMR-Spektrum der diastereomeren sekundären Phosphane **2c** zeigt jeweils ein zusätzliches Signal für die phosphorgebundenen H-Atome mit Dublett von Dublett von Dublett-Aufspaltungen, die aus den Kopplungen zum P-Atom sowie zu den beiden α -Methylenprotonen resultiert (s. Abb. 2-3). Eines der beiden Diastereomeren zeigt ein Signal bei $\delta\text{H} = 4.34$ ppm mit $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten von 8.0 bzw. 7.1 Hz. Die $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten des anderen Diastereomers ($\delta\text{H} = 4.38$ ppm) betragen 8.2 bzw. 6.6 Hz. Die $^1J(\text{HP})$ -Kopplungskonstanten entsprechen den in den ^{31}P -NMR-Spektren gefundenen Werten von 211.8 Hz.

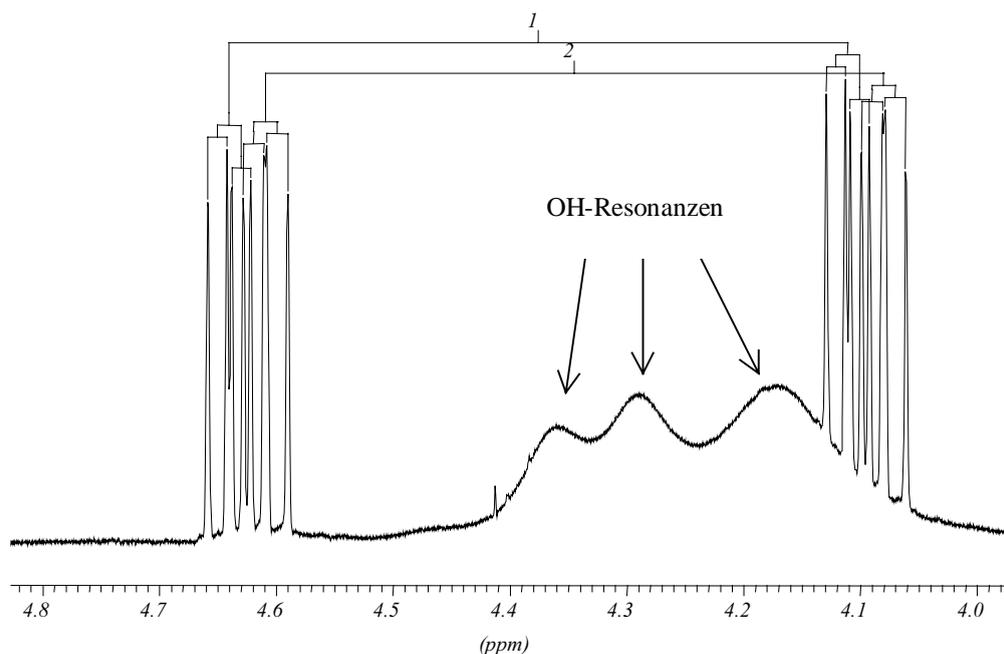


Abb. 2-1. 400.1 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **2c** (Ausschnitt)

Das ^1H -NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches **2b** zeigt für die phosphor-gebundenen Methylgruppen jeweils ein Dublett bei $\delta\text{H} = 1.34$ bzw. 1.36 ppm mit $^2J(\text{HP})$ -Kopplungskonstanten von 3.6 bzw. 3.1 Hz.

Für die terminale Methylgruppe in Verbindung **1** wird im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplet bei $\delta\text{H} = 0.90$ ppm beobachtet, da auch hier die $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten zu den diastereotopen Protonen in γ -Position etwa gleich groß sind ($^3J(\text{HH}) = 7.4$ Hz).

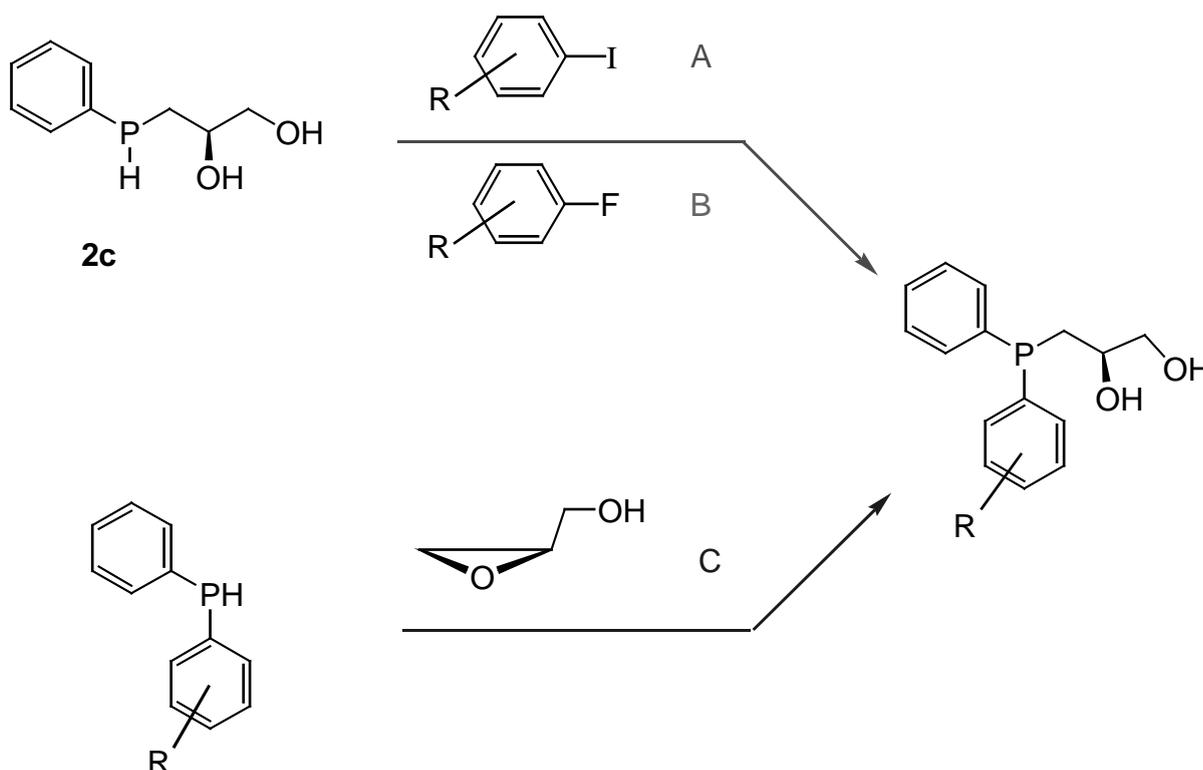
2.3 Synthese der wasserlöslichen Derivate **2e**, **2f** und **2g**

Die Entwicklung von Methoden zur Synthese wasserlöslicher Phosphanliganden für die Zweiphasenkatalyse hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ziel dieser Arbeit war es daher, die chiralen Phosphane durch Einführung polarer Gruppen zu modifizieren, um so eine Erhöhung ihrer Wasserlöslichkeit zu erreichen. Als Richtwert für den Einsatz von Katalysatorliganden im Zweiphasensystem gilt die Löslichkeit von TPPTS von ca. 1100 g/kg Wasser (20 °C).

Die hydroxylsubstituierten Seitenketten verleihen den Phosphanen **2a**, **2b** und **2d** bereits hydrophile Eigenschaften. Das Diphenylphosphanderivat **2a** mit zwei Hydroxygruppen in der Seitenkette zeigt allerdings nur eine mäßige Wasserlöslichkeit von ca. 50 g/kg Wasser. Demgegenüber ist das Phosphan **2d** mit vier Hydroxylgruppen mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Durch Einführung anionischer oder kationischer Gruppen in der Ligandenperipherie läßt sich die Löslichkeit von Phosphanen in Wasser deutlich erhöhen. Als polare Gruppen haben sich Sulfonat-⁶⁸⁻⁷⁰ Carboxylat-⁷¹ und Phosphonatreste⁷², aber auch kationische Guanidiniumreste^{38,39} sehr gut bewährt.

Diesem Prinzip folgend, sollten gezielt Derivate des Phosphans **2a** synthetisiert werden, die polare Substituenten im Phenylrest tragen. Hierzu bieten sich grundsätzlich zwei Strategien an (s. Schema 2-2).



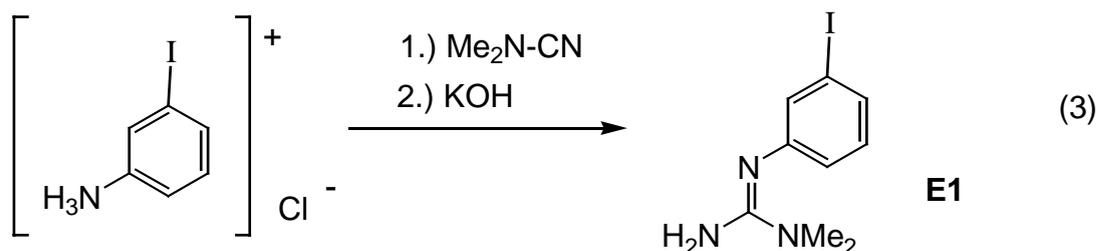
Schema 2-1. Synthesestrategien zur Darstellung wasserlöslicher Derivate von **2a**, R = polarer Substituent.

Das sekundäre Phosphan **2c** stellt ein Synthon zum Aufbau unsymmetrisch substituierter tertiärer Phosphane dar. Die nucleophile Phosphinierung eines geeigneten Fluoraromaten (Schema 2-2 B) oder aber die Pd-katalysierte P-C-

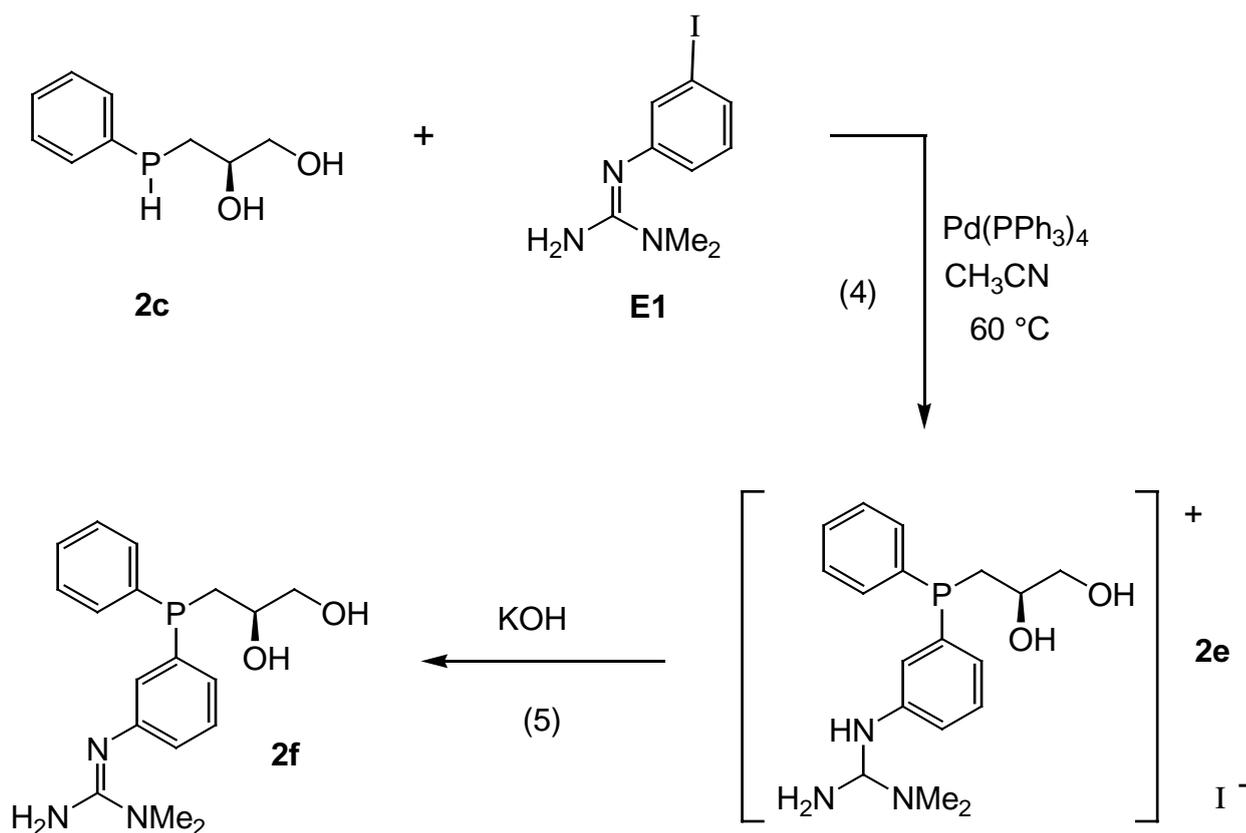
Kupplung mit dem entsprechenden Iodaromaten (Schema 2-2 A) bieten sich als Syntheserouten zu den Zielverbindungen an. Andererseits besteht die Möglichkeit, ein bereits polar substituiertes Diphenylphosphanderivat im Sinne der beschriebenen Ringöffnungsreaktion mit (*R*)-(+)-Glycidol umzusetzen (Schema 2-2 C).

Die Umsetzung des sekundären Phosphans **2c** im superbasischen Medium DMSO/KOH nach Verfahren B erschien aufgrund potentieller Nebenreaktionen in diesem Medium nicht vorteilhaft; aus diesem Grund wurde zunächst versucht, *m*-Iodphenylguanidin im Sinne einer Pd-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion („Hetero-Heck-Reaktion“) (Schema 2-2. A) mit **2c** zu verknüpfen.

Das *m*-Iodphenylguanidin **E1** erhält man durch Addition von *m*-Iodaniliniumchlorid an Dimethylcyanamid bei 110 °C und anschließende Deprotonierung mit KOH (Gl. 3)^{73,74}.

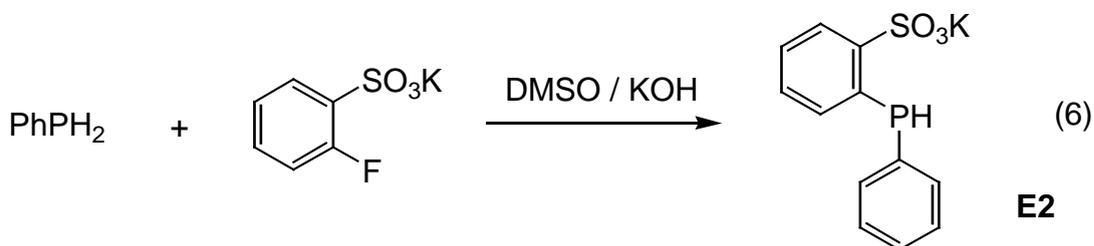


Die Reaktion von **2c** mit dem nach Gl. (3) dargestellten Iodaromaten **E1** verläuft rasch und unter milden Bedingungen bei Temperaturen von 60 °C ohne Zugabe einer Hilfsbase, da diese Funktion von der Guanidingruppe des Iodaromaten übernommen wird. Primäres Reaktionsprodukt ist daher das Guanidiniumiodid **2e** (Gl. 4, Schema 2-3), welches durch anschließende Deprotonierung mit KOH in das guanidin-substituierte tertiäre Phosphan **2f** überführt werden kann (Gl. 5, Schema 2-3). Hiervon ausgehend, lassen sich nun durch Umsetzung mit Säuren gezielt Guanidiniumsalze mit unterschiedlichen Anionen darstellen. Durch geeignete Wahl des Anions läßt sich die Löslichkeit der guanidiniumsubstituierten Phosphate innerhalb gewisser Grenzen steuern⁷⁷.



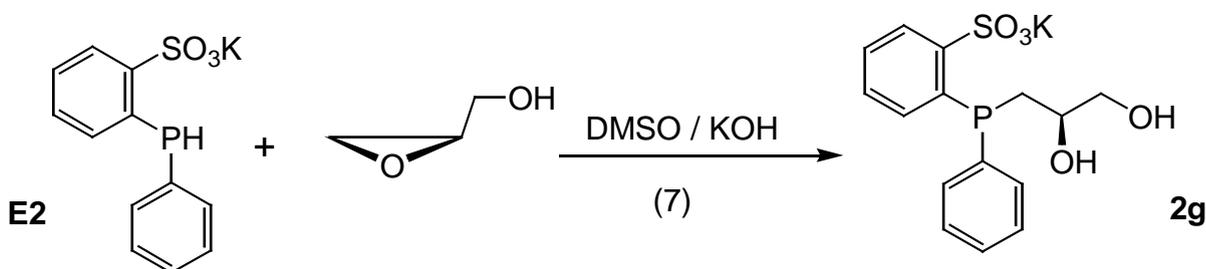
Schema 2-2. Synthese von **2f** durch „Hetero-Heck-Reaktion“

Die alternative Syntheseroute gemäß C (Schema 2-2) wurde bei der Darstellung des einfach *ortho*-sulfonylierten Derivats von **2a** verwirklicht. Hierzu bedarf es jedoch zunächst der Synthese des *ortho*-sulfonylierten Diphenylphosphans **E2**, die von O. Stelzer und Mitarbeitern 1996 entwickelt wurde³³ (Gl. 6).



Das benötigte *o*-Fluorbenzolsulfonat wurde zuvor durch Hydrolyse von *o*-Fluorbenzolsulfochlorid mit Essigsäure und anschließende Neutralisation der gebildeten Sulfonsäure mit KOH dargestellt.

Das sekundäre Phosphan wurde zunächst durch Umkristallisation gereinigt und daraufhin, ebenfalls in DMSO / KOH, analog zu den in Kap. 2.1 beschriebenen Synthesen, mit (*R*)-(+)-Glycidol umgesetzt (Gl. 7).



Da eine destillative Reinigung von **2g** nicht möglich war, mußte nach Zugabe von Wasser und Neutralisation mit konz. HCl zunächst das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Daraufhin wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen, um so das entstandene Kaliumchlorid abzutrennen. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte das Phosphan **2g** in analysenreiner Form erhalten werden.

2.4 Charakterisierung der wasserlöslichen Derivate **2e**, **2f** und **2g**

Wie das sekundäre Phosphan **2c**, besitzt auch das einfach *o*-sulfonierte Diphenylphosphan **E2** (Gl. 6) ein chirales P-Atom. Die tertiären Phosphane **2e**, **2f** und **2g** fallen daher bei ihrer Synthese, aufgrund des unselektiv eingeführten chiralen Phosphoratoms sowie des zweiten Chiralitätszentrums C_{β} in der Seitenkette mit festgelegter Konfiguration, als Gemische von jeweils zwei Diastereomeren an ($R_P R_C$, $S_P R_C$).

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind daher jeweils zwei Resonanzen zu erwarten (**2e**: $\delta\text{P} = -20.1, -20.9$ ppm; **2f**: $\delta\text{P} = -21.5, -21.7$ ppm; **2g**: $\delta\text{P} = -28.6, -29.5$ ppm). Die Verbindungen zeigen somit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale in dem für Diarylalkylphosphane typischen Bereich von δP . Im Vergleich zu den Daten des unsubstituierten Phosphans **2a** sind die Signale von **2g** um ca. 8 ppm zu hohem Feld verschoben. Dies ist auf die

sterische Kompression am P-Atom aufgrund des *ortho*-Substituenten zurückzuführen (γ -Effekt).⁷⁵

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2e**, **2f** und **2g** zeigen im δC -Bereich aliphatischer C-Atome erwartungsgemäß drei Signale für jedes Diastereomer, die jeweils Dublettfeinstruktur aufweisen. Die in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gefundenen chemischen Verschiebungen δC sowie die Kopplungskonstanten sind denen der Muttersubstanz **2a** ähnlich, wie aus Tabelle 2-1 hervorgeht.

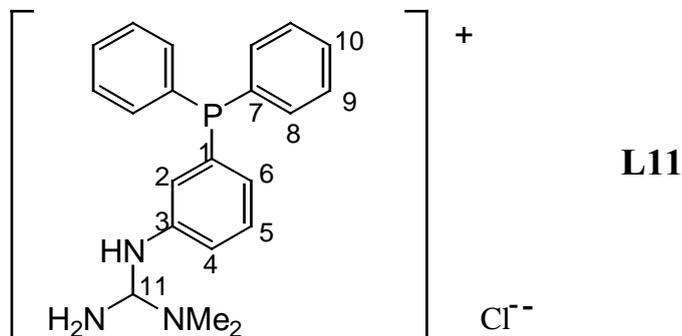
Tabelle 2-1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der aliphatischen C-Atome der Verbindungen **2a**, **2e**, **2f** und **2g**; Meßfrequenz: 100.6 MHz.

	$\text{C}\alpha$		$\text{C}\beta$		$\text{C}\gamma$	
	δC [ppm]	$^1\text{J}(\text{CP})$ [Hz]	δC [ppm]	$^2\text{J}(\text{CP})$ [Hz]	δC [ppm]	$^3\text{J}(\text{CP})$ [Hz]
2a	33.49	14.2	70.60	16.3	67.51	9.2
2e	33.75	13.2	70.97	15.3	67.56	9.2
	33.88	13.2	71.12	15.3	67.83	9.2
2f	33.75	13.2	69.40	15.3	66.51	9.2
	33.86	13.2	69.50	15.3	-	-
2g	34.70	14.2	72.39	17.3	68.52	10.2
	35.09	13.2	72.56	16.3	68.61	8.1

Im δC -Bereich aromatischer C-Atome wären für jedes Diastereomer 10 Signale, insgesamt also 20 Signale zu erwarten, die durch P-C-Kopplung zum Teil in Dubletts aufgespalten sein sollten. Aufgrund von Linienkoinzidenzen wurden jedoch nur die gut separierten Resonanzen eindeutig zugeordnet.

Die Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **2e** und **2f** konnten fast vollständig zugeordnet werden. Dies gelang durch die Auswertung der ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren sowie durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen δC und

der Kopplungskonstanten ${}^nJ(\text{PC})$ mit den entsprechenden ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des *m*-(*N,N*-Dimethylguanidinio)-phenyldiphenylphosphans (**L11**⁷⁶).



In den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Guanidiniumverbindungen erzeugt das zentrale C-Atom der Guanidiniumgruppe (C11) ein charakteristisches Signal. Dieses liegt bei beiden Diastereomeren von **2e** bei 157.11 und 157.13 ppm in einem hierfür typischen Bereich von δC (**L11**: 155.4 ppm). Durch Deprotonierung des mit dem Aromaten verbundenen Stickstoffatoms wird dieses C-Atom elektronisch mehr abgeschirmt und das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal somit zu höherem Feld verschoben, so daß die entsprechende Resonanz von **2f** bei $\delta\text{C} = 152.29$ bzw. 152.72 ppm erscheint. Umgekehrt liegt das Signal von C1 im Falle der Verbindung **2f** bei tieferem Feld ($\delta\text{C} = 149.92$ bzw. 149.98 ppm) als das von **2e** ($\delta\text{C} = 142.66$ bzw. 143.18 ppm, **L11**: $\delta\text{C}1 = 140.2$ ppm). Auch die übrigen ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **2e** sind hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten ${}^nJ(\text{PC})$ mit denen von **L11** gut vergleichbar. Neben den bereits beschriebenen Auswirkungen der Deprotonierung des N-Atoms auf die ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von C1 und C11 wirkt sich diese am stärksten auf das zur Guanidingruppe *para*-ständige C-Atom (C6) aus. Dessen Resonanz verschiebt sich um ca. 4 ppm zu höherem Feld. Der Einfluß der Deprotonierung auf die übrigen Resonanzen im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nur gering und läßt sich aufgrund von potentiellen Lösungsmittelleffekten –die NMR-Spektren von **2e** und **2f** wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen – nicht quantifizieren. Die genauen Zuordnungen sind den Tabellen 13 und 15 zu entnehmen.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2g** zeigt das Signal des sulfonatsubstituierten C-Atoms eine deutliche Tieffeldverschiebung ($\delta\text{C} = 149.80$ bzw. 150.06 ppm), wie sie auch für das sulfonierte sekundäre Phosphan beschrieben wurde⁷⁷. Die $^2J(\text{CP})$ -Kopplungskonstante ist mit 21.4 Hz etwas größer als in der Muttersubstanz **2a** ($^2J(\text{CP}) = 16.3$ Hz). Ebenfalls deutlich separiert liegt die typischerweise hochfeldverschobene Resonanz des zum Sulfonatrest *ortho*-ständigen C-Atoms. Man beobachtet hier nur ein Singulett bei $\delta\text{C} = 129.67$ ppm. Die weiteren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

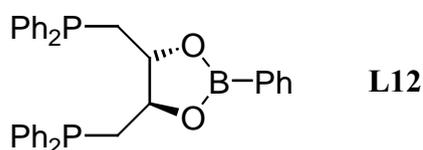
Die ^1H -NMR-Spektren der Phosphane **2e–g** zeigen Signalgruppen im δH -Bereich aliphatischer Protonen zwischen 2 und 4 ppm. Die Auswertung der Spinsysteme höherer Ordnung wird hier durch das Auftreten von Diastereomeregemischen zusätzlich erschwert. Erwartungsgemäß sind jedoch die Integralverhältnisse der verschiedenen Signalgruppen sowie deren chemische Verschiebung δH gut mit denen der Verbindungen **2a–d** vergleichbar, die ebenfalls einen 2,3-Dihydroxypropylrest besitzen (s. Kap. 2.2).

Charakteristische strukturbelegende Signale findet man für die guanidinsubstituierten Phosphane **2e** und **2f** auch in den ^1H -NMR-Spektren. So zeigen beide Verbindungen ein intensives Singulett bei $\delta\text{H} = 3.15$ (**2e**) bzw. 2.93 ppm (**2f**), die den Dimethylaminogruppen des Guanidin(ium)restes zugeordnet werden können, wie der Vergleich mit Literaturdaten belegt (**L11**: $\delta\text{H} = 3.2$ ppm)⁷⁶. Weiterhin zeigen beide ^1H -NMR-Spektren breite Signale bei $\delta\text{H} = 4.9$ (**2e**) bzw. 4.1 ppm (**2f**), deren Lage und Erscheinungsbild allerdings stark lösungsmittelabhängig sind. Die Zuordnung zu den NH_2 -Gruppen der Guanidingruppen erfolgte aufgrund des Vergleichs mit Literaturdaten von **L11** ($\delta\text{H} = 5.0$ ppm).

3 Derivatisierung der Phosphane 2a und 2d

3.1 Synthese der Phosphane mit Dioxaborolan-Ringsystemen (3a, 3b)

Die in Kapitel 2 beschriebenen Phosphane **2a-g** weisen als Gemeinsamkeit einen chiralen 2,3-Dihydroxypropylrest auf. Sie stellen somit multifunktionelle Phosphanliganden dar, die es ermöglichen sollten, durch zusätzliche Koordination ihrer Hydroxylgruppen an frühe Übergangsmetalle oder elektropositive Hauptgruppenmetalle chirale Heterobimetall-Komplexe zu bilden. Die Einführung eines solchen Lewis-aciden Zentrums in die Ligandenperipherie hydroxylierter Phosphane wurde 1993 sowohl von Jacobsen und Fields⁷⁸ als auch von Kagan und Börner⁶⁵ beschrieben. Durch Umsetzung des DIOP-Hydrolyseproduktes (**L10**) mit Benzolboronsäure oder Dichlorphenylboran gelang es diesen Autoren, ein Dioxaborolan-Ringsystem im Ligandenrückgrat aufzubauen (**L12**).



Die Idee zum Aufbau multifunktionaler Katalysatorkomplexe mit Hilfe dieser Liganden geht auf frühere Arbeiten von Hayashi^{79,80} zurück, der bereits 1980 chirale Bis-phosphino-ferrocenylliganden mit terminalen Aminofunktionen darstellte. Diese Ligandensysteme sollten in der Lage sein, während des katalytischen Prozesses, durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aminogruppe und einer entsprechenden funktionellen Gruppe des Substrats, diese zu präkoordinieren und dadurch die Stereoselektivität des katalytischen Prozesses⁸¹ zu erhöhen. Dieses Prinzip der Selektivitätserhöhung durch Präkoordination des Substrats abseits des katalytisch aktiven Zentrums wird bei enzymatisch katalysierten Reaktionen verwirklicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in Anlehnung an die beschriebenen Vorarbeiten von Jacobsen und Kagan, eine Boronsäurediestergruppe in der aliphatischen

Seitenkette aufzubauen. Diese sollte den Liganden oder hiervon abgeleitete Komplexe befähigen, durch Interaktion mit harten Lewis-Basen geeignete Substrate zu präkoordinieren. Hierfür schienen Arylboronate, aufgrund ihrer Stabilität und der bekannten Fähigkeit, Amine reversibel zu binden^{82,83}, besonders geeignet (s. Abb. 3-1).

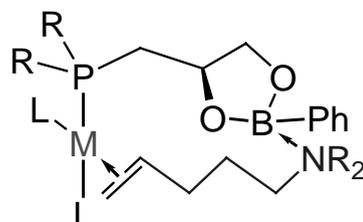
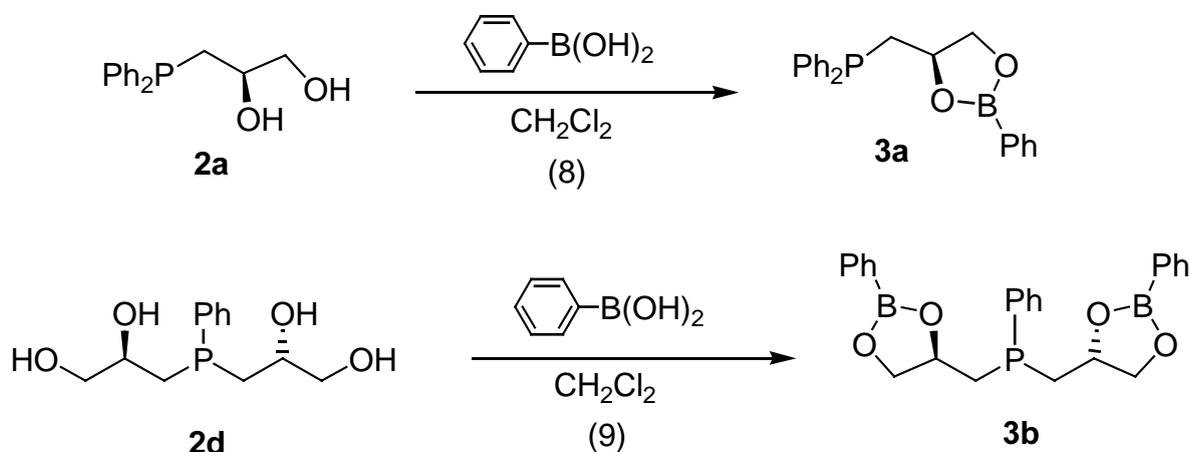


Abb. 3-1. Präkoordination eines Substratmoleküls durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung

Die Überführung der Diolfunktion in eine Boronsäurediestergruppe bewirkt zudem eine Reduzierung der Wasserlöslichkeit und erlaubt den Einsatz der Phosphane **3a** und **3b** als Liganden für Katalysatorkomplexe auch in unpolaren Lösungsmitteln.



Schema 3-1: Darstellung der Boronsäurediester **3a** und **3b**

Die Synthese dieser Boronsäurediester gelingt durch einfache Umsetzung der Phosphane **2a** und **2d** mit Benzolboronsäure in Dichlormethan (Schema 3-1). Die Produkte fallen nach Abziehen des Lösungsmittels als weiße kristalline Feststoffe an, die aus Ethanol umkristallisiert werden können. Die Boronsäurediester sind über Wochen an der Luft stabil. Das Phosphan **3b** ist im Gegensatz zu **2d** auch bei höheren Temperaturen stabil.

Die Reaktionen verlaufen ohne Einfluß auf die Konfiguration der asymmetrischen C-Atome, so daß ausgehend von **2a** und **2d** die optisch aktiven Phosphane **3a** und **3b** in enantiomerenreiner Form erhalten wurden ((*R*)-**3a**: $[\alpha]_D^{20} = +9.0^\circ$ ($c = 2$, CHCl_3); (*R,R*)-**3b**: $[\alpha]_D^{20} = -13.8^\circ$ ($c = 1.7$, C_6H_6)).

3.2 Charakterisierung der Phosphane **3a** und **3b**

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **3a** und **3b** zeigen erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal bei $\delta\text{P} = -22.8$ (**3a**) bzw. -37.4 ppm (**3b**). Dies liegt in den für Diarylalkyl- bzw. Dialkylarylphosphane typischen Bereichen von δP und entspricht im Falle von **3a** etwa der chemischen Verschiebung δP , die für das DIOP-analoge Phosphan (**L12**, S. 23) in der Literatur berichtet wurde (**L12**: $\delta\text{P} = -24.4$ ppm⁷⁸, -24.0 ppm⁶⁵). Das Auftreten nur eines Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3b** belegt zudem die Diastereomerenreinheit des Phosphans. Wie in Kapitel 2.2 für **2d** erläutert, würden beim Vorliegen eines Diastereomeregemisches im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale zu erwarten sein. Dies konnte durch Verwendung des Diastereomeregemisches von **2d** für die Synthese von **3b** belegt werden. In diesem Fall zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zwei zusätzliche Signale bei $\delta\text{P} = -36.5$ und -39.7 ppm, die den beiden *meso*-Verbindungen zugeordnet werden können.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** zeigt in dem für aliphatische C-Atome typischen Bereich von δC drei Signale, die im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen der Muttersubstanz **2a** zu tiefem Feld verschoben sind (s. Tab. 3-1).

Tabelle 3-1: Vergleich der chemischen Verschiebungen δC der Phosphane **3a** und **3b**

	$C\alpha$		$C\beta$		$C\gamma$	
	δC [ppm]	$\Delta\delta C^a$ [ppm]	δC [ppm]	$\Delta\delta C^a$ [ppm]	δC [ppm]	$\Delta\delta C^a$ [ppm]
3a	36.40	2.91	75.82	5.22	71.96	4.45
3b	36.28	1.67	75.69	4.49	71.95	4.45
	36.46	1.66	76.20	4.62	72.11	3.98

a) $\Delta\delta C = \delta C(\mathbf{3a}) - \delta C(\mathbf{2a})$ bzw. $\delta C(\mathbf{3b}) - \delta C(\mathbf{2d})$

Diese Tieffeldverschiebung ist auf die Bildung des Fünfringsystems unter Einbeziehung des Lewis-aciden Boratoms zurückzuführen, die eine Entschirmung der Seitenkette bewirkt. Dies wirkt sich am deutlichsten auf die direkt mit den Sauerstoffatomen verknüpften C-Atome C10 und C11 (s. Tab. 19) des Dioxaborolansystems aus (C4: $\Delta\delta C = 5.2$ ppm; C5: $\Delta\delta C = 4.5$ ppm). Weniger stark tritt dieser Effekt beim an das P-Atom gebundenen α -C-Atom in Erscheinung ($\Delta\delta C = 2.9$ ppm).

Im δC -Bereich der aromatischen C-Atome zeigt das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3a** (s. Abb. 3-2) aufgrund der Diastereotopie der Phenylreste acht Signale für die Diphenylphosphinogruppe. Diese weisen typische chemische Verschiebungen δC und $^nJ(PC)$ -Kopplungskonstanten auf, die gut mit den Literaturdaten von **L12** korrelieren. Der Phenylrest der Phenylboronatgruppe sollte in diesem Bereich von δC vier Resonanzen ohne Kopplungsfeinstruktur erzeugen, von denen, nach Auswertung des $^{13}C\{^1H\}$ -DEPT-NMR-Spektrums, das Signal des mit dem Boratom verknüpften *ipso*-C-Atoms (C5) aufgrund der Quadrupol-Verbreiterung nicht in Erscheinung tritt.

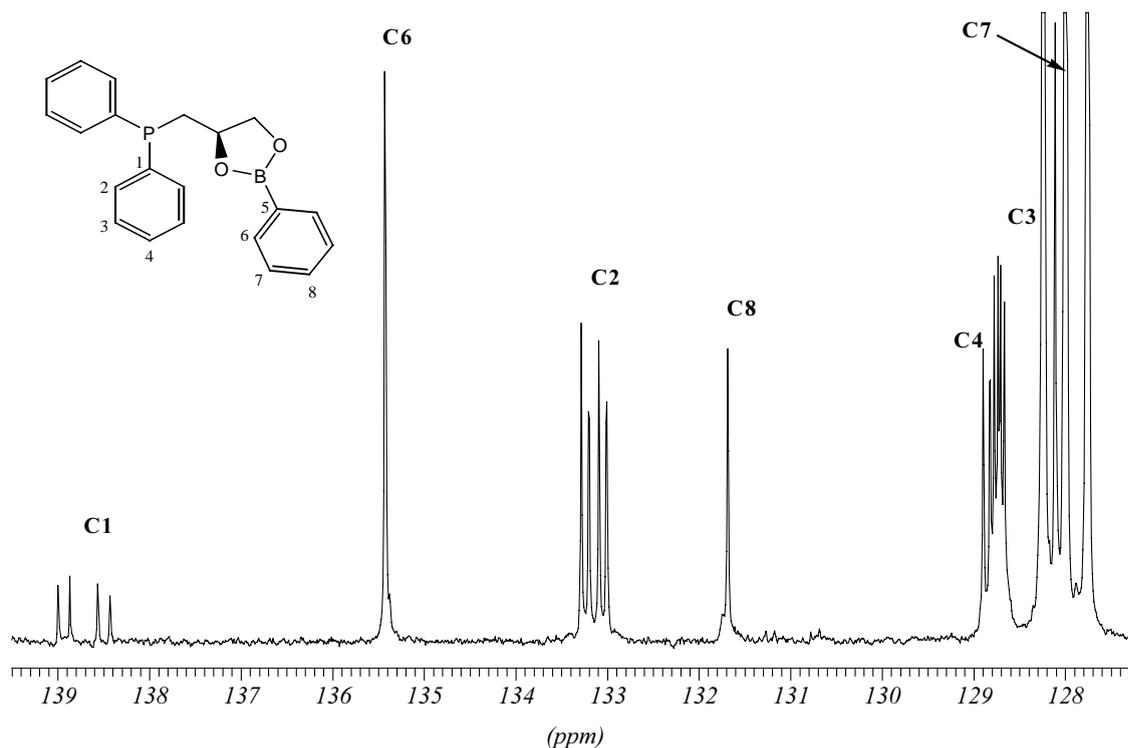


Abb. 3-1. 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** (Aromatenbereich)

Für das diastereomerenreine Phosphan **3b** wird aufgrund der Diastereotopie der Alkylreste im δC -Bereich aliphatischer C-Atome der doppelte Liniensatz (sechs Signale mit Dublettfeinstruktur) beobachtet. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Muttersubstanz **2d** zu tiefem Feld verschoben

Die Phenylreste der beiden Phenylboronatgruppen sind diastereotop. Daher sollten hierfür acht Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten sein (s. Abb. 3-3), von denen infolge partieller Linienkoinzidenz jedoch nur sechs auftreten. Die Phenylphosphinogruppe von **3b** erzeugt vier Resonanzen, deren chemische Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten $^nJ(\text{PC})$ gut mit den entsprechenden Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** übereinstimmen.

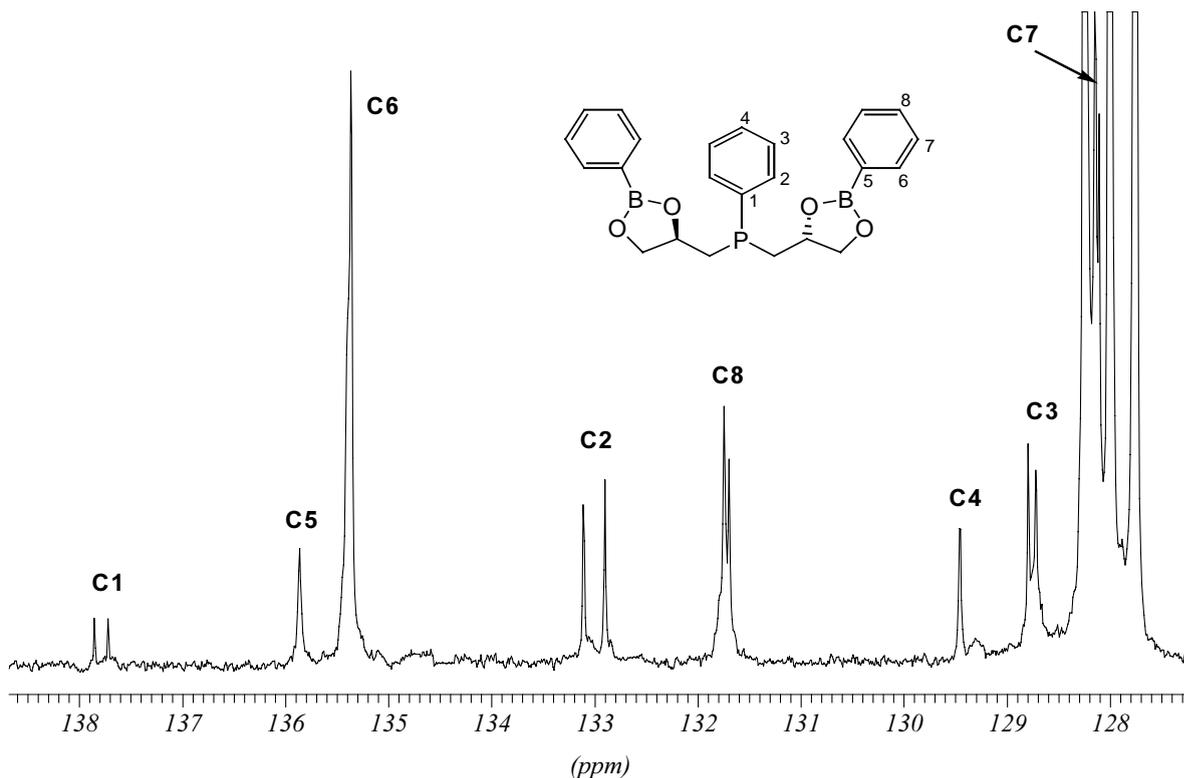


Abb. 3-2. 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (R,R)-**3b** (Aromatenbereich)

Das bei der Umsetzung des Diastereomergemisches von **2d** mit Benzolboronsäure gebildete Phosphan fällt als Gemisch zweier *meso*-Formen sowie des Enantiomerenpaares (*R,R*)- und (*S,S*)-**3b** an (s. Kap. 2.1, Abb. 2-2). Für jedes C-Atom der Alkylreste in **3b** findet man nun vier Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, da beide *meso*-Formen pro C-Atom jeweils nur ein zusätzliches Signal erzeugen. Die *meso*-Formen weisen bereits chirale P-Atome auf. Die beiden Alkylreste innerhalb eines Moleküls sind somit homotop, da sie kein neues Stereozentrum erzeugen und ergeben keinen verdoppelten Liniensatz. Diese Überlegungen finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Diastereomergemisches bestätigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3a** zeigt im Hochfeldbereich von δH zwischen 2.0 und 4.5 ppm aufgrund der Diastereotopie der jeweiligen Protonen der beiden Methylengruppen die Signale eines ABCDEX-Spinsystems (A,B,C,D,E = ^1H , X = ^{31}P). Man beobachtet jedoch nur ein sehr linienarmes Spektrum, da beispielsweise die $^3J(\text{PH})$ - und $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten des Methinprotons von ähnlicher Größe

sind. Dadurch kollabiert das Signal dieses Protons zu einem Sextett zwischen 4.37 und 4.46 ppm, während alle übrigen Methylenprotonen Dublett von Dublett-Feinstrukturen aufweisen. Durch heteronucleare Entkopplung des ^{31}P -Kerns wurden vereinfachte $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren erhalten, die mit Hilfe des Programms gNMR analysiert werden konnten. Die hieraus erhaltenen chemischen Verschiebungen δH sowie sämtliche $^nJ(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Im Falle von **3b** wird eine Analyse des ^1H -NMR-Spektrums zusätzlich durch das Auftreten doppelter Signalsätze erschwert. Diese resultieren aus der Diastereotopie der beiden Alkylreste im Molekül. Aus diesem Grund wurde auf die Auswertung dieser Spektren höherer Ordnung verzichtet.

3.3 Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Durch langsames Umkristallisieren des Phosphans **3a** aus Ethanol gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erzeugen. Somit gelang es erstmals, einen Phosphanliganden mit einer Lewis-aciden Gruppe in der Peripherie (s. Kap. 3-1) röntgenographisch zu charakterisieren. Die damit erhaltenen Informationen über den Abstand des Donor- und Akzeptorzentrums sollten Aussagen über die Eignung donorfunktioneller Substrate zur Präkoordination an Katalysatorkomplexen dieser Liganden ermöglichen.

Das Phosphan **3a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die jeweils *R*-konfigurierte β -C-Atome besitzen und im Festkörper antiparallel angeordnet sind. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Abb. 3-4 sowie Tabelle 3-2 bis 3-5 (S. 30-33) zusammengefaßt.

Die zwei unabhängigen Moleküle zeigen im Hinblick auf die geometrischen Parameter des PC_3 -Gerüsts geringe Unterschiede. Die P-C-Bindungsabstände [P1 - C1: 1.836(6), P1 - C7: 1.822(7), P1a - C1a: 1.805(7), P1a - C7a: 1.836(6)] sowie die C-P-C-Bindungswinkel [C1 - P1 - C7: $101.8(3)^\circ$, C1a - P1a - C7a: $101.2(3)^\circ$] innerhalb der Ph_2P -Gruppe sind jedoch mit denen im Ph_3P gut vergleichbar⁸⁴⁻⁸⁷. Die Atome des

Dioxaborolanringsystems sind nahezu koplanar mit Auslenkungen aus der Ebene von max. 0.084 Å. Das Bor-Atom innerhalb dieser Gruppe zeigt eine verzerrte trigonalplanare Koordination [O1a – B1a – O2a: 113.7(6)°, O1a – B1a – C16a: 124.1(6)°, O2a – B1a – C16a: 122.1(6)°]. Die Ebene des aromatischen Substituenten an B1a ist nahezu koplanar mit dem Dioxaborolansystem, der Winkel zwischen dem aromatischen Ringsystem und der von O1a, B1a und O2a definierten Ebene beträgt lediglich 4.42°. Ähnliche Koplanarität der BO₂-Einheit mit aromatischen Substituenten wurde bereits bei anderen aromatischen Boronsäuren oder deren Estern beobachtet⁸⁸.

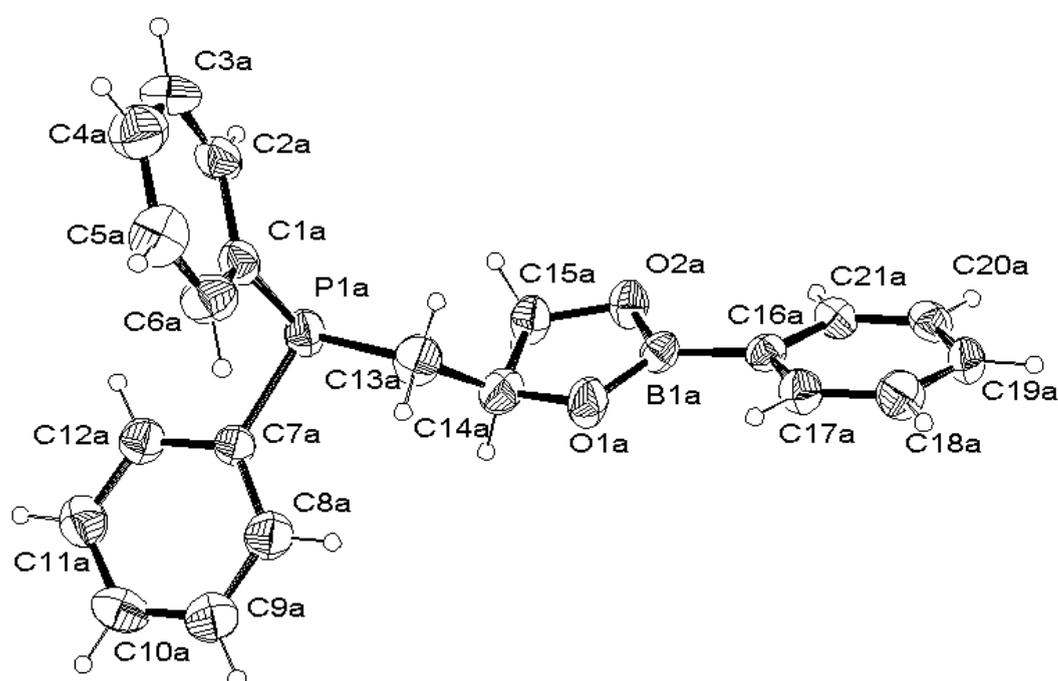


Abb. 3-1: Molekülstruktur von **3a**

Tabelle 3-1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **3a**

P1a – C1a	1.835(7)	C14a – O1a	1.437(8)
P1a – C7a	1.836(6)	C15a – O2a	1.423(7)
P1a – C13a	1.850(7)	B1a – O1a	1.370(8)
C13a – C14a	1.466(9)	B1a – O2a	1.358(8)
C14a – C15a	1.552(8)	B1a – C16a	1.527(9)

Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **3a**

C1a – P1a – C7a	101.2(3)	C14a – C15a – O2a	105.7(5)
C1a – P1a – C13a	96.6(3)	C15a – O2a – B1a	108.1(5)
C7a – P1a – C13a	105.0(3)	O1a – B1a – O2a	113.7(6)
P1a – C13a – C14a	116.1(5)	O1a – B1a – C16a	124.1(6)
C13a – C14a – C15a	114.7(6)	O2a – B1a – C16a	122.1(6)
C13a – C14a – O1a	110.5(6)	C14a – O1a – B1a	108.3(5)
O1a – C14a – C15a	103.8(5)		

Tabelle 3-4: Kristallographische Daten von **3a**

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen [Å]	a = 11.6050(11) b = 12.3033(13) c = 13.177(2)
[°]	$\alpha = 90$, $\beta = 98.709(8)$, $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	1859.6(3)
Z	4
F(000)	728
ρ_{ber} [Mg/m ³]	1.236
Kristallgröße [mm]	0.54 × 0.33 × 0.20
Strahlung	CuK α (1.54178 Å)
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.383
Absorptionskorrektur	semiempirisch
max. / min. Transmission	0.690 / 0.354
Scan-Methode	ω
2 θ -Meßbereich	3.39 – 57.15
gemessene Reflexe	2807
unabhängige Reflexe	2674
R _{int}	0.0318
beobachtete Reflexe	2674
Parameterzahl	452
R1 / wR2	0.0465 / 0.1064

R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.0660 / 0.1150
max. / min. Δ [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.24 / -0.18
Goodness of fit	0.941
Flack-Parameter	x = -0.03

Tabelle 3-5: Atomkoordinaten ($\times 10^{-4}$) und Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^{-4}$)

	x	y	z	U (eq)
P1	5109(1)	2201(1)	2042(1)	59(1)
O1	4301(3)	4853(3)	4360(3)	62(1)
O2	3036(4)	4626(3)	2872(3)	65(1)
B1	3300(6)	5223(5)	3754(5)	50(2)
C1	5425(5)	2054(5)	725(4)	54(2)
C2	6017(5)	1136(5)	489(5)	64(2)
C3	6401(6)	1054(6)	-446(5)	75(2)
C4	6211(6)	1853(7)	-1154(5)	79(2)
C5	5627(6)	2772(7)	-944(5)	81(2)
C6	5224(6)	2884(6)	-17(5)	72(2)
C7	4029(6)	1136(5)	2098(5)	60(2)
C8	3034(6)	986(6)	1358(5)	76(2)
C9	2235(7)	177(7)	1447(7)	94(3)
C10	2408(8)	-512(8)	2261(7)	100(3)
C11	3357(9)	-381(7)	2987(7)	95(3)
C12	4160(7)	422(6)	2916(5)	74(2)
C13	4193(5)	3439(5)	1940(4)	59(2)
C14	3808(5)	3680(5)	2946(4)	55(2)
C15	4782(5)	3994(5)	3807(4)	62(2)
C16	2607(5)	6182(5)	40423(4)	51(2)
C17	1572(6)	6511(6)	3469(5)	74(2)
C18	954(6)	7373(7)	3764(5)	80(2)
C19	1346(6)	7946(6)	4637(5)	73(2)
C20	2376(5)	7669(6)	5225(5)	66(2)
C21	2999(5)	6789(5)	4934(5)	60(2)
P1a	9850(1)	12841(1)	2218(1)	66(1)
O1a	8265(4)	9953(4)	2706(3)	76(1)
O2a	9365(3)	9913(4)	4297(3)	64(1)
B1a	8429(6)	9505(6)	3668(6)	55(2)
C1a	8838(6)	13964(5)	2112(5)	61(2)
C2a	8917(7)	14748(6)	2933(5)	79(2)
C3a	8113(9)	15583(8)	2906(7)	103(3)

Tabelle 5-5: Atomkoordinaten ($\times 10^{-4}$) und Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) (Fortsetzung)

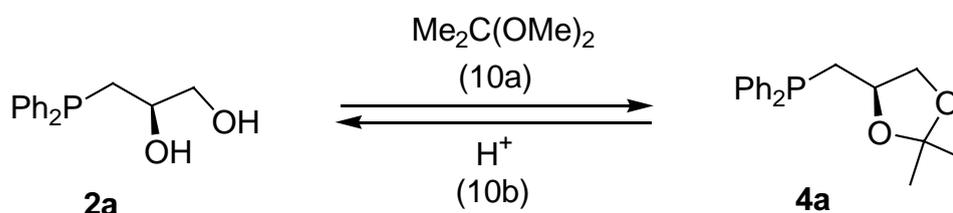
	x	y	z	U (eq)
C4a	7251(8)	15685(7)	2090(7)	100(3)
C5a	7145(6)	14942(7)	1295(7)	93(2)
C6a	7934(6)	14101(6)	1309(5)	81(2)
C7a	10224(5)	12794(5)	914(4)	55(2)
C8a	9950(8)	11969(6)	214(5)	90(2)
C9a	10330(8)	11977(7)	-733(6)	102(3)
C10a	10979(7)	12807(8)	-1000(5)	93(2)
C11a	11255(6)	13661(7)	-337(7)	83(2)
C12a	10878(6)	13626(6)	618(5)	69(2)
C13a	8756(6)	11753(6)	2251(6)	79(2)
C14a	9207(6)	10694(6)	2635(5)	77(2)
C15a	9898(5)	10711(6)	3739(5)	70(2)
C16a	7666(5)	8609(5)	4014(4)	50(2)
C17a	6598(5)	8304(5)	3431(5)	61(2)
C18a	5930(6)	7478(6)	3720(5)	74(2)
C19a	6303(6)	6903(5)	4607(5)	67(2)
C20a	7349(5)	7201(6)	5210(5)	63(2)
C21a	7993(5)	8018(5)	4917(4)	56(2)

4 Synthese und Charakterisierung von Phosphanen mit Dioxolangruppen

4.1 Synthese der Phosphane 4 a- d

Die in Kapitel 2 beschriebenen Phosphane **2a–d** besitzen chirale 2,3-Dihydroxypropylsubstituenten. Alternativ zu der in Kapitel 3 beschriebenen Überführung in Dioxaborolan-Ringsysteme lassen sich diese vicinalen Diolsysteme mit geeigneten Ketonen oder Aldehyden in Dioxolansysteme überführen. Chirale Dioxolansysteme sind integraler Bestandteil einer Vielzahl ein- und mehrzähliger Phosphanliganden; als prominentester Vertreter sei hier der schon mehrfach zitierte zweizählige Ligand DIOP (**L1** S. 2) erwähnt, der 1971 erstmals von Kagan⁵ dargestellt wurde.

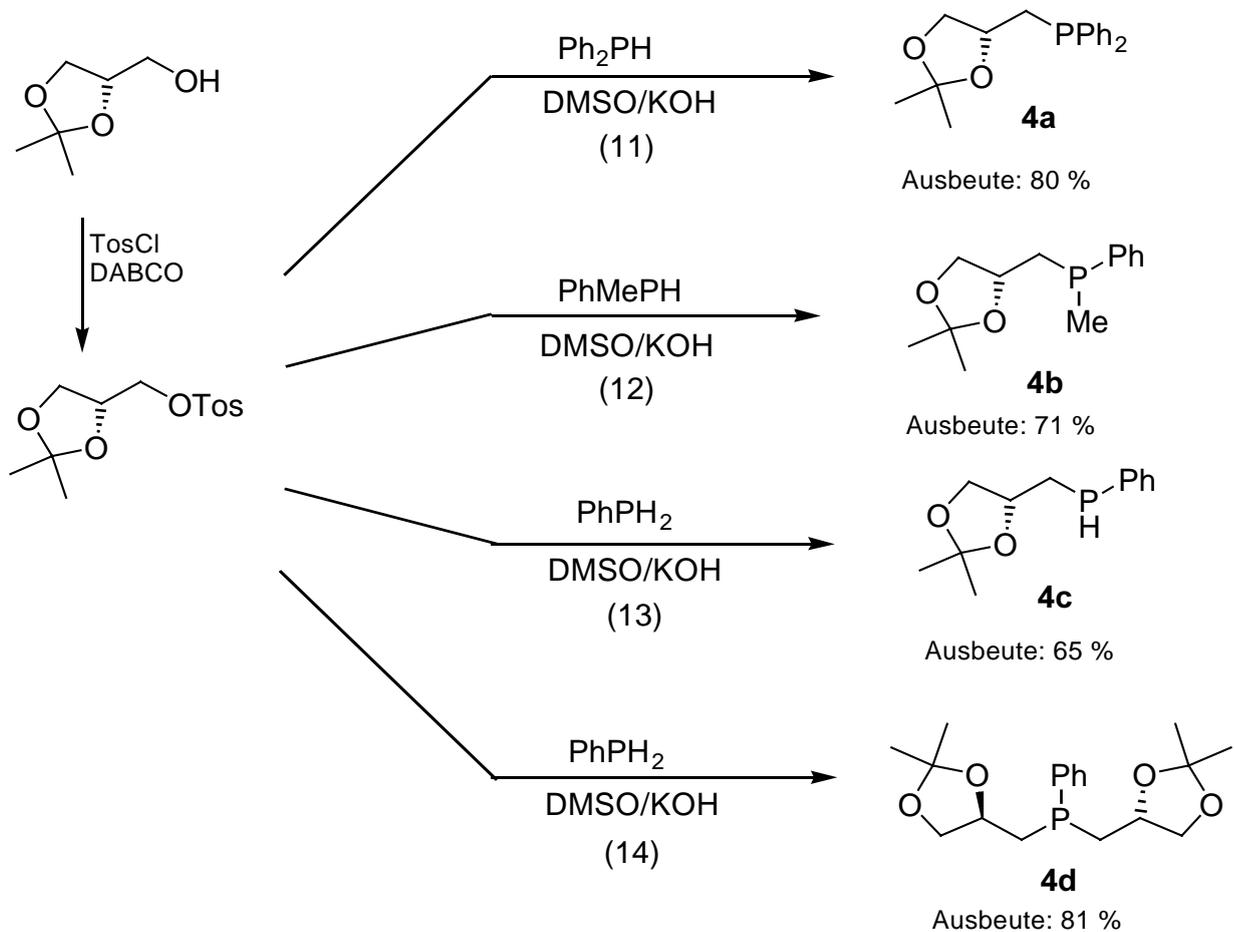
Zu einem Phosphan mit chiraalem Dioxolansystem gelangt man durch Ketalisierung des in Kapitel 2 beschriebenen Phosphans **2a** mit Aceton oder 2,2 Dimethoxypropan (Gl. 10a). Die Einführung der Isopropyliden-Schutzgruppe erfolgt ohne Epimerisierung des asymmetrischen β -C-Atoms. Dies wurde durch die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums des hiervon abgeleiteten Pd(II)-Komplexes PdL_2Cl_2 ($\text{L} = \mathbf{4a}$) bestätigt. Das auf diesem Weg in einer Gesamtausbeute von 82 % erhaltene einzählige DIOP-analoge (*R*)-(+)-2,3-*O*-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphan (**4a**) wurde erstmals 1987 von Brunner und Leyerer⁸⁹ dargestellt. Die dort beschriebene Synthese geht von dem Naturstoff Mannit aus und verläuft mit einer mäßigen Gesamtausbeute von 55 %.



Versuche, auch das sekundäre Phosphan **2c** und das vierfach hydroxylierte Phosphan **2d** in gleicher Weise umzusetzen, schlugen allerdings fehl. Es entstanden nicht zu trennende Produktgemische, die neben den gewünschten Verbindungen erhebliche

Anteile von nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukten enthielten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum traten zusätzliche Signale auf, die in einem für Phosphanoxide typischen Bereich von δP lagen.

Um dennoch zu den analogen Derivaten der Phosphane **2b-d** zu gelangen, wurde eine alternative Synthesestrategie gesucht. Die von Brunner beschriebene Synthese von **4a** (s.o.) beinhaltet als letzte Stufe die Umsetzung von (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglycerin-1-tosylat mit Kaliumdiphenylphosphid-bis(dioxanat) in Dioxan. In Abänderung dieser Synthese, wurde die nucleophile Substitution im „superbasischen Medium“ DMSO/KOH durchgeführt (s. Schema 4-1). Das benötigte Tosylat wurde nach Literaturmethoden, ausgehend von (*S*)-(-)-1,2-Isopropylidenglycerin dargestellt. Die erreichten Ausbeuten nach Reinigung durch Destillation im Vakuum liegen zwischen 65 und 81 %, im Falle von **4a** bei 80 % und somit deutlich über der von Brunner beschriebenen.



Schema 4-1. Synthese der Phosphane **4a-d**

Die tertiären Phosphane **4a**, **4b** und **4d** fallen bei der Synthese als hochviskose Öle an, das sekundäre Phosphan **4c** als klare, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 73 – 75 °C bei 0.01 mbar.

Durch säurekatalysierte Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen gemäß Gl. 10b erhält man wiederum die 2,3-Dihydroxypropylphosphane **2a-d**. Auch diese Umsetzung erfolgt ohne Verlust der optischen Aktivität, wie von Brunner und Rückert erst kürzlich am Beispiel der Hydrolyse von **4a** nachgewiesen werden konnte⁹⁰.

Die isopropylidengeschützten Phosphane **4a-d** zeichnen sich durch gute Löslichkeit in organischen Solventien aus; in Wasser ist ihre Löslichkeit nur gering.

Die Dioxolansysteme der Phosphane **4a-d** sind gegenüber Basen stabil, werden indes von Säuren hydrolysiert; sie stellen somit eine komplementäre Ergänzung zu den Dioxaborolan-Systemen der Phosphane **3a** und **3b** dar, die aufgrund der Lewis-Acidität der Boronatgruppe leicht von Basen zersetzt werden, gegenüber Säuren jedoch inert sind.

4.2 Charakterisierung der Phosphane 4a - 4d

Die in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **4a** – **4d** beobachteten chemischen Verschiebungen δP unterscheiden sich nur wenig von den δP -Werten der jeweiligen Muttersubstanz (**2a** – **2d**). Mit 1.8 ppm ist diese Differenz im Falle des Dialkylarylphosphans **4d** am größten (**2d**: $\delta\text{P} = -33.8$ ppm, **4d**: $\delta\text{P} = -35.6$ ppm). Da auch hier die Phosphane **4b** und **4c** unsymmetrisch substituierte P-Atome aufweisen, liegen sie als Diastereomerengemische vor. In den ^{31}P -NMR-Spektren werden folglich doppelte Signalsätze beobachtet.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des sekundären Phosphans **4c** zeigt demzufolge zwei getrennte Liniensätze aus denen man jeweils typische $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 211.1 bzw. 208.6 Hz entnehmen kann.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **4a-d** sind mit denen der verwandten Verbindungen **2a-d** und **3a,b** gut vergleichbar. Die Signale weisen ähnliche chemische Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{CP})$ auf. Zusätzlich werden die

Signale der Isopropyliden-Schutzgruppen beobachtet, deren Methylgruppen jeweils diastereotop und somit potentiell anisochron sind. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** zeigt dementsprechend zwei Singulets bei $\delta\text{C} = 26.01$ und 27.26 ppm. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Diastereomergemische **4b** und **4c** wären in diesem Bereich von δC vier Resonanzen zu erwarten, aufgrund von Linienkoinzidenzen werden jedoch jeweils nur drei Singulets beobachtet. Im Dialkylarylphosphan **4d** sind nicht nur die Methylgruppen der einzelnen Isopropylidengruppen, sondern auch die beiden Alkylsubstituenten mit den C-Atomen C1-C5 und C1'-C5' diastereotop. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden daher vier Signale für die Methylgruppen beobachtet (C5, Abb. 4-1).

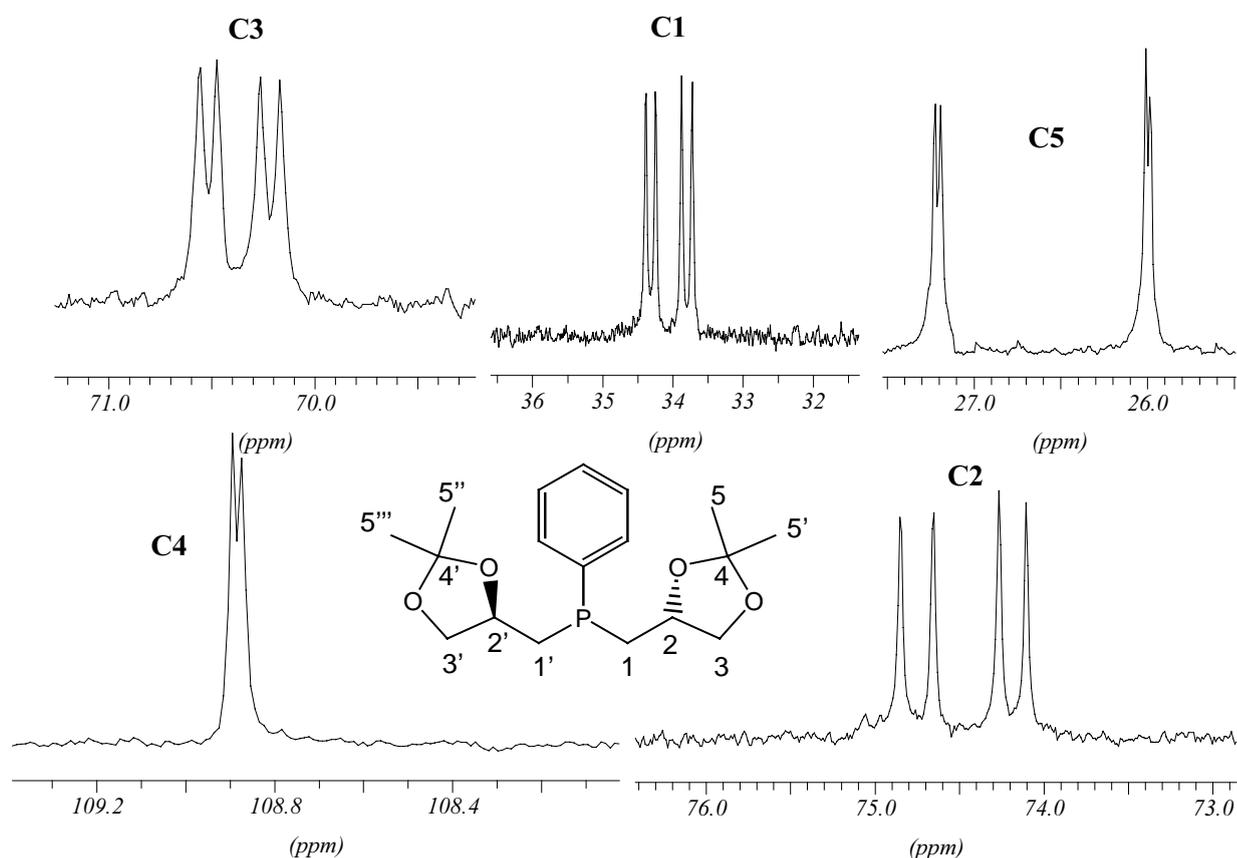


Abb. 4-1. 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4d**, Aliphatenbereich

Charakteristisch für die Dioxolangruppen sind ferner die zu tiefem Feld verschobenen Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, die von den quarternären C-Atomen der Isopropylidengruppen erzeugt werden. Diese liegen für alle hier beschriebenen Verbindungen in einem engen Bereich von δC zwischen 108.85 und 109.13 ppm.

In dem für aromatische C-Atome typischen Bereich von δC zeigen die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Phosphate **4a-d** (Abb. 4-2) große Ähnlichkeit mit denen der bereits diskutierten Phosphate **2a-d** bzw. **3a** und **3b**. Die Zahl der Signale entspricht, unter Berücksichtigung der jeweiligen Diastereotopie- bzw. Diastereomeriebeziehungen, ebenso wie die chemischen Verschiebungen δC und die $^nJ(CP)$ -Kopplungskonstanten, den Erwartungen. Die NMR-spektroskopischen Daten und Zuordnungen sind den Tabellen 23 - 32 zu entnehmen.

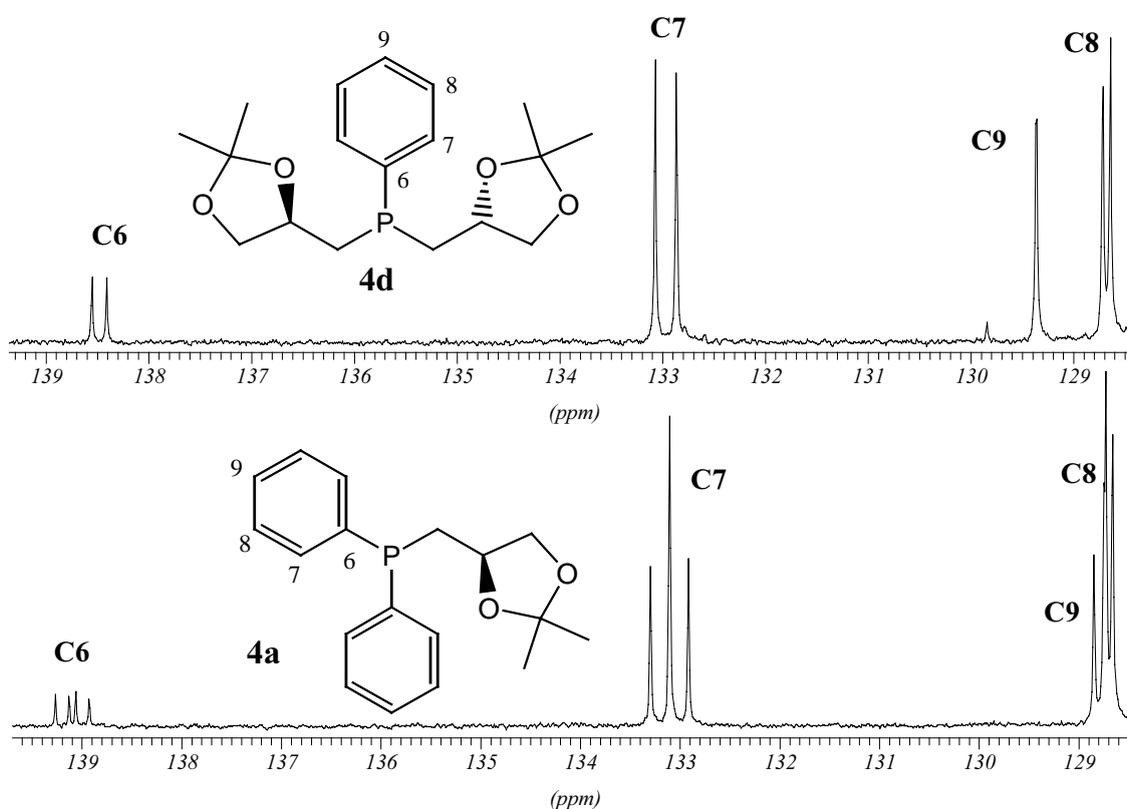


Abb. 4-2. 100.6 MHz $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Phosphate **4a** und **4d**, Aromatenbereich

Im Falle der literaturbekannten Verbindung **4a** stimmen die beobachteten NMR-Parameter gut mit den Literaturwerten⁸⁹ überein, lediglich der polarimetrisch bestimmte Drehwert zeigte mit $[\alpha]_D^{20} = +14.5^\circ$ ($c = 1$, Benzol) eine geringe Abweichung vom Literaturwert ($[\alpha]_D^{20} = +11.4^\circ$ $c = 1$, Benzol)⁹⁰.

Die 1H -NMR-Spektren der Phosphate **4a-d** zeigen im Bereich der Signale des Propyl-Grundgerüsts ein ähnliches Erscheinungsbild, wie es bereits bei den Boronat-

geschützten Phosphanen **3a** und **3b** bzw. den freien 2,3-Dihydroxypropylsubstituierten Phosphanen **2a-d** zu beobachten war. Auch hier liegen ABCDEX-Spinsysteme vor ($A, B, C, D, E = {}^1\text{H}$, $X = {}^{31}\text{P}$), deren Auswertung aufgrund der zu geringen Linienanzahl nicht möglich war. Zusätzlich findet man im Hochfeldbereich der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Resonanzen der diastereotopen Methylgruppen der Isopropylidengruppen, die alle in einem Bereich zwischen $\delta\text{H} = 1.23$ und $\delta\text{H} = 1.42$ ppm liegen. Wie erwartet, beobachtet man im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** nur zwei Signale für die CMe_2 -Gruppierung, während alle übrigen hier diskutierten Phosphane in diesem Bereich vier Resonanzen aufweisen. Das methylsubstituierte Phosphan **4b** erzeugt für die phosphorgebundene Methylgruppe jeweils ein Dublett pro Diastereomer bei $\delta\text{H} = 1.12$ und $\delta\text{H} = 1.17$ ppm; die ${}^2J(\text{HP})$ -Kopplungskonstante beträgt 3.6 bzw. 4.1 Hz. Die Größe dieser Kopplungskonstanten liegt in dem für Methylphosphane typischen Bereich (PMe_3 : ${}^2J(\text{PH}) = 2.7$ Hz)⁹¹.

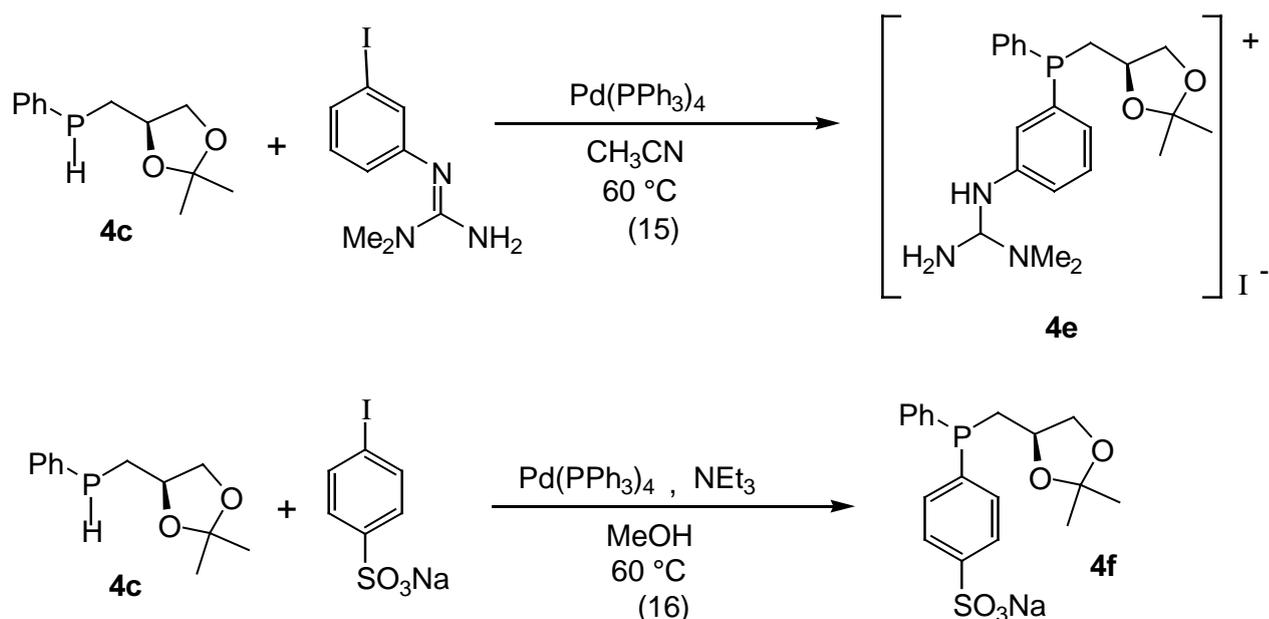
Die Signale der aromatischen Protonen konnten aufgrund der zu geringen Auflösung der Spektren nicht ausgewertet werden; sie stellen in allen Fällen gemeinsam mit dem ${}^{31}\text{P}$ -Kern $\text{AA}'\text{BB}'\text{CX}$ -Spinsysteme dar ($A, A', B, B', C = {}^1\text{H}$, $X = {}^{31}\text{P}$).

4.3 Synthese der wasserlöslichen Derivate **4e** und **4f**

Wie bereits in der Einleitung (Kap. 1.2) betont wurde, stellt die Kombination von Chiralität und Wasserlöslichkeit beim gezielten Aufbau ein- und mehrzähliger Phosphane für die asymmetrische Zweiphasenkatalyse noch immer eine besondere Herausforderung dar. Die ersten wasserlöslichen ditertiären Phosphane mit chiralem Rückgrat wurden durch Direktsulfonierung der entsprechenden Phenylderivate, wie z. B. Cyclobutandiop, Chiraphos oder BDPP mit konz. Schwefelsäure oder Oleum dargestellt (**L7 – L9**, S. 5)^{31,92,93}. Diese Strategie geht auf Arbeiten von Chatt⁹⁴ zur Synthese sulfonierter Triphenylphosphanderivate zurück. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Direktsulfonierung relativ unselektiv verläuft und zur Bildung von Phosphanen unterschiedlichen Sulfonierungsgrades sowie von Phosphanoxiden führt.

Zum modularen Aufbau chiraler ein- und mehrzähliger Phosphane mit polarer Peripherie lassen sich die polar substituierten primären oder sekundären Phosphane wie z. B. **2c** oder **4c** als wertvolle Synthone einsetzen. Die gezielte Darstellung dieser Phosphane gelingt durch nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten oder palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktionen (s. Schema 2-2, A und B) und ist von O. Stelzer und Mitarbeitern an zahlreichen Beispielen beschrieben worden (s. Kapitel 1). Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Synthesestrategien auch für die Darstellung von ein- und zweizähligen Phosphanen mit chiralen Alkylsubstituenten einzusetzen.

Das sekundäre Phosphan **4c** stellt ebenso wie das in Kapitel 2.1 beschriebene Phosphan **2c** ein nützliches Synthon für den Aufbau chiraler Phosphanliganden dar. So gelang es, durch palladiumkatalysierte P-C-Kupplungen („Hetero-Heck-Reaktion“) mit sulfonierten oder guanidiniumsubstituierten Iodaromaten wasserlösliche Derivate des Phosphans **4a** darzustellen (s. Schema 4-2). Diese Methode ist gegenüber der nucleophilen Phosphinierung als Synthesestrategie überlegen, da die Umsetzung von *p*-Fluorbenzolsulfonat höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten erfordert⁹⁵ und die Einführung guanidinium-substituierter Aromaten auf diesem Weg nicht möglich ist.



Schema 4-1. Synthese der wasserlöslichen Phosphane **4e** und **4f**

Die in Schema 4-2 dargestellten Reaktionen verlaufen glatt innerhalb von 5 (Gl. 15) bzw. 24 h (Gl. 16).

Auf den Zusatz einer Hilfsbase konnte im Falle der Darstellung von **4e**, wie schon in Kapitel 2.3 erläutert, verzichtet werden. Dagegen erforderte die Darstellung von **4f** die Zugabe von Triethylamin zur Bindung des bei der Reaktion abgespaltenen HI. Das sich im Verlauf der Reaktion bildende Triethylammoniumiodid konnte durch Extraktion mit Dichlormethan entfernt werden.

Die abschließende Reinigung des Phosphans **4e** erfolgte durch Umkristallisation aus Aceton.

Die C- und P-chiralen tertiären Phosphane **4e** und **4f** fallen aufgrund der stereochemisch nicht selektiv verlaufenden P-C-Verknüpfung als Diastereomeren-gemische an. Man erhält **4e** als schwach beige gefärbten mikrokristallinen Feststoff, **4f** fällt als farbloses Pulver an.

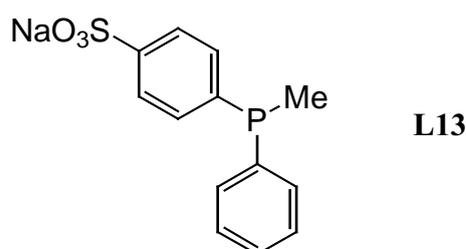
4.4 Charakterisierung der Phosphane **4e** und **4f**

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **4e** und **4f** zeigen wie erwartet jeweils zwei Signale, die den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind. Alle Resonanzen liegen im Bereich zwischen $\delta\text{P} = -20.8$ und $\delta\text{P} = -22.5$ ppm, ihre chemischen Verschiebungen δP unterscheiden sich nur wenig von der der Verbindung **4a**, die keinen zusätzlichen Substituenten am Phenylrest aufweist ($\delta\text{P} = -21.7$ ppm). Der elektronische Einfluß der *meta*- bzw. *para*-Substituenten auf das P-Atom ist nur gering; sterische Effekte durch *ortho*-Substitution (vgl. **2g**) wirken sich wesentlich stärker auf die elektronischen Eigenschaften des Phosphans aus.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4f** beobachtet man im Hochfeldbereich von δC die erwarteten Signale der isopropylidengeschützten Dihydroxypropylreste. Die beiden Diastereomeren zeigen in ihren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jedoch nur für das α -C-Atom zwei getrennte Signale. Alle übrigen Resonanzen sind innerhalb der Linienbreiten

isochron. Die chemischen Verschiebungen δC und ${}^nJ\text{-(CP)}$ -Kopplungskonstanten aller Signale liegen im Erwartungsbereich für diese Gruppierung.

In dem für aromatische C-Atome typischen Bereich des ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sollten für jedes Diastereomer von **4f** acht Signale zu finden sein. Die Signale des *meta*-C-Atoms des substituierten Phenylrestes treten jedoch nur als ein Singulett bei $\delta\text{C} = 127.9$ ppm in Erscheinung. Auch im Falle des *meta*-C-Atoms des unsubstituierten Phenylrestes zeigen die Signale der beiden Diastereomeren Linienkoinzidenz und man beobachtet nur ein Dublett bei $\delta\text{C} = 131.1$ ppm (${}^3J\text{(CP)} = 6.7$ Hz). Die Zuordnungen erfolgten unter Zuhilfenahme von DEPT-Experimenten sowie durch Vergleich der NMR-Parameter mit Literaturwerten des methylsubstituierten sulfonierten Diarylalkylphosphans **L13**³³.



Die Wasserlöslichkeit sulfonierter Arylphosphane wird überwiegend durch den Sulfonierungsgrad der Arylreste bestimmt⁹⁵, ferner spielen durch die Substituenten bedingte sterische Effekte eine Rolle. Das Phosphan **4f** zeigt aufgrund des sperrigeren Alkylrestes im Vergleich zum Methylsubstituenten in **L13** eine etwas geringere Wasserlöslichkeit von ca. 200 g/kg Wasser (**L13**: 280 g/kg Wasser³³).

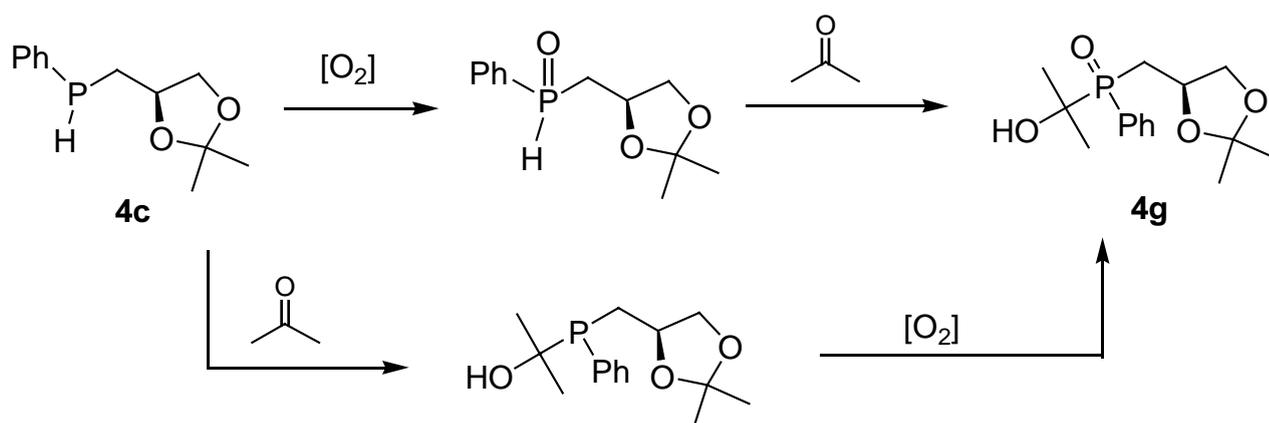
Das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Phosphans **4e** zeigt in dem für aliphatische C-Atome typischen Bereich von δC weitgehende Übereinstimmung mit dem des unsubstituierten Phosphans **4a**. Die Resonanzen der aromatischen C-Atome zeigen hingegen ähnliche chemische Verschiebungen δC wie das analoge nicht isopropylidengeschützte Phosphan **2e**. Lediglich das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des in Nachbarschaft zum guanidiniumsubstituierten C-Atom liegenden *ortho*-C-Atoms in **4e** zeigt eine deutlich kleinere ${}^2J\text{(CP)}$ -Kopplungskonstante (9.5 Hz) als das entsprechende Signal des C-Atoms in **2e** (${}^2J\text{(CP)} = 17.3 / 22.4$ Hz). Der Vergleich mit den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der literaturbekannten Verbindung **L11** (S. 21) sowie die Aufnahme von

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektren ermöglichten eine vollständige Zuordnung aller Signale; eine Auflistung findet sich in Tabelle 33.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4e** beobachtet man neben den charakteristischen Signalsätzen des Alkylsubstituenten ein Singulett für die Dimethylaminogruppe des Guanidiniumrestes bei $\delta\text{H} = 3.13$ ppm. Das stark verbreiterte Signal bei $\delta\text{H} = 4.70$ ppm läßt sich aufgrund seiner relativen Intensität im Vergleich zu der der übrigen Signale der NH_2 -Gruppe des Guanidiniumrestes zuordnen.

4.5 Röntgenstrukturanalyse von **4g**

Aus einer Lösung des sekundären Phosphans **4c** in Aceton schieden sich nach mehreren Tagen farblose, nadelförmige Kristalle ab. NMR-spektroskopische Untersuchungen ließen vermuten, daß es sich hierbei um das Additionsprodukt des sekundären Phosphanoxids an die Carbonylfunktion des Lösungsmittels (Aceton) handelt. Dies konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle bestätigt werden.



Schema 4-1: Bildung des tertiären Phosphanoxids **4g**

Die Reaktionssequenzen, die zur Bildung von **4g** führen sind in Schema 4-3 dargestellt. Da keines der beiden möglichen Intermediate (sekundäres Phosphanoxid

bzw. tertiäres Phosphan) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, ist eine Angabe der Reihenfolge der Teilreaktionen (Oxidation, Addition) nicht möglich.

Das sekundäre Phosphan **4c** liegt aufgrund des unsymmetrisch substituierten P-Atoms in Form zweier Diastereomere vor. Die Auswertung der NMR-Spektren des Additionsproduktes **4g** (s. Tabelle 36, Kap. 10.1) bestätigte auch hier das Vorliegen zweier Diastereomere in der überstehenden Lösung des kristallinen Produktes. Demgegenüber handelte es sich bei den röntgenographisch untersuchten Einkristallen um eine diastereomerenreine Verbindung mit $R_P R_C$ -Konfiguration, so daß ein Trennung der Diastereomeren durch Kristallisation möglich scheint.

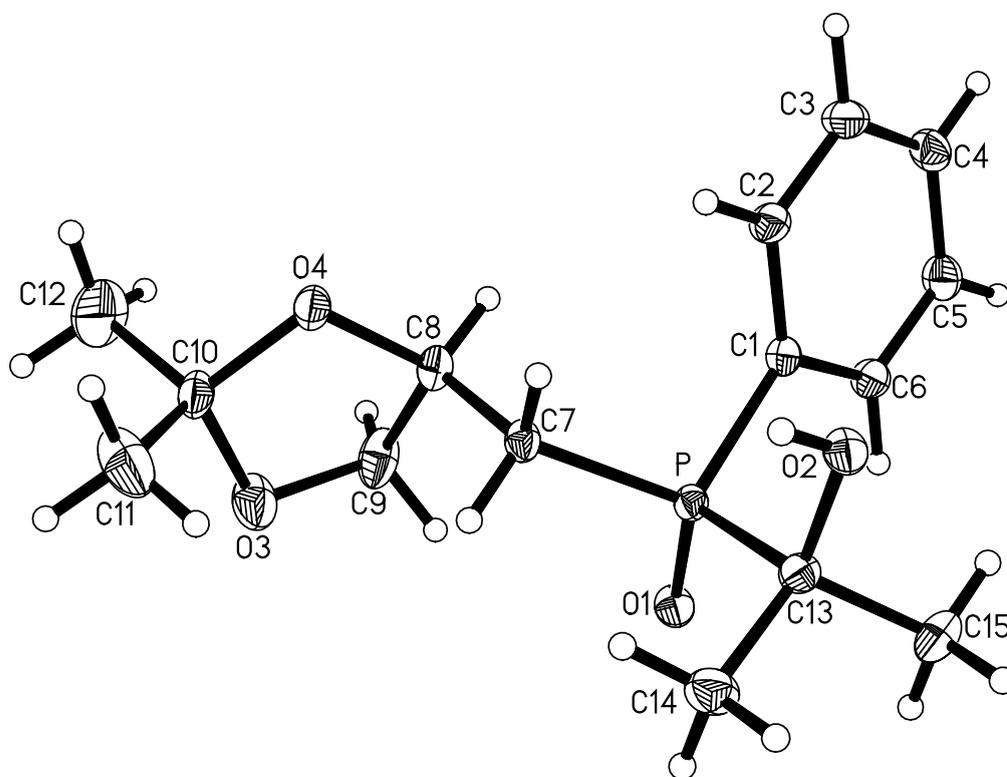


Abb. 4-1. Molekülstruktur von **4g**

Das α -hydroxylierte Phosphanoxid **4g** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 9.872(2)$, $b = 5.6041(10)$ und $c = 14.231(3)$. Die kristallographischen Daten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 4-1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **4g**

P – O1	1.496(2)	O4 – C8	1.430(3)
P – C1	1.807(2)	O3 – C10	1.415(3)
P – C7	1.813(2)	O4 – C10	1.437(3)
P – C13	1.862(2)	C10 – C11	1.508(4)
C7 – C8	1.527(3)	C10 – C12	1.489(4)
C8 – C9	1.502(4)	C13 – C14	1.521(3)
O3 – C9	1.402(4)	C13 – C15	1.514(3)

Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **4g**

O1 – P – C1	111.87(11)	O2 – C13 – C15	106.8(2)
O1 – P – C7	113.07(10)	O2 – C13 – C14	110.8(2)
C1 – P – C7	107.53(10)	C15 – C13 – C14	111.4(2)
O1 – P – C13	112.28(9)	P – C13 – O2	109.00(14)
C1 – P – C13	105.51(9)	P – C13 – C15	111.4(2)
C7 – P – C13	106.08(10)	P – C13 – C14	111.0(2)

Tabelle 4-3: Kristallographische Daten von **4g**

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen [Å]	a = 9.872(2) b = 5.6041(10) c = 14.231(3)
[°]	α = 90.00, β = 92.58(2), γ = 90.00
Volumen [Å ³]	786.5(3)
Z	2
F(000)	320
ρ _{ber} [Mg/m ³]	1.260
Kristallgröße [mm]	0.13 × 0.16 × 0.53
Strahlung	MoK _α (0.71073 Å)
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.185
Absorptionskorrektur	-

Scan-Methode	ω
2 θ -Meßbereich	2.06 – 25.05
gemessene Reflexe	4928
unabhängige Reflexe	2793
R _{int}	0.0204
beobachtete Reflexe	2539
Parameterzahl	204
R1 / wR2	0.0323 / 0.0811
R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.0361 / 0.0827
max. / min. Δ [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.239 / -0.178
Goodness of fit	1.077
Flack-Parameter	x = -0.03(9)

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

	x	y	z	U (eq)
P	2717.8(5)	3609.0(8)	7346.3(3)	295.1(14)
O1	3203(2)	1106(3)	7503.4(10)	403(4)
O2	3123(2)	7427(3)	6257.5(12)	395(4)
O3	3003(2)	3056(3)	10411.3(13)	684(6)
O4	1707(2)	6193(3)	9900.4(10)	444(4)
C1	1025(2)	3697(5)	6807.2(12)	324(4)
C2	153(2)	5607(4)	6913(2)	396(5)
C3	-1121(2)	5625(5)	6460(2)	471(6)
C4	-1527(2)	3736(6)	5891.8(15)	470(5)
C5	-661(2)	1837(5)	5773(2)	470(6)
C6	606(2)	1798(4)	6238(2)	395(5)
C7	2704(2)	5345(4)	8420.6(14)	346(5)
C8	1734(2)	4483(4)	9155(2)	389(5)
C9	2157(3)	2235(5)	9662(2)	595(8)
C10	2502(3)	5297(5)	10695(2)	473(6)
C11	3734(4)	6852(7)	10871(2)	877(11)
C12	1627(4)	5115(9)	11517(2)	108(2)
C13	3798(2)	5291(4)	6535.9(14)	348(5)
C14	5181(2)	5833(6)	7002(2)	523(7)
C15	3925(3)	3804(6)	5656(2)	500(6)

4.6 Synthese der zweizähligen Phosphane 5a-g

Auf die herausragende Bedeutung zweizähliger Phosphanliganden in der asymmetrischen homogenen Katalyse wurde bereits in der Einleitung hingewiesen. Aus diesem Grund sollten ausgehend von dem C-chiralen sekundären Phosphan **4c** verschiedene ditertiäre Phosphane mit unterschiedlichem Rückgrat dargestellt werden. Durch Variation des Rückgrats der Chelatliganden lassen sich sowohl der „Bißwinkel“ als auch ihre elektronischen Donoreigenschaften in gezielter Weise abwandeln. Abbildung 4-4 zeigt eine schematische Darstellung des „natürlichen Bißwinkels“, der für eine standardisierte P-M-Bindungslänge von 2.315 Å definiert ist und unabhängig ist von der Natur des zentralen Metallatoms.

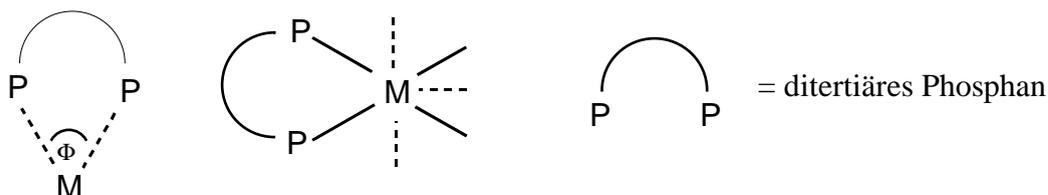
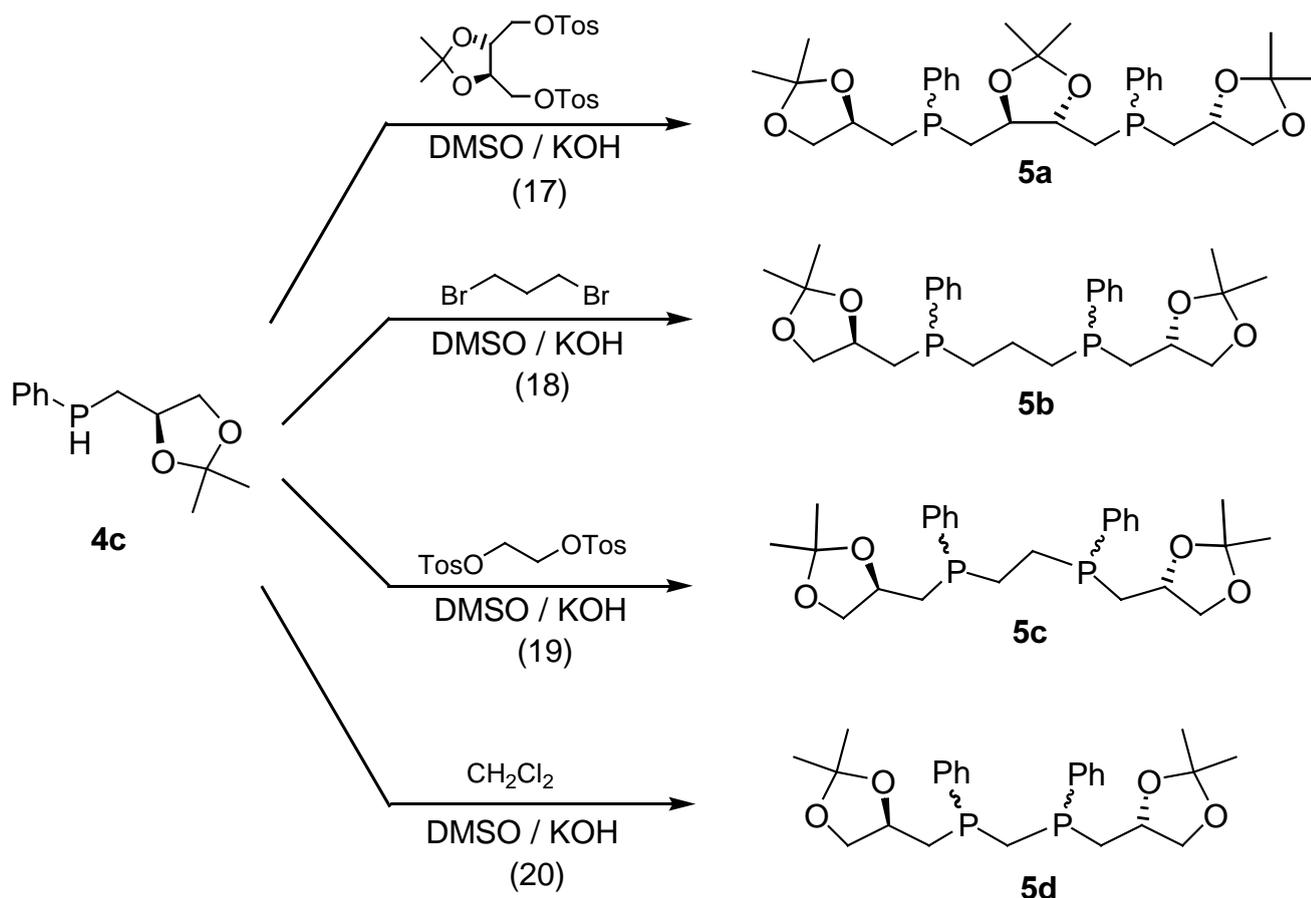


Abb. 4-1. Definition des „natürlichen Bißwinkels“ (Φ) in quadratisch-planaren, trigonal-bipyramidalen und oktaedrischen Metall-Diphosphan-Komplexen; standardisiert für $d(\text{P-M}) = 2.315 \text{ \AA}$

Die Variation des Ligandenrückgrats wurde durch Umsetzung von Alkyldihalogeniden oder -tosylaten unterschiedlicher Kettenlänge mit einem von **4c** abgeleiteten Phosphid im Sinne einer nucleophilen Substitution erreicht. Zur Erzeugung des Phosphornucleophils kam sowohl die Metallierung des Phosphans mit *n*-BuLi als auch seine Gleichgewichtsdeprotonierung in DMSO/KOH in Betracht. In Schema 4-4 sind die Synthesen, die im „superbasischen Medium“ durchgeführt wurden, zusammengefaßt.



Schema 4-1: Synthese der zweizähligen Phosphane **5 a-d**

Die Kettenlänge des Ligandenrückgrats der ditertiären Phosphane **5a-d** deckt einen Bereich von einem (**5d**) bis zu vier C-Atomen (**5a**) ab. Die Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden bilden somit vier- bis siebengliedrige Chelatringssysteme aus. Die in Schema 4-4 aufgeführten zweizähligen Phosphane **5a** und **5b** weisen ein relativ flexibles aliphatisches Ligandenrückgrat auf, der bevorzugte Bißwinkel liegt somit in einem größeren Bereich als bei **5c** und **5d** mit kürzerem aliphatischen Rückgrat oder bei zweizähligen Phosphanen mit aromatischem Rückgrat, wie beispielsweise in DuPHOS (**L2**). Rh-Komplexe von Chelatliganden mit großem Bißwinkel zeigen bei der Hydroformylierung terminaler Olefine eine größere katalytische Aktivität, verbunden mit einer höheren *n/i*-Selektivität als Chelatliganden mit kleinem Bißwinkel^{17,96}. Letztere zeichnen sich dagegen in der Regel durch höhere Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrierung aus.

Bei der asymmetrischen Reduktion von α -Ketoestern zeigte sich, daß die Flexibilität des Ligandenrückgrats von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des

Katalysatorkomplexes ist. Die systematische Variation der Bißwinkel in den beschriebenen zweizähligen Phosphanen **5a-g** ermöglicht somit ein Ligandenscreening für verschiedene katalytische Anwendungsbereiche.

Das Phosphan **5a** besitzt, ähnlich wie der bekannte DIOP-Ligand **L1**, im Rückgrat einen zusätzlichen Dioxolanring, der jedoch, wie Kraftfeldrechnungen an Rhodium-DIOP-Komplexen ergaben⁹⁷, die Flexibilität kaum beeinträchtigt. Der bevorzugte Bißwinkel liegt diesen Berechnungen zufolge in einem relativ großen Bereich zwischen 95 und 123 °.

Die in Schema 4-4 dargestellten Synthesen verlaufen bei Raumtemperatur innerhalb von 8 bis 12 Stunden in hohen Ausbeuten (78 – 93 %). Im Falle von **5c** mußte zum Aufbau des Ethylenrückgrates das entsprechende Ditosylat eingesetzt werden, da bei Verwendung des Dihalogenids Nebenreaktionen zu erwarten waren⁹⁸.

Die Phosphane **5b-d** enthalten jeweils zwei asymmetrische C-Atome mit festgelegter Konfiguration sowie die beiden P-Atome als zusätzliche stereogene Zentren, sie fallen somit bei ihrer Synthese als Gemisch von drei Diastereomeren an. **5a** weist darüber hinaus zwei Chiralitätszentren im Ligandenrückgrat auf, besitzt folglich insgesamt sechs stereogene Zentren. Durch Variation der Phosphor-Konfigurationen ergibt sich auch hier ein Produktgemisch aus drei Diastereomeren.

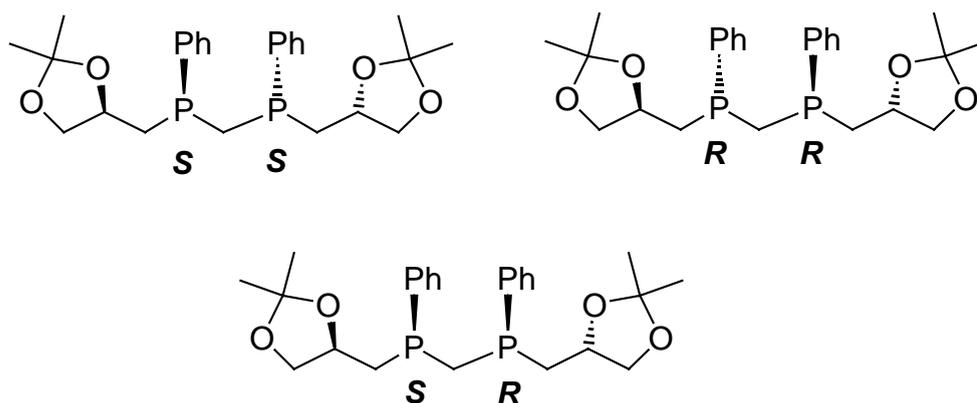


Abb. 4-2. Mögliche Diastereomere des zweizähligen Phosphans **5d**

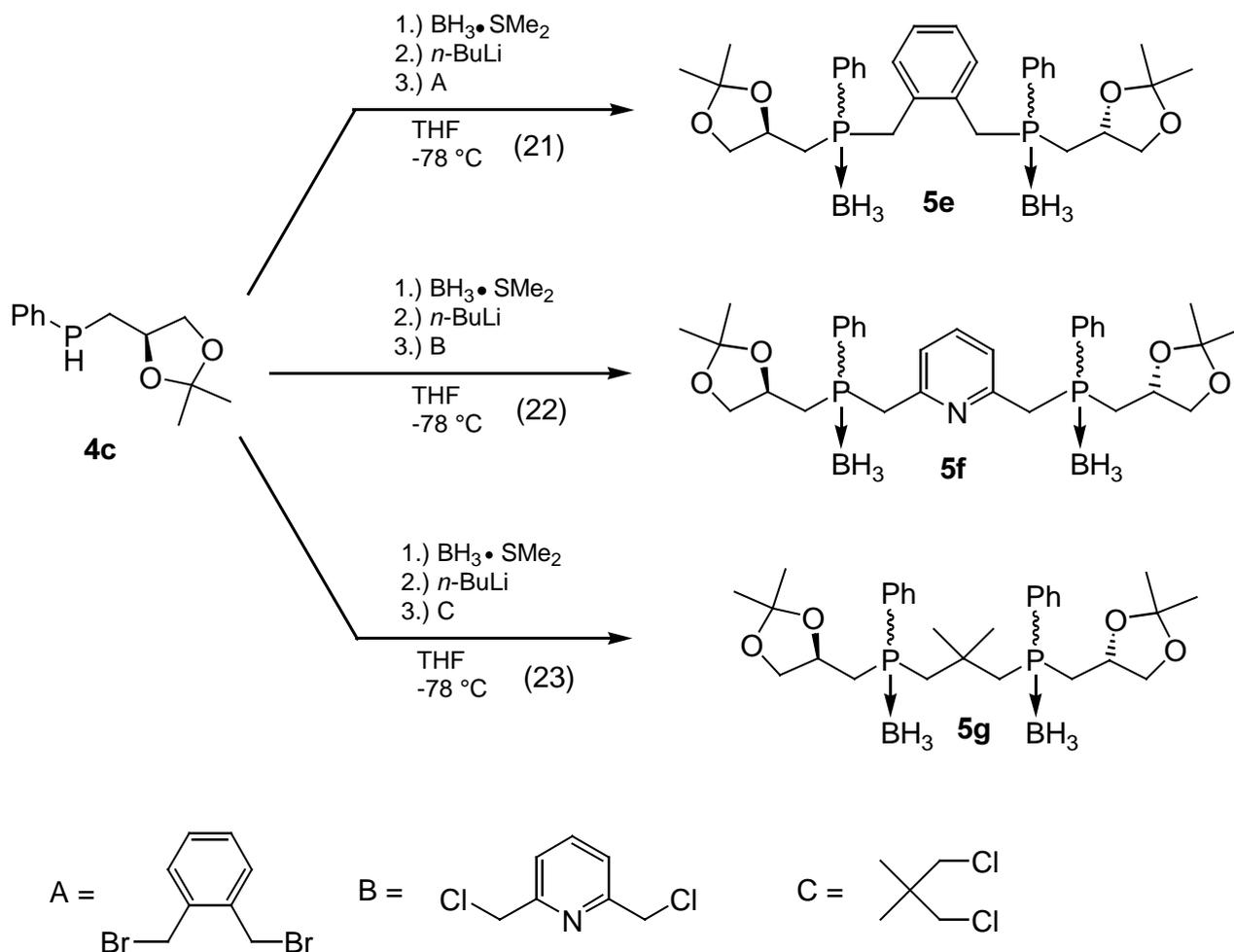
Die Bildung von drei Diastereomeren ist in Abb. 4-5 am Beispiel des ditertiären Phosphans **5d** veranschaulicht. Die beiden Diastereomere mit homochiralen P-Atomen ($S_P S_P$, $R_P R_P$) stellen aufgrund der chiralen Seitenketten kein Enantiomerenpaar dar. Sie

besitzen C_2 -Symmetrie, somit sind die Phosphoratome innerhalb eines Moleküls chemisch äquivalent. Die statistische Häufigkeit ihres Auftretens beträgt, unter Vernachlässigung einer asymmetrischen Induktion bei ihrer Darstellung durch den chiralen Alkylrest, jeweils 25 %, während das dritte Diastereomer statistisch mit einem Anteil von 50 % im Produktgemisches auftreten sollte ($S_P R_P = R_P S_P$).

Alle ditertiären Phosphane fallen als hochviskose, im Falle von **5a** leicht gelb gefärbte Öle an. Aufgrund der geringeren Oxidationsempfindlichkeit sowie der größeren Kristallisationstendenz wurden die Produkte anschließend durch Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex in die Boran-Addukte überführt.

Der Versuch, ausgehend vom sekundären Phosphan **4c**, ditertiäre Phosphane mit teilweise aromatischem Ligandenrückgrat aufzubauen, führte im „superbasischen Medium“ zu unerwünschten Nebenprodukten. Das Produkt der Umsetzung mit α, α' -Dibromxylol zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem gewünschten ditertiären Phosphan auch Signale, die auf die Bildung von Phosphoniumsalzen hindeuteten. Aufgrund der besonders reaktiven benzyllischen Positionen, scheint eine intramolekulare nucleophile Substitution in Konkurrenz zur Zweitsubstitution durch das Phosphidanion aufzutreten. Dies wurde ebenfalls bei der Umsetzung mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin beobachtet. Da eine Unterdrückung dieser Nebenreaktion auch durch Verwendung höher konzentrierter Reaktionsgemische nicht gelang, wurde als alternative Reaktionsführung eine vorherige Lithiierung des sekundären Phosphans bzw. seines Boran-Adduktes getestet. Durch Erhöhung der Phosphidkonzentration sollte auf diesem Weg ein einheitlicher Reaktionsverlauf begünstigt werden.

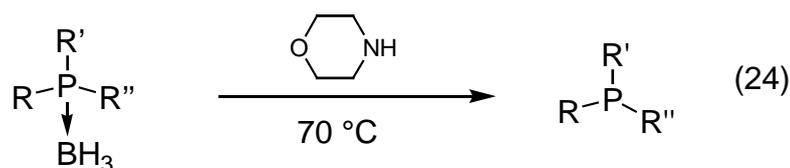
Die Überführung des sekundären Phosphans **4c** in das BH_3 -Addukt gelingt durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Boran-Dimethylsulfid-Komplex. Das isolierte sekundäre Phosphan-Boran-Addukt stellt eine hochviskose farblose Flüssigkeit dar.



Schema 4-2. Synthese der zweizähnigen Phosphane **5e-g**

Die Reaktionssequenzen zur Darstellung der ditertiären Phosphan-Boran-Addukte **5e-g** sind in Schema 4-5 dargestellt. Sie fielen als farblose kristalline Feststoffe an, die durch Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol gereinigt und von teilweise vorhandenen Resten der entstandenen Lithiumsalze abgetrennt werden konnten.

Die freien zweizähnigen Phosphane erhält man quantitativ durch Abspaltung der Boran-Schutzgruppe. Hierzu sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben worden, die meist auf der Umsetzung mit sekundären Aminen beruhen⁹⁹. Als besonders schonend und effizient stellte sich die Abspaltung der Schutzgruppe mit einem etwa zehnfachen Überschuß Morpholin heraus (Gl. 24). Wie durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, verlaufen diese Reaktionen unter Retention der Konfiguration der Phosphoratome.



Analog zu den Synthesen der zweizähligen Phosphane **5a-d** entstehen auch hier Gemische von jeweils drei Diastereomeren. Deren Bildung ließe sich zum Teil unterdrücken, wenn die Alkylierung des sekundären Phosphans oder Phosphan-Boran-Adduktes stereoselektiv durchgeführt würde. Hierzu wurden in der Literatur Methoden beschrieben, die auf der Verwendung chiraler Hilfsreagentien beruhen. 1995 beschrieben Evans und Campos¹⁰⁰ die enantioselektive Deprotonierung des prochiralen Dimethylphenylphosphan-Boran-Addukts mit *s*-BuLi, deren Stereoselektivität aus der Koordination der lithiierten Spezies durch den Naturstoff (-)-Sparteïn resultiert, die zur Bildung diastereotoper Zwischenstufen führt. Dieses Prinzip ist von Livinghouse und Wolfe¹⁰¹ aufgegriffen worden, die das sekundäre *tert*-Butylphenylphosphan-Boran-Addukt, ebenfalls unter Verwendung von (-)-Sparteïn als chiraletm Auxiliar, enantioselektiv mit *n*-BuLi deprotonierten und mit Alkyldihalogeniden umsetzten. Auf diesem Weg gelangten sie zu enantiomerenreinen C₂-symmetrischen ditertiären Phosphanen.

Eine entsprechende stereodifferenzierende Bildung des Lithiumphosphids konnte im Falle des sekundären Phosphan-Boran-Adduktes **4c**•BH₃ nicht beobachtet werden, auch bei Verwendung äquimolarer Mengen (-)-Sparteïn entstand ein Diastereomeregemisch gleicher Zusammensetzung. Aus diesem Grund mußte abschließend eine Methode zur Trennung der Diastereomeregemische gefunden werden (s. Kapitel 4.7), um zu geeigneten diastereomerenreinen Chelatliganden mit homochiralen Dioxolan-Gruppen zu gelangen.

4.7 Versuche zur Diastereomerentrennung am Beispiel der ditertiären Phosphane **5a**, **5e** und **5f**

Diastereomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie z. B. Schmelz- und Siedepunkte, optische Aktivität und Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Zunächst wurde daher versucht, eine Trennung der diastereomeren ditertiären Phosphan-Boran-Addukte durch fraktionierende Kristallisation zu erreichen. Die Trennung der chiralen Phosphan-Boran-Addukte wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Maßstab durchgeführt.

Im folgenden werden die C_2 -symmetrischen Diastereomeren mit **I** und **III** bezeichnet, das unsymmetrische Diastereomer mit $R_P S_P$ -Konfiguration wird mit **II** gekennzeichnet.

Diastereomerentrennung durch Umkristallisation der BH_3 -Addukte

Das ursprüngliche Verhältnis der Diastereomeren im Reaktionsprodukt **5a** betrug bei allen durchgeführten Ansätzen (auch unter Zuhilfenahme von (-)-Spartein als chiraalem Auxiliar) etwa 15:50:35 (**I:II:III**, s. Abb. 4-6, S. 54). Eine eindeutige Zuordnung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale war nur im Falle des Diastereomers **II** mit unterschiedlich konfigurierten P-Atomen möglich, da dieses im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AB-System mit zwei Dubletts bei $\delta\text{P} = -33.8$ und $\delta\text{P} = -37.3$ ppm ($^5J(\text{PP}) = 1.6$ Hz) erzeugt. Die diastereomeren Phosphane **I** und **III** besitzen $R_P R_P$ - bzw. $S_P S_P$ -Konfiguration, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Singulett bei $\delta\text{P} = -33.5$ bzw. $\delta\text{P} = -37.5$ ppm beobachtet. Die Abweichung der Zusammensetzung von der statistisch zu erwartenden (25 : 50 : 25) ist auf die stereo-differenzierende Wirkung der chiralen Alkylreste der Edukte zurückzuführen.

In Vorversuchen erwiesen sich Alkohole als die zur Umkristallisation am besten geeigneten Lösungsmittel. In Tabelle 4-5 sind die Zusammensetzungen der Niederschläge nach Umkristallisation aus verschiedenen Alkoholen angegeben. Es wurde jeweils soviel Lösungsmittel zugegeben, daß die Phosphan-Boran-Addukte bei der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels gerade vollständig aufgelöst wurden. Bereits nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol oder Methanol beträgt der Anteil des Diastereomers **III** im Niederschlag nur noch unter 1 %; eine

Trennung der Diastereomeren **I** und **II** gelingt hingegen auch durch mehrfache Kristallisation nicht.

Tabelle 4-5. Zusammensetzung der Niederschläge nach Umkristallisation aus verschiedenen Alkoholen (Angaben in %)

	I	II	III
Produktgemisch 5a •BH ₃	15.0	50.2	34.8
Methanol 1. Kr.	20.6	72.6	6.8
2. Kr.	20.0	79.0	1.0
Ethanol 1. Kr.	36.2	61.3	2.4
2. Kr.	37.5	62.0	0.5
<i>n</i> -Butanol	18.9	62.2	18.9

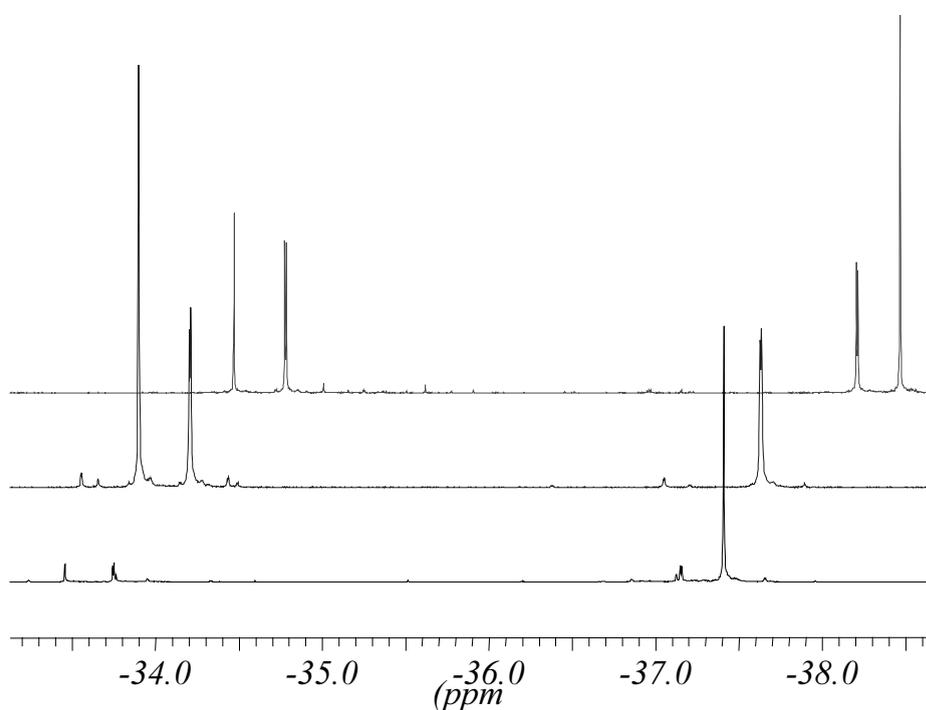


Abb. 4-1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Diastereomergemische von **5a** nach Umkristallisation: ursprüngliche Produktzusammensetzung (rot), Kristallisat der zweiten Umkristallisation aus Ethanol (blau), Mutterlauge der ersten Umkristallisation aus Ethanol (schwarz).

Die größte Anreicherung eines einzelnen Diastereomers fand sich in der Mutterlauge der ersten Kristallisation aus Ethanol. Hier betrug der Anteil des Diastereomers **III** 80 %. Abbildung 4-6 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verschiedener Fraktionen nach Abspaltung der Boran-Schutzgruppen.

Eine weitere Reinigung des Diastereomers **III** nach dem oben beschriebenen Verfahren gelang nicht. Auch die Umkristallisation des Produktgemisches bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erbrachte keine verbesserte Anreicherung eines Diastereomers. Es gelang auch nicht, das in der Mutterlauge angereicherte Diastereomer **III** durch Verwendung anderer Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen.

Bei ähnlichen Versuchen mit dem Boran-Addukt des Diastereomergemisches von **5f** wurde eine Anreicherung eines Diastereomeren in den Kristallisaten beobachtet. Durch Umkristallisation aus Ethanol und anschließende fraktionierende Kristallisation des Niederschlags aus *n*-Propanol konnte eines der C_2 -symmetrischen Diastereomeren ($R_{\text{P}}R_{\text{P}}$ oder $S_{\text{P}}S_{\text{P}}$) in etwa 95 %iger Diastereomerenreinheit (90 % de) erhalten werden.

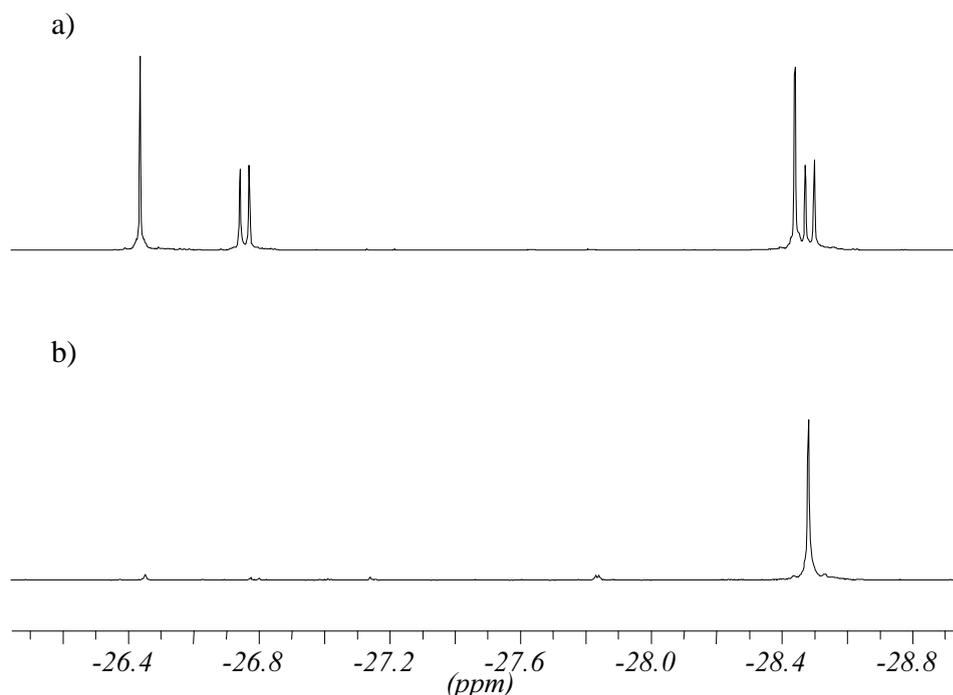


Abb. 4-2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5e**, a) Diastereomergemisch, b) isoliertes Diastereomer

Im Falle des ditertiären Phosphan-Boran-Adduktes **5e**•BH₃ konnte das in der Mutterlauge der ersten Umkristallisation aus Ethanol angereicherte Diastereomer aus *n*-Propanol umkristallisiert werden. Dadurch war es möglich, ein C₂-symmetrisches Diastereomer in reiner Form zu isolieren (100 % de). Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Ausgangsgemisches und des isolierten Diastereomers nach Abspaltung der BH₃-Schutzgruppen sind in Abb. 4-7 gegenübergestellt.

Diastereomerentrennung von 5a•BH₃ durch chromatographische Trennmethode

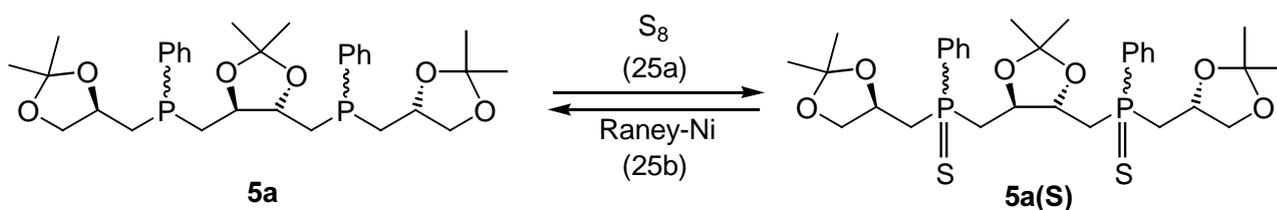
Eine Trennung der diastereomeren Phosphan-Boran-Addukte **5a**•BH₃ durch präparative Dünnschichtchromatographie gelang nicht. Ebenso wenig war auf diesem Weg eine Trennung des Gemisches aus **I** und **II** (Kristallisat der zweiten Umkristallisation aus Ethanol) möglich.

Der Versuch das Diastereomerengemisch mit Hilfe der HPLC (RP, MeOH / H₂O, 9:1) zu trennen, führte lediglich zu einer Anreicherung des Diastereomers **III** auf einen Gehalt von 62 %. Das Chromatogramm zeigte keine basisliniengetrennten Signale für die einzelnen Bestandteile.

Ebenfalls keine Verbesserung der Anreicherung ergab die säulenchromatographische Trennung des Gemischs. In Vorversuchen wurde ein Cyclohexan / Essigester-Gemisch (6:4) als das am besten geeignete Laufmittel ermittelt. Hiermit wurde über eine mit Kieselgel befüllte Flash-Säule eine Anreicherung des Diastereomers **III** auf 79.4 % erzielt.

Diastereomerentrennung des Sulfids von 5a durch fraktionierende Kristallisation

Um das ditertiäre Phosphan **5a** mit sechs Stereozentren in diastereomerenreiner Form zu erhalten, wurden weitere Trennversuche mit einem anderen gut kristallisierenden Derivat durchgeführt. Hierzu erwies sich neben dem Boran-Addukt **5a**•BH₃ das Phosphansulfid (**5a(S)**) als besonders geeignet. Das Sulfid von **5a** erhält man in glatter Reaktion durch Umsetzung des Phosphans mit elementarem Schwefel in Benzol (Gl. 25a). Die Suspension geht im Verlauf der Reaktion innerhalb von ca. 8h in eine klare Lösung über.



Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen Feststoff, der im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier Signale zwischen $\delta\text{P} = 39$ und 40 ppm zeigt. Die zwei zum Phosphansulfid mit $R_{\text{p}}S_{\text{p}}$ -Konfiguration gehörenden Signale zeigen keine Kopplungsfeinstruktur. Die Zusammensetzung des Diastereomergemisches liegt wiederum bei 15:50:35 (**I:II:III**). Der mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgte Anreicherungsprozeß eines C₂-symmetrischen enantiomerenreinen Diastereomers ist in Abb. 4-8 abgebildet.

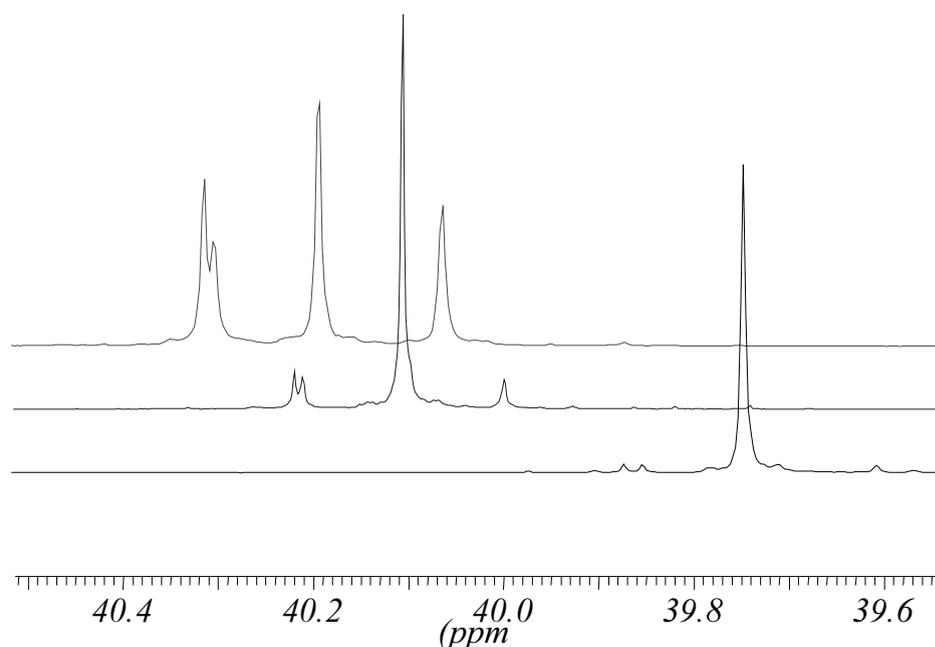


Abb. 4-1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verschiedener Fraktionen des Phosphansulfids **5a(S)**, Erläuterungen im Text

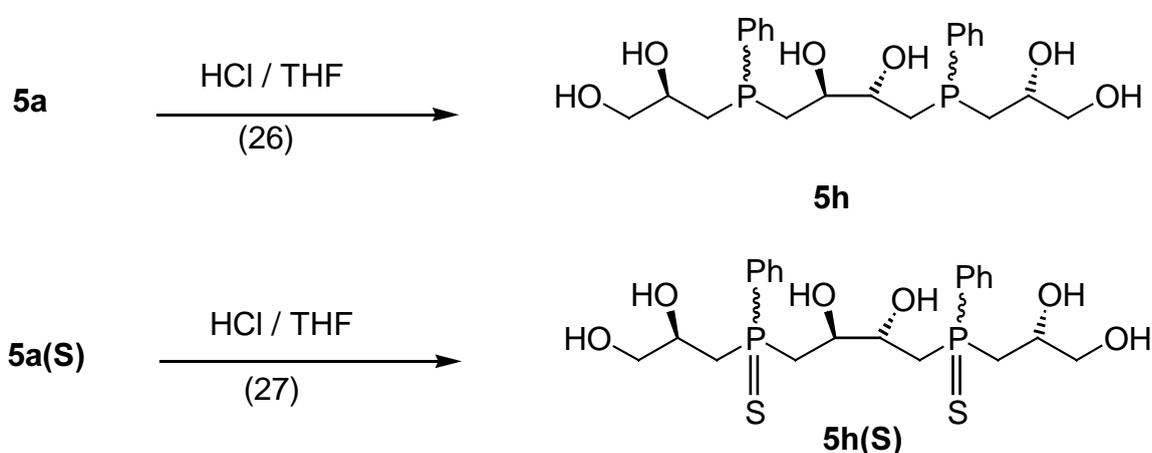
Das im Hintergrund abgebildete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt die Zusammensetzung des ursprünglichen Produktgemisches wieder. Das mittlere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Anreicherung eines Diastereomers in der Mutterlauge nach Umkristallisation

aus Ethanol. Durch erneute fraktionierende Kristallisation dieser Fraktion aus *n*-Propanol konnte schließlich eine vollständige Abtrennung der übrigen diastereomeren Phosphansulfide erreicht werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Kristallisats ist im Vordergrund der Abbildung 4-8 dargestellt.

Die Überführung in das gewünschte ditertiäre Phosphan gelingt in 80 %iger Ausbeute durch reduktive Abspaltung des Schwefels mit Raney-Nickel in Methanol bei 60 – 70 °C (Gl. 25b).

4.8 Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen

Exemplarisch für alle in Kapitel 4 beschriebenen ein- und zweizähligen Phosphane mit Dioxolangruppen in der Peripherie oder im Ligandenrückgrat wurden am Beispiel des Phosphans **5a** sowie des Sulfids von **5a** die Isopropyliden-Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten. Die Reaktionsprodukte dieser analog zu Gl. 10b verlaufenden Umsetzungen besitzen somit sechs freie Hydroxylgruppen und sind in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder auch THF hervorragend löslich. Die Hydrolyse (s. Schema 4-6, Gl. 26, 27) wurde in THF durchgeführt und erfolgte ohne Verlust der Stereochemie, wie durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Analyse belegt werden konnte. Die Hydrolyseprodukte zeigen hier, den eingesetzten Edukten entsprechend, jeweils Signale, die einem Produktgemisch von drei Diastereomeren gleicher Zusammensetzung zugeordnet werden können (s. Tabelle 57, 58).



Schema 4-1: Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen von **5a** und **5a(S)**

4.9 Charakterisierung der Phosphane 5a-g

Das allgemeine Erscheinungsbild der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sämtlicher ditertiärer Phosphane **5a-g** wurde bereits im letzten Kapitel erläutert. Die Signale liegen in allen Fällen in dem für Dialkyarylphosphane typischen Bereich zwischen $\delta\text{P} = -20$ und $\delta\text{P} = -40$ ppm. Die chemischen Verschiebungen δP der Phosphane **5a-g** und die $^n\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten der unsymmetrischen Diastereomere sind in Tabelle 4-6 aufgeführt.

Tabelle 4-6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der ditertiären Phosphane **5a-g**

Ditertiäres Phosphan	δP [ppm]	$^n\text{J}(\text{PP})$ [Hz]	Ditertiäres Phosphan	δP [ppm]	$^n\text{J}(\text{PP})$ [Hz]
5a	-34.0	$^5\text{J}(\text{PP}) = 1.6$	5e	-26.4	$^5\text{J}(\text{PP}) = 4.4$
	-36.9			-28.4	
	-34.0; -36.8			-26.8; -28.5	
5b	-29.8	$^4\text{J}(\text{PP}) = 1.0$	5f	-23.4	
	-31.5			-23.9	
	-29.7; -31.3			-24.7	
5c	-25.0	$^3\text{J}(\text{PP}) = 24.1$	5g	-38.5	$^4\text{J}(\text{PP}) = 3.5$
	-27.1			-40.6	
	-24.4; -26.6			-38.5; -40.1	
5d	-34.5	$^2\text{J}(\text{PP}) = 102.2$			
	-34.9				
	-34.1; -35.8				

Die zweizähligen Phosphane **5a-g** unterscheiden sich lediglich in Bezug auf das jeweilige Ligandenrückgrat. Entsprechend finden sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale der ihnen gemeinsamen Molekülbestandteile, wie sie

auch bei den bereits diskutierten Phosphanen **4a-d** aufgetreten sind. Auf eine ausführliche Diskussion dieser NMR-Signale dieser Verbindungen sowie ihrer BH_3 -Addukte wird aus diesem Grund verzichtet. Die entsprechenden NMR-Daten und Zuordnungen sind in den Tabellen 37 – 57 (Kapitel 10) zusammengefasst.

Die zu erwartende Anzahl der Signale dieser Gruppierung in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der ditertiären Phosphanen wird durch die jeweilige Symmetrie der verschiedenen Diastereomere bestimmt. In den homochiralen Diastereomeren sind die beiden durch das Ligandenrückgrat verknüpften Phenylalkylphosphangruppen aufgrund der C_2 -Symmetrie äquivalent, im unsymmetrischen $R_P S_P$ -Diastereomer inäquivalent.

Insgesamt sind folglich im Diastereomergemisch für jedes C-Atom des Alkylsubstituenten vier Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erwarten. Die Methylgruppen jeder einzelnen Isopropylidengruppe, mit Ausnahme der zentralen in **5a** (s. Abb. 4-9), sind weiterhin diastereotop und somit anisochron.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für das Ligandenrückgrat, das in allen Fällen lokal zumindest C_2 -Symmetrie aufweist. In den Diastereomeren $R_P R_P$ und $S_P S_P$ bleibt diese Symmetrie für das gesamte Molekül erhalten, wie in Abb. 4-9 am Beispiel des $R_P R_P$ -Diastereomers von **5a** veranschaulicht wird.

Durch die unterschiedliche Konfiguration der P-Atome wird die Symmetrie im $R_P S_P$ -Diastereomer erniedrigt - durch den chiralen Rest R und im Falle von **5a** das chirale Rückgrat liegt auch keine C_S -Symmetrie vor – und sämtliche C-Atome des Ligandenrückgrates werden inäquivalent.

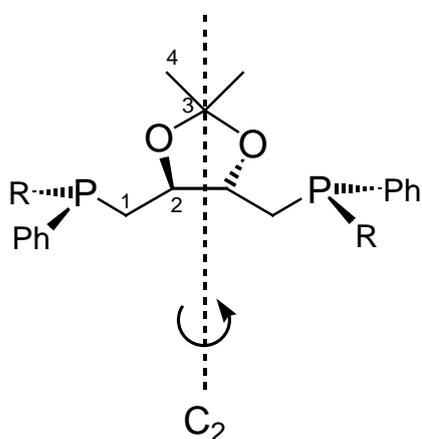


Abb. 4-1. Stereochemie des $R_P R_P$ -Diastereomers von **5a**

Durch die ^{13}C -Substitution wird die C_2 -Symmetrie zerstört und somit die beiden P-Atome inäquivalent. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sollten für die C-Atome C1 und C2 (s. Abb. 4-9) demnach X-Teile von ABX-Spinsystemen ($\text{A,B} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$) auftreten. Für C1 findet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des diastereomerenreinen Phosphansulfids **5a(S)** aufgrund der kleinen $^4J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten jedoch nur ein Dublett bei $\delta\text{C} = 37.70$ ppm mit einer im Vergleich zum Phosphan deutlich größeren $^1J(\text{PC})$ -Aufspaltung von 54.9 Hz. Für C2 (s. Abb. 4-9) wird ein Dublett von Dubletts bei $\delta\text{C} = 76.73$ ppm beobachtet ($^2J(\text{PC}) = 12.2$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 3.1$ Hz). Aufgrund der nicht zugänglichen aber vermutlich kleinen $^5J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten (vgl. **5a(R_PS_P)**: $^5J(\text{PP}) = 1.6$ Hz) und der nur geringen Differenz der chemischen Verschiebungen $\nu_0\delta_{\text{AB}}$ der ^{31}P -Kerne, die lediglich durch den Isotopeneffekt der ^{13}C -Substitution bedingt ist, ist in diesen Fällen eine Auswertung als Spektrum 1. Ordnung zulässig. Dies gilt analog für die C_2 -symmetrischen Diastereomere der Diphosphane **5b**, **5e** und **5f** sowie deren BH_3 -Addukte mit ähnlich kleinen $^nJ(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten. In den unsymmetrischen Diastereomeren ist die Größe von $\nu_0\delta_{\text{AB}}$ nicht mehr vernachlässigbar, so daß in diesen Fällen nur eine Angabe des N-Dubletts ($N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$) möglich ist. Entsprechende Angaben finden sich im Tabellenteil auch für die Rückgrat-C-Atome der zweizähligen Phosphane **5c** und **5d**, da hier $J_{\text{AB}} (= ^nJ(\text{PP}))$ nicht mehr klein ist im Vergleich zu den $^nJ(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten und somit ein Spektrum höherer Ordnung vorliegt.

Das in reinem Zustand isolierte C_2 -symmetrische Diastereomer von **5f** zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (s. Abb. 4-10) ebenfalls die erwartete Anzahl an Signalen. Für das aliphatische C-Atom des Ligandenrückgrates C6 wird hier nur eine Kopplung zum benachbarten P-Atom beobachtet ($\delta\text{C} = 38.93$ ppm; $^1J(\text{PC}) = 17.3$ Hz). Der aromatische Pyridylenbestandteil erzeugt drei Resonanzen, die sich typischerweise über einen großen Verschiebungsbereich erstrecken. Das Signal von C7 liegt zu tiefem Feld verschoben bei $\delta\text{C} = 158.16$ ppm, die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante beträgt 5.1 Hz. Eine Kopplung über das N-Atom hinweg wird nicht beobachtet. Die zu hohem Feld verschobene Resonanz von C8 bei $\delta\text{C} = 120.55$ ppm besitzt dagegen Dublett von Dublett-Feinstruktur. Aus dieser Aufspaltung läßt sich durch Auswertung 1. Ordnung neben der $^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 5.1 Hz auch die $^5J(\text{PC})$ -

Kopplungskonstante von 2.0 Hz entnehmen. Für C9 wird, ähnlich wie für das *para*-ständige C-Atom im unsubstituierten Pyridin ($\delta C = 135.7 \text{ ppm}^{102}$), ein Singulett bei $\delta C = 135.91 \text{ ppm}$ beobachtet.

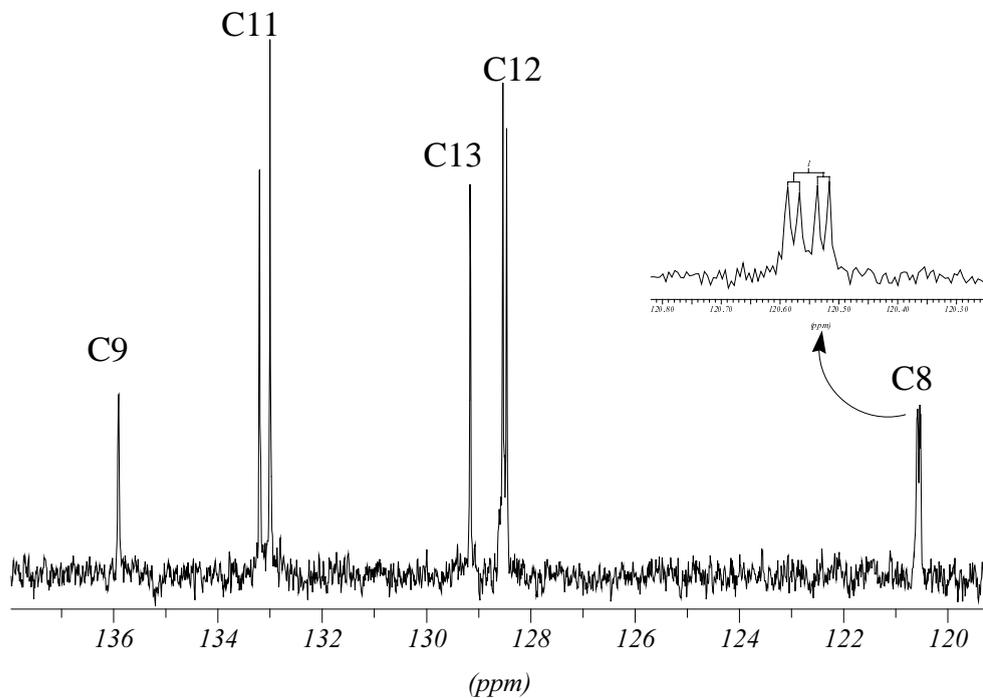
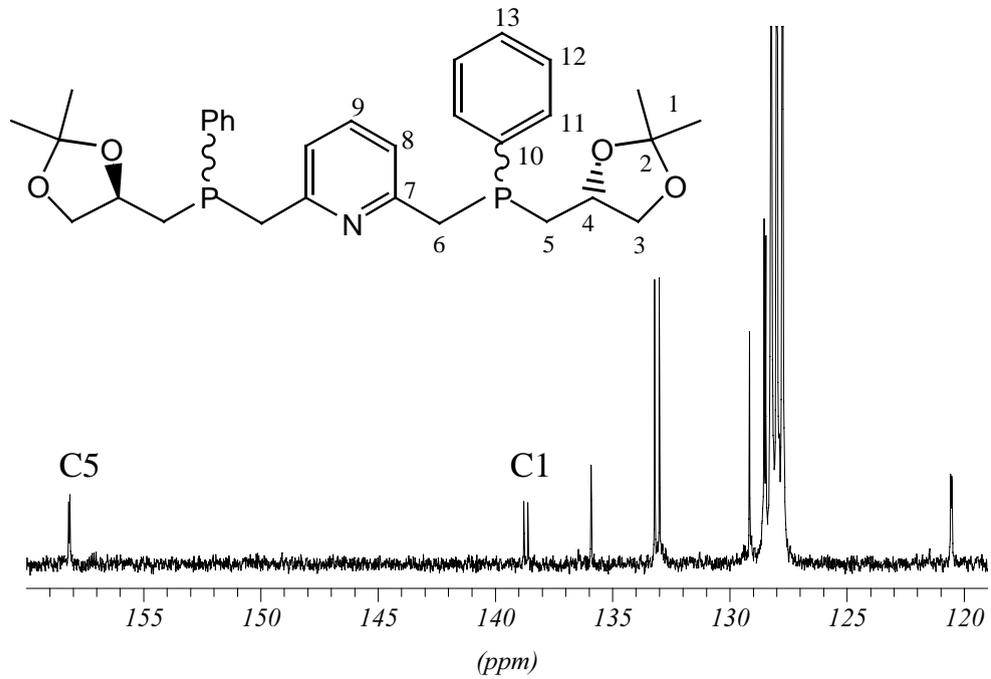


Abb. 4-2. 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum von **5f**, (Aromatenbereich)

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Diastereomerengemischen (**5b**, **5c**, **5d**, **5g**) ist aufgrund der vielfachen Überlagerung von Signalen deren zweifelsfreie Zuordnung nicht immer möglich. Sowohl durch Änderung der Meßfrequenz als auch durch Aufnahme von CH- und HH-Korrelationsspektren gelang es, Informationen über die chemischen Verschiebungen δC und δH sowie die Kopplungskonstanten ${}^nJ(PC)$, ${}^nJ(HH)$ und ${}^nJ(PH)$ zu gewinnen. Die NMR-Daten und Zuordnungen sind im Tabellenteil zusammengefaßt.

Die Analyse der 1H -NMR-Spektren der zweizähligen Phosphane war selbst im Falle der diastereomerenreinen Verbindungen nicht für alle Protonen möglich. So stellen beispielsweise die Methylen- und Methinprotonen des Ligandenrückgrats von **5a** (s. Abb. 4-9) zusammen mit den P-Atomen ein AA'BB'MM'XX'-Spinsystem dar ($A, A', B, B', M, M' = {}^1H$, $X, X' = {}^{31}P$), welches vom ABCDEX-Spinsystem ($A, B, C, D, E = {}^1H$, $X = {}^{31}P$) des peripheren Alkylrestes überlagert wird.

Das 1H -NMR-Spektrum des Sulfids von **5a** zeigt im Gegensatz dazu für die meisten Protonen basisliniengetrennte Signalsätze, so daß durch Aufnahme von CH- und HH-Korrelationsspektren eine Zuordnung sowie eine Analyse der zugrundeliegenden Spinsysteme gelang. So zeigt das HH-COSY-NMR-Spektrum für die mit C3 verknüpften Protonen H_c und H_d (s. Abb. 4-11) keine ${}^4J(HH)$ -Kopplung mit den Protonen H_a und H_b . Ferner beobachtet man weder eine ${}^4J(PH)$ -Kopplung zum ${}^{31}P$ -Kern noch eine ${}^4J(HH)$ -Kopplung der Protonen H_a und H_b über das P-Atom hinweg zu den mit C6 verknüpften Protonen.

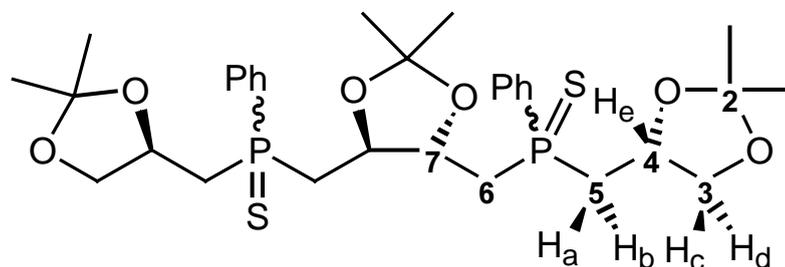


Abb. 4-3. Spinsystem im Molekülfragment von **5a(S)**

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse gelang eine Simulation des ^1H -NMR-Spektrums des oben gekennzeichneten Molekülfragmentes mit Hilfe des Programms gNMR¹⁰³ (s. Abb. 4-12).

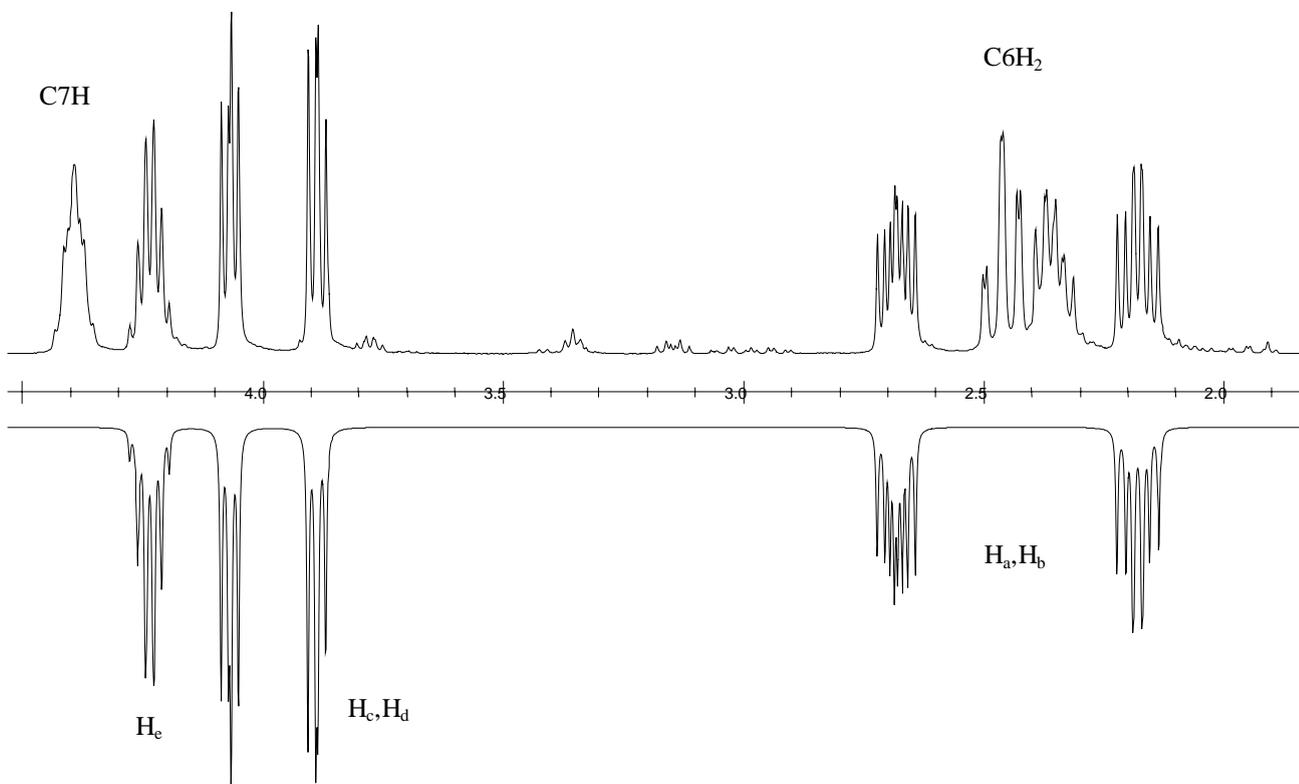


Abb. 4-4. Simuliertes ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen H_a , H_b , H_c , H_d und H_e (unten) sowie Ausschnitt aus dem experimentellen ^1H -NMR-Spektrum des Sulfids von **5a** (oben)

Die durch Iteration erhaltenen chemischen Verschiebungen δH sowie die HH- bzw. PH-Kopplungskonstanten sind im Tabellenteil (Tab. 41) zusammengefaßt.

In einigen weiteren Fällen konnten deutlich separiert liegende charakteristische Protonenresonanzen zugeordnet und analysiert werden. So findet man für die aromatischen Protonen des Ligandenrückgrats in **5f** ein Dublett und ein Triplet, die eine Auswertung als NMR-Spektrum 1. Ordnung ermöglichten. Die NMR-Parameter dieser Protonen sowie weitere ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten der ditertiären Phosphane **5a-f** bzw. ihrer Boran-Addukte sind ebenfalls im Tabellenteil zusammengefaßt.

5 Koordinationschemie einiger ausgewählter Phosphane

Im Zusammenhang mit der Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Phosphane **2a**, **3a**, **4a** und **5b** als Komponenten von Komplexkatalysatoren war die Koordinationschemie der Phosphane gegenüber den Übergangsmetallen Palladium und Rhodium von Interesse.

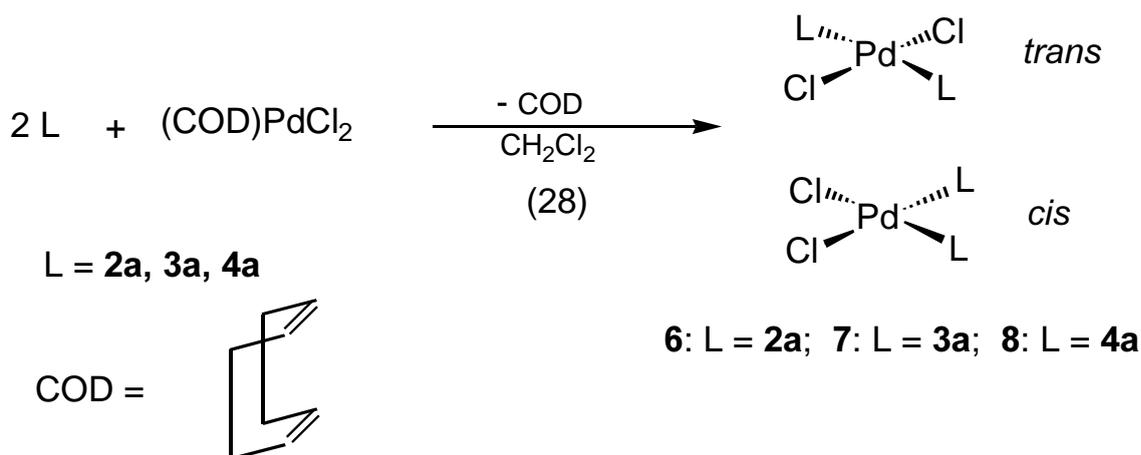
Die spektroskopischen Daten dieser Komplexe sollten Informationen über die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Phosphanliganden liefern.

Die Analyse der NMR-Spektren der PdCl_2L_2 -Komplexe ($\text{L} = \mathbf{2a}$, $\mathbf{3a}$, $\mathbf{4a}$) sollte darüber hinaus den Nachweis der Enantiomerenreinheit der dargestellten Phosphane gestatten. Eine Epimerisierung des asymmetrischen C-Atoms, die in den NMR-Spektren der freien Liganden mit nur einem stereogenen Zentrum nicht nachweisbar ist, würde hier zur Bildung NMR-spektroskopisch unterscheidbarer diastereomerer Komplexe führen.

5.1 Synthese und Charakterisierung der Palladium(II)-Komplexe 6-9

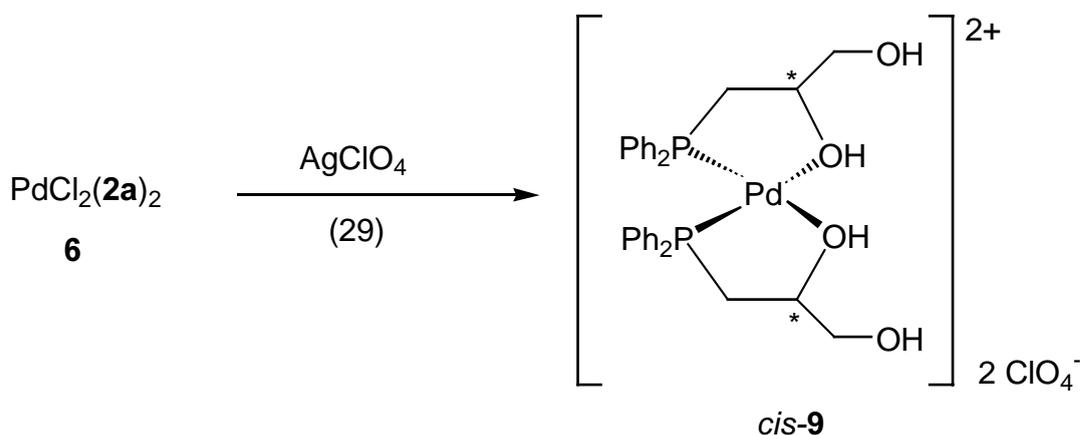
Tertiäre Phosphane bilden mit Palladium(II)-chloriden quadratisch planare Komplexe der Zusammensetzung PdCl_2L_2 . In Lösung liegen die *cis*- und *trans*-Isomere dieser Komplexe im Gleichgewicht nebeneinander vor¹⁰⁴. Die Lage des *cis/trans*-Gleichgewichts wird von verschiedenen Faktoren bestimmt. Bei großem Raumbedarf des Liganden wird das *trans*-Isomer begünstigt, während eine hohe π -Akzeptorfähigkeit des Phosphans die *cis*-Anordnung stabilisiert^{105,106}. Ferner wird die Lage des Gleichgewichts durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst^{107,108}. Aufgrund des Dipolmoments der *cis*-Komplexe werden diese von polaren Lösungsmitteln stabilisiert, unpolare Lösungsmittel begünstigen eher die *trans*-Anordnung, die kein Dipolmoment aufweist.

Die Palladium(II)-Komplexe **6-8** erhält man in glatter Reaktion durch Umsetzung der tertiären Phosphane mit (Cycloocta-1,5-dien)palladium(II)-chlorid im molaren Verhältnis von 2 : 1 in Dichlormethan (Gl. 28).



Diese Ligandenverdrängungsreaktion liefert nach Abziehen des Lösungsmittels sowie des freigesetzten Cycloocta-1,5-diens im Vakuum die Palladium(II)-Komplexe **6-8** als gelbe bis cremefarbene mikrokristalline Feststoffe.

Durch Metathesereaktion des Dichlorokomplexes **6** mit Silberperchlorat nach einer von Pringle et al. entwickelten Methode^{109,110} (Gl. 29) erhält man den kationischen *spiro*-Komplex **9**, der wie **6** eine quadratisch planare Koordination am Pd-Atom aufweist. Das Phosphan **2a** fungiert in **9** als P,O-Hybridligand und bildet zwei fünfgliedrige Chelatringe.



Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe **6-9** zeigen jeweils zwei Signale, die im Vergleich zu denen der freien Liganden zu tiefem Feld verschoben sind. Ein Vergleich mit Literaturdaten¹¹¹⁻¹¹⁴ ermöglicht eine Zuordnung zum *cis*- bzw. *trans*-Isomer der PdCl₂L₂-Komplexe. Diese unterscheiden sich in der Größe der Koordinationsverschiebung ΔδP, die als Differenz der chemischen Verschiebung δP des

Komplexes und des freien Liganden definiert ist. In Tabelle 5-1 sind die Koordinationsverschiebungen sowie die relativen Anteile der Isomeren in den NMR-spektroskopisch untersuchten Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 5-1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 6-9

Komplex	Konfiguration	Isomerenverteilung	δP [ppm]	$\Delta\delta\text{P}$ [ppm]
6 ^{a)}	<i>cis</i>	93 %	43.0	64.2
	<i>trans</i>	7 %	26.4	47.6
7 ^{b)}	<i>cis</i>	12 %	30.9	53.7
	<i>trans</i>	88 %	13.6	36.4
8 ^{c)}	<i>cis</i>	52 %	28.1	49.8
	<i>trans</i>	48 %	13.6	35.3
9 ^{d)}	<i>cis</i>	91 %	51.5	72.7
	<i>trans</i>	9 %	47.6	68.8

^{a)} in CD_3OD ^{b)} in CDCl_3 ^{c)} in Benzol- d_6 ^{d)} in Aceton- d_6

Die Koordinationsverschiebungen der *cis*-Isomeren der Dichlorokomplexe **6-8** sind 14 – 18 ppm größer als die der entsprechenden *trans*-Komplexe. Ursache hierfür ist der *trans*-Einfluß der Liganden, der die relative Fähigkeit beschreibt, die Bindung des Liganden in *trans*-Position zu lockern. Diese Labilisierung eines *trans*-ständigen Liganden bezieht sich auf den Grundzustand und ist - im Gegensatz zum kinetisch begründeten *trans*-Effekt - ein thermodynamisches Phänomen¹¹⁵. Da ein Chloridligand im Vergleich zu Phosphanliganden einen geringeren *trans*-Einfluß ausübt, sind die zu den Chloratomen *trans*-ständigen Liganden fester gebunden. Aus diesem Grund sind die P-Atome in den *cis*-Isomeren stärker entschirmt und somit die Signale zu tieferem Feld verschoben¹¹⁶. Im Falle des kationischen Chelatkomplex **9** wird eine größere Koordinationsverschiebung $\Delta\delta\text{P}$ beobachtet, da diese einen Ringbeitrag $\Delta\delta\text{P}(\text{Ring})$ enthält¹¹⁷, der eine zusätzliche Tieffeldverschiebung bewirkt.

Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** läßt sich der Anteil des *cis*-Isomers zu 93 % bestimmen, das *trans*-Isomer liegt nur zu 7 % in der Lösung vor. Eine ähnliche Verteilung der Isomeren (91:9) findet man auch beim Komplex **9**. Aufgrund des etwas größeren Raumbedarfs der Liganden **3a** und **4a** findet man für die Palladium(II)-Komplexe **7** und **8** höhere Anteile der *trans*-Isomeren (s. Tab. 5-1).

Da die chemische Verschiebung δP der *trans*-Isomeren weitgehend unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des Liganden ist, ermöglicht die Korrelation dieser Werte mit den Kegelwinkeln eine Charakterisierung des sterischen Anspruchs des Phosphans. Auf der Basis von Röntgenstruktur- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten haben Immirzi und Musco¹¹⁸ für diese Korrelation folgende Geradengleichung vorgeschlagen:

$$\Theta_{\text{Mus}} = 0.474 \cdot \delta\text{P}(\textit{trans}\text{-PdCl}_2\text{L}_2) + 122.1$$

Der so gewonnene Parameter Θ_{Mus} ist mit dem Tolman'schen Kegelwinkel vergleichbar, liefert jedoch systematisch kleinere Werte.

Aufgrund dieser linearen Korrelation ergeben sich für die Phosphanliganden **3a** und **4a** Kegelwinkel Θ_{Mus} von 129 °, während für **2a** ein Wert von 135 ° ermittelt wird. Obgleich der Dihydroxyalkylsubstituent in **2a** kein starres Ringsystems aufweist, wird ein im Vergleich zu **3a** und **4a** größerer Raumbedarf festgestellt. Ein möglicher Grund hierfür könnte die bevorzugte Ausbildung einer Solvathülle, insbesondere in polaren Lösungsmitteln (CD_3OD), durch Wasserstoffbrückenbindungen sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Stereochemie quadratisch planarer Palladium(II)-Komplexe PdCl_2L_2 ergibt sich aus den typischen Aufspaltungsmustern der Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die C-Atome der Alkyl- und Arylsubstituenten repräsentieren jeweils die X Teile von ABX-Spinsystemen (A,B = ^{31}P , X = ^{13}C). Das Erscheinungsbild eines solchen X-Teils, der typischerweise sechs Linien aufweist, die symmetrisch zu ν_X sind, wird durch folgende Größen bestimmt:

$$\begin{aligned} D_+ &= \left\{ \left[\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{\text{AB}} + \frac{1}{4} (J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}}) \right]^2 + \frac{1}{4} (J_{\text{AB}})^2 \right\}^{1/2} \\ D_- &= \left\{ \left[\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{\text{AB}} - \frac{1}{4} (J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}}) \right]^2 + \frac{1}{4} (J_{\text{AB}})^2 \right\}^{1/2} \\ N &= |J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| \end{aligned}$$

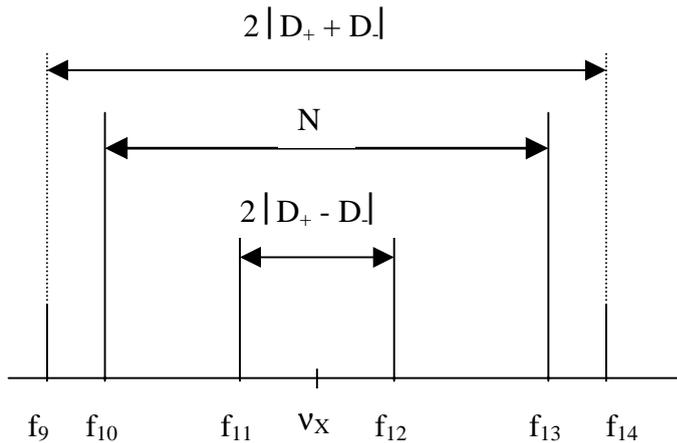


Abb. 5-1. X-Teil eines ABX-Spinsystems

Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden Phosphorkerne $\nu_0 \delta_{AB}$, der durch den ^{13}C -Isotopeneffekt bedingt wird, ist nur sehr gering. Aus diesem Grund fallen die mittleren Linien f_{11} und f_{12} zusammen ($D_+ = D_-$). Einen großen Unterschied weisen *cis*- und *trans*-Isomere der PdCl_2L_2 -Komplexe jedoch hinsichtlich der AB-Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{PP})$ auf. Diese ist für *trans*-Komplexe in der Regel größer als 500 Hz, während bei *cis*-Komplexen nur eine kleine Phosphor-Phosphor-Kopplung beobachtet wird (${}^2J(\text{PP}) < 10 \text{ Hz}$)^{119,120}. Somit ändert sich das Verhältnis von $J(\text{AB})$ relativ zu $|J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}}|$, welches u. a. entscheidend für das Erscheinungsbild des X-Teils ist. So ist der Betrag der Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{PP})$ in *trans*-Komplexen um ein Vielfaches größer als $|J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}}|$, woraus sich für den X-Teil eine Triplettfineinstruktur ergibt, da die Interkombinationslinien f_9 und f_{14} aufgrund zu geringer Intensität nicht in Erscheinung treten.

Für *cis*- PdCl_2L_2 -Komplexe wird dagegen eine „filled in“ Dublett-Fineinstruktur¹²¹ erwartet, da die Intensität der mittleren Linien f_{11} und f_{12} mit kleiner werdender ${}^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante abnimmt. Entsprechend muß die Intensität von f_9 und f_{14} zunehmen, da die Summe der Intensitäten von f_9 und f_{11} gleich der Intensität von f_{10} ist. Die Linien f_9 und f_{14} wandern jedoch bei kleiner werdender ${}^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante in die Flanken von f_{10} und f_{13} und werden somit auch hier meist nicht beobachtet.

Typische Beispiele für die beschriebenen Signalformen finden sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der PdCl_2L_2 -Komplexe *trans*-7 und *cis*-9. Abb. 5-2 zeigt die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Signale der beiden diastereotopen *ortho*-ständigen C-Atome der Diphenylphosphingruppen von **7** (links) und der *meta*-ständigen C-Atome von **9** (rechts).

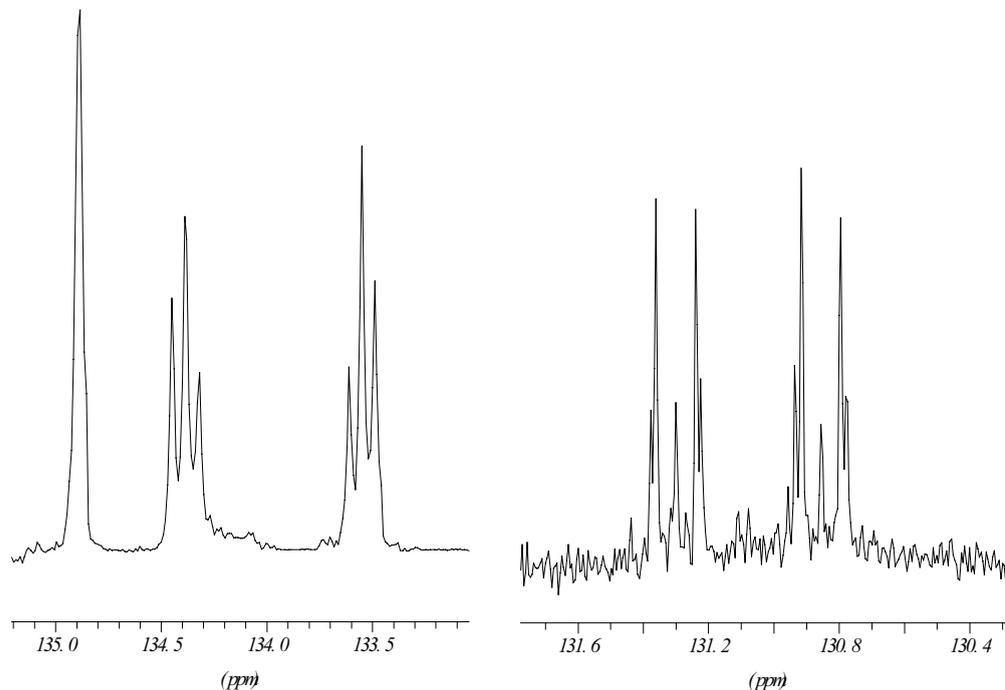


Abb. 5-2. Ausschnitte aus den 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der PdCl_2L_2 -Komplexe *trans*-**7** (links) und *cis*-**9** (rechts); das zusätzliche Singulett im linken Teil der Abbildung stammt vom Phenylrest der Benzolboronatgruppe des Liganden **3a**

Aufgrund des fehlenden AB-Teils dieser Spektren höherer Ordnung ist eine Bestimmung sämtlicher NMR-Parameter nicht möglich. Eine Bestimmung dieser Parameter auf der Grundlage der Intensitätsverhältnisse der Linien des X-Teils dieses Spinsystems gelang trotz ausreichender Linienanzahl (s. Abb. 5-2, rechter Teil) nicht. Das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis ermöglichte lediglich die Bestimmung der Resonanzen der ^{13}C -Kerne (ν_X) sowie der Summe der Kopplungskonstanten zu den P-Atomen ($N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$).

Eine entsprechende Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen und der N-Dublett-Aufspaltungen für die Komplexe **6-9** findet sich in den Tabellen 59 - 62. Die Zuordnungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erfolgten durch Vergleich mit den NMR-Parametern analoger Dichloropalladium(II)-Komplexe¹²². Die relativen Intensitäten der Signale ermöglichten eine zusätzliche Überprüfung der getroffenen Zuordnungen.

Die Identifizierung der *ipso*-C-Atome gelang durch die Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektren.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der koordinierten Phosphanliganden zeigen, ebenso wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, im Vergleich zum freien Liganden eine Koordinationsverschiebung $\Delta\delta\text{C}$. Dieser Effekt wirkt sich am stärksten auf die aromatischen *ipso*-C-Atome aus, deren Signale eine Hochfeldverschiebung von 8-12 ppm erfahren. Die Zunahme der Abschirmung ist auf ein Anwachsen des s-Charakters der PC-Bindung zurückzuführen. Dies hat auch eine deutliche Zunahme der $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante zur Folge (**8**: $\delta\text{C}(\textit{ipso}) = 130.28$ ppm, $N = 46.8$ Hz; **4a**: $\delta\text{C}(\textit{ipso}) = 139.00 / 139.20$ ppm, $^1J(\text{PC}) = 13.2$ Hz).

Die Signale der *para*-C-Atome des Phenylrestes der Komplexe **6-8** zeigen im Gegensatz dazu einheitlich eine Koordinationsverschiebung $\Delta\delta\text{C}$ von ca. 2 ppm zu tieferem Feld. Die stärkere Entschirmung dieser C-Atome weist auf eine Abnahme der Elektronendichte im Phenylring hin¹²³. Hieraus folgt, daß bei den Palladium(II)-Komplexen **6-8** keine signifikante Pd-P- π -Rückbindung auftritt, die P-Pd-Bindung besitzt somit einen ausgeprägten σ -Donorcharakter.

Durch die Koordination der Phosphanliganden **2a**, **3a** und **4a** nehmen die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten der β -C-Atomen der Alkylsubstituenten ab. Die N-Dublett-Aufspaltungen sind kleiner als die Linienbreite der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale und im Aliphateil der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird für dieses C-Atom nur ein Singulett beobachtet.

5.2 Synthese und Charakterisierung der Rhodium(I)komplexe 10-13

Neutrale und kationische Rhodium(I)-(Dien)-Komplexe der Zusammensetzung [(Dien)RhCIL] bzw. [(Dien)RhL₂]A (L = tertiäres Phosphan oder L₂ = ditertiäres Phosphan, A = PF₆⁻, ClO₄⁻, etc.) stellen wichtige „Precursor-Verbindungen“ für die vielfach *in situ* erzeugten Katalysatorkomplexe dar. Seit langem ist bekannt, daß sich diese monomeren quadratisch planaren Komplexe auf einfache Weise durch Spaltung

der dimeren μ -Chloro(Dien)-Komplexe $[(\text{Dien})\text{RhCl}]_2$ mit tertiären Phosphanen darstellen lassen.¹²⁴ Die neutralen Komplexe erhält man durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Reaktanden, die kationischen Komplexe können im Sinne einer Metathesereaktion durch Zugabe von Alkalimetallsalzen nicht-koordinierender Anionen wie PF_6^- oder ClO_4^- isoliert werden.

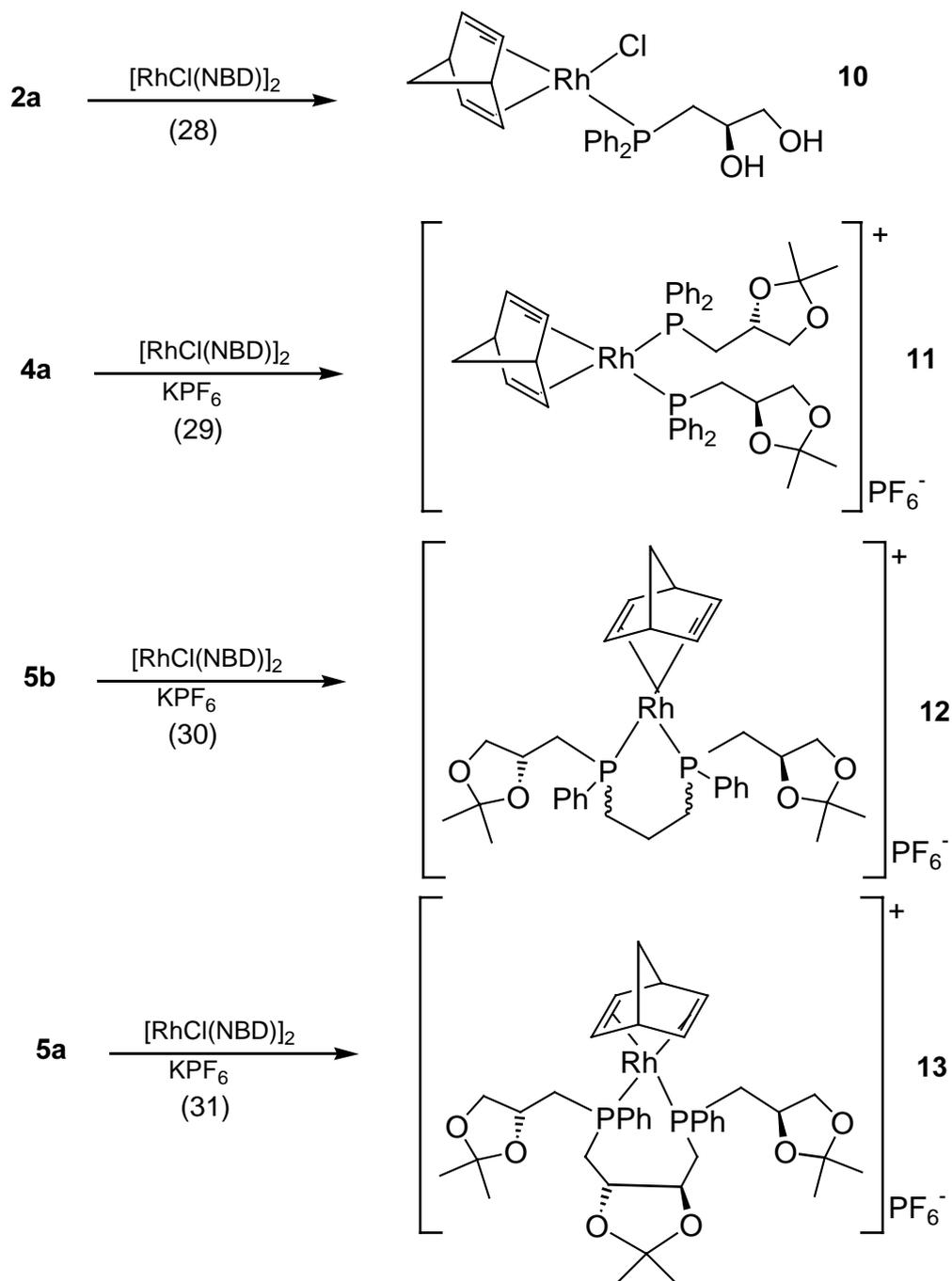


Abb. 5-1. Darstellung der Rhodium(I)-Komplexe **10-13**

Die Verdrängung des Diens aus diesen Vorläuferkomplexen durch einfaches Aufpressen von H₂, die mit einer Hydrierung der Doppelbindungen einhergeht, liefert letztlich den aktiven Hydrierkatalysator. Als Dien-Komponente werden überwiegend Cycloocta-1,5-dien (COD) und Bicyclo-hepta-2,5-dien (NBD = Norbornadien) verwendet.

Beispielhaft für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten chiralen Phosphanliganden wurden die (NBD)Rhodium(I)-Komplexe der Phosphane **2a**, **4a** und der ditertiären Phosphane **5a** und **5b** dargestellt und charakterisiert (s. Abb. 5-3, Gl. 28-31).

Die Komplexe **10-13** fallen als gelb bis orangefarbene mikrokristalline Feststoffe an, die auch in Lösung über Wochen luftstabil sind. Sie sind sehr gut löslich in Alkoholen, THF und anderen polaren organischen Lösungsmitteln, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Hexan, ist ihre Löslichkeit dagegen gering.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des neutralen Komplexes **10** zeigt erwartungsgemäß ein im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschobenes Signal bei $\delta_P = 23.5$ ppm, das durch Rh-P-Kopplung (¹⁰³Rh: $s = \frac{1}{2}$, 100 %) zu einem Dublett aufgespalten ist. Die ¹J(RhP)-Kopplungskonstante beträgt 168.7 Hz und liegt somit in einem typischen Bereich für neutrale Rhodium(I)-Phosphan-Komplexe.

Für die aliphatischen Protonen des Phosphanliganden **2a** wird im ¹H-NMR-Spektrum von **10** ein komplexes Linienmuster beobachtet, welches bezüglich der Signallagen und der Feinstruktur dem des freien Liganden ähnlich ist. Durch Überlagerung mit den Resonanzen der olefinischen und der Methinprotonen des Norbornadienliganden ist eine Zuordnung nicht in allen Fällen möglich. Für die olefinischen Protonen findet man ein breites Signal bei $\delta_H = 3.77$ ppm ($W_{1/2} = 8.3$ Hz). Dies deutet darauf hin, daß das an das Rh-Atom koordinierte Dien bei der Meßtemperatur eine bezüglich der NMR-Zeitskala schnelle Rotation um die Rh-NBD-Achse durchführt, wodurch die olefinischen Protonen (*cis* und *trans* zum Phosphanliganden) einen periodischen Wechsel ihrer chemischen Umgebung und somit ihrer Larmor-Frequenzen durchlaufen und damit äquilibrieren. Ähnliche Beobachtungen wurden bei zahlreichen Rhodium-(Dien)-Komplexen gemacht¹²⁵. Während dem Signal der olefinischen Protonen aufgrund der Linienverbreiterung keine Kopplungskonstante entnommen werden kann, zeigt die Methinresonanz übereinstimmend mit Literaturdaten¹²⁷ eine ³J(HH)-

Kopplungskonstante von ca. 2 Hz. Weitere Kopplungen zu den Methylen-protonen des Norbornadiens, dem P-Atom oder dem zentralen Rh-Atom werden nicht beobachtet. Demzufolge erscheint das Signal der Methylenprotonen als ein Singulett bei $\delta\text{H} = 1.39$ ppm.

Das C-Atom dieser Methylengruppe des Norbornadiens zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine schwache Kopplung mit dem Rh-Atom, die eine Aufspaltung des Signals von 3.1 Hz bewirkt. Eine Kopplung des Methin-C-Atoms wird weder mit dem P- noch mit dem Rh-Atom beobachtet. Für die olefinischen C-Atome konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale beobachtet werden.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Phosphanliganden **2a** im Komplex **10** werden durch die Koordination an das Übergangsmetall ähnlich beeinflusst, wie bereits bei den Palladium(II)-Komplexen erläutert wurde (s. Kap. 5.1). So erscheint das Signal des β -C-Atom des Alkylrestes nur als Singulett; die diastereotopen *ipso*-C-Atome der beiden Phenylreste zeigen mit 41.7 bzw. 42.7 Hz eine deutlich größere $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante als im freien Liganden beobachtet wurde, verbunden mit einer Hochfeldverschiebung von ca. 8 ppm, die auch hier ein Anwachsen des s-Charakters der PC-Bindung belegt. Kopplungen zum zentralen Rhodiumatom werden bei keinem der C-Atome beobachtet.

Der Komplex **11** besitzt aufgrund der beiden homochiralen Phosphanliganden C_2 -Symmetrie. Die C_2 -Achse verläuft durch die Methylengruppe des Norbornadienliganden und halbiert den PRhP -Winkel. Die P-Atome sind äquivalent und erzeugen durch Kopplung mit dem zentralen Rhodiumatom im 101.3 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta\text{P} = 24.4$ ppm mit einer Aufspaltung von 155.7 Hz. Die beiden Doppelbindungssysteme des Norbornadiens sind ebenfalls äquivalent, die vinyli-schen Protonen jeder Doppelbindung sind jedoch jeweils inäquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum von **11** beobachtet man folglich zwei verbreiterte Signale bei $\delta\text{H} = 4.89$ ($W_{1/2} = 23$ Hz) und 5.10 ppm ($W_{1/2} = 28$ Hz). Im Vergleich zum Rhodiumkomplex **10** scheint hier, aufgrund der größeren sterischen Hinderung durch den zweiten Phosphanliganden, die Rotation des Norbornadiens langsamer zu verlaufen, so daß noch getrennte Signale beobachtet werden können. Diese Rotation beeinflusst auch die Linienform der Methinprotonensignale des Norbornadiens, die

aufgrund der C_2 -Symmetrie zwar äquivalent sind, deren chemische Umgebung sich jedoch ebenfalls periodisch ändert, wodurch es zur Linienverbreiterung kommt.

Ähnlich wie im Falle von Komplex **10** werden im 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale für die olefinischen C-Atome beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt jedoch das 62.9 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts bei $\delta\text{C} = 82.40$ und 83.89 ppm, die diesen C-Atomen zugeordnet werden können. Das Erscheinungsbild dieser Signale entspricht dem X-Teil eines ABMX-Spinsystems mit schwach gekoppeltem M-Kern ($A, B = ^{31}\text{P}$, $M = ^{103}\text{Rh}$, $X = ^{13}\text{C}$). Hieraus läßt sich auf einen ebenfalls verlangsamten Austauschprozeß der Phosphanliganden schließen.

Dies wird zusätzlich durch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der aromatischen *ortho*-C-Atome sowie der α - und γ -C-Atome der Alkylsubstituenten in **11** belegt, die als AB(M)X-Spinsysteme in Form von „Pseudo-Tripletts“ in Erscheinung treten. Eine nicht vollständig aufgelöste Feinstruktur der Signale der *ipso*-C-Atome weist ferner auf eine schwache Kopplung zum ^{103}Rh -Kern hin. In der Literatur findet man widersprüchliche Angaben über die Größe der auftretenden Kopplungen ($^nJ(\text{PC})$, $^nJ(\text{RhC})$) sowie über die Zuordnung zu den unterschiedlich orientierten Phenylringen im Komplex^{126,127}. In Tabelle 64 sind daher bezüglich dieser C-Atome nur die N-Dublett-Aufspaltungen angegeben.

Beispielhaft für die zweizähligen Phosphanliganden wurden analoge kationische Rhodium(I)-(NBD)-Komplexe der Diastereomere Gemische der Liganden **5a** (**13**) und **5b** (**12**) dargestellt. Aufgrund der Bildung dreier diastereomerer Komplexe ist eine Zuordnung der einzelnen ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale nicht möglich.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** zeigt allerdings das erwartete Erscheinungsbild mit Dublett-Signalen bei $\delta\text{P} = 7.72$ und 7.47 ppm für die beiden C_2 -symmetrischen Komplexe **I** und **II** ($R_{\text{p}}R_{\text{p}}$, $S_{\text{p}}S_{\text{p}}$) sowie den AB-Teil (8-Liniennmuster) eines ABX-Spinsystems ($A, B = ^{31}\text{P}$, $X = ^{103}\text{Rh}$) für den Komplex des $R_{\text{p}}S_{\text{p}}$ -Diastereomers **III** von **5b**. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Anteile der Diastereomere wurde eine Linienform-Iteration mit Hilfe des Programms gNMR durchgeführt (Abb. 5-4). Die auf diese Weise bestimmten $^1J(\text{RhP})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 143 und 147 Hz in einem typischen Bereich für Rh-P-Kopplungen. Die $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante im dissymmetrischen Komplex ($R_{\text{p}}S_{\text{p}}$) beträgt 52.45 Hz.

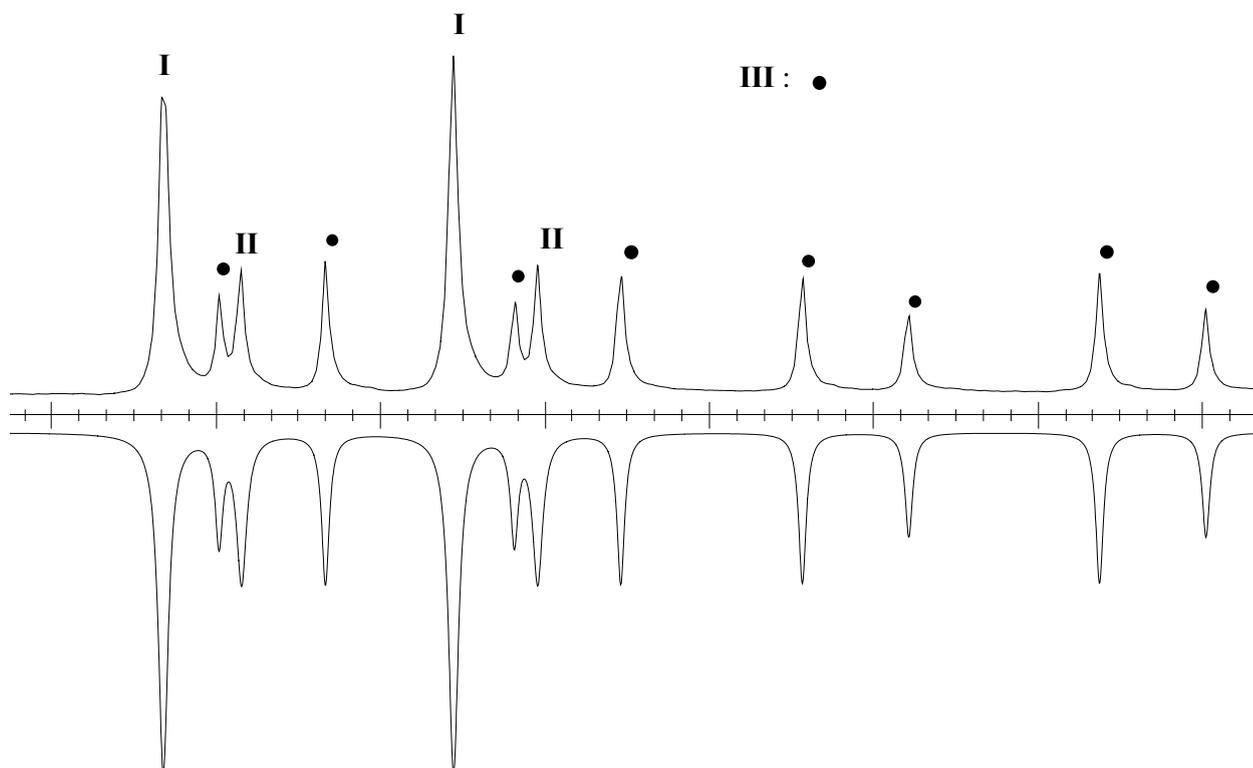


Abb. 5-2. gNMR-Iteration der diastereomeren Komplexe $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{5b})]\text{PF}_6$ (**12**), oben: experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, unten: simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

Im Falle des Komplexes **13** war aufgrund der großen Linienbreite der Signale des dissymmetrischen diastereomeren Komplexes ($R_P S_P$) eine Auswertung des ABX-Systems nicht möglich. Dies ist möglicherweise auf das dynamische Verhalten mehrerer Chelatringkonformationen ähnlicher Stabilität zurückzuführen. Solche in Lösung erfolgende Umwandlungsprozesse wurden bei vielen DIOP-Komplexen mit gleichem Chelatringssystem wie in **13** beobachtet^{128,129}

Die C_2 -symmetrischen Diastereomere von **13** erzeugen dagegen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei scharfe Dubletts bei $\delta_P = 7.76$ und 9.43 ppm mit $^1J(\text{RhP})$ -Kopplungskonstanten von 152.6 bzw. 151.5 Hz.

6 Katalytische Aktivität der Pd-Komplexe der Phosphane **2a**, **2d**, **3a**, **3b**, **4a** und **4d**

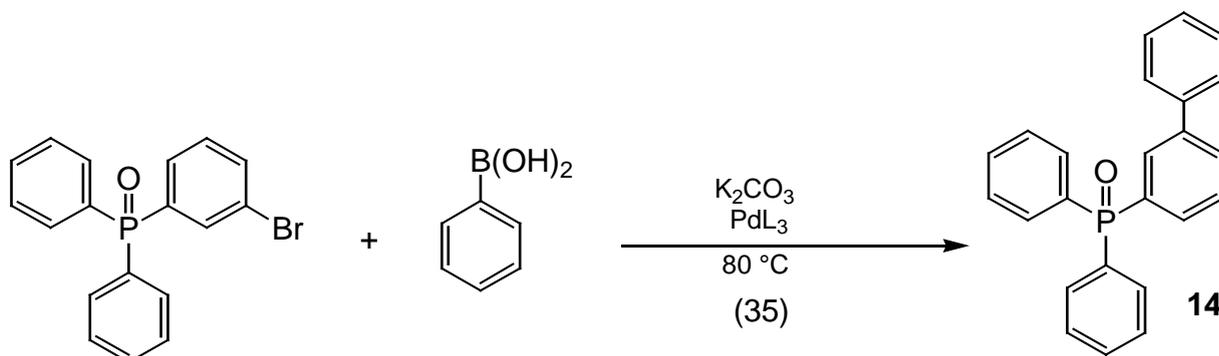
Die als Suzuki-Reaktion bezeichnete palladium-katalysierte C-C-Verknüpfung zwischen Vinyl- oder Arylhalogeniden und Organoboronsäuren hat neben der ebenfalls palladium-katalysierten Verknüpfung von Olefinen mit Vinyl- und Arylhalogeniden („Heck-Reaktion“) in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung gewonnen. Insbesondere mehrkernige aromatische Verbindungen lassen sich durch diese Umsetzung auf einfache Weise darstellen. Die Suzuki-Reaktion folgt einem für palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen allgemein anerkannten Katalysekreislauf, der als ersten Schritt eine oxidative Addition des Vinyl- oder Arylhalogenids an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex beinhaltet¹³⁰⁻¹³². Die anschließende basenunterstützte Transmetallierung führt unter Abspaltung von Borsäure zur Bildung eines σ -RR'Pd(II)L₂-Komplexes, der im *cis/trans*-Gleichgewicht vorliegt. Durch reduktive Eliminierung von R-R' bildet sich schließlich das Kupplungsprodukt unter Regeneration des Katalysators. Als Basen werden meist Natrium- oder Kaliumcarbonat, -hydroxid oder -alkoxid verwendet; über den Einsatz von Fluoridionen als Lewis-Base wurde ebenfalls berichtet. Diese reagieren analog zu den Hydroxidionen mit den Lewis-aciden Organoboronsäuren unter Bildung des in der Transmetallierung aktiven Boronat-Anions (Gl. 34).



Anhand einer Modellreaktion dieses Typs sollte die katalytische Aktivität der neuen Phosphanliganden **2a**, **2d**, **3a**, **3b**, **4a** und **4d** untersucht werden.

Als Modellreaktion diente die Kupplung zwischen *m*-Bromphenyl-diphenylphosphanoxid, welches durch Oxidation von (*m*-Bromphenyl)diphenylphosphan mit Wasserstoffperoxid zugänglich ist, und Benzolboronsäure (Gl. 35). Als Katalysator wurden *in situ* dargestellte Palladium(0)-Komplexe eingesetzt. Diese wurden durch

Umsetzung einer genau eingewogenen Menge Palladiumacetat mit acht Äquivalenten des jeweiligen Phosphanliganden in Ethylenglykol erhalten.



L = **2a, 2d, 3a, 3b, 4a, 4d, TPPTS**

Die Reaktionen wurden unter Verwendung wasserlöslicher Phosphanliganden (**2a, 2d, TPPTS**) im Zweiphasensystem Toluol / Wasser / Ethylenglykol (3:2:1) durchgeführt, bei allen übrigen Liganden diente Toluol / Ethylenglykol (5:1) als Lösungsmittelgemisch.

Zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatorkomplexe wurden alle übrigen Reaktanden im Lösungsmittelgemisch vorgelegt, auf 80 °C erhitzt und anschließend die Reaktion durch Zugabe der Katalysatorlösung gestartet. Der Reaktionsverlauf wurde durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt; hierbei diente die Diphenylphosphinoxid-Gruppe als spektroskopische Sonde.

Tabelle 6-1: Katalytische Aktivität der von den Phosphanen **2a, 2d, 3a, 3b, 4a** und **4d** abgeleiteten Pd(0)-Komplexe

Ligand	Katalysator-konzentration [mol%]	Umsatz	Reaktionszeit [h]
2a	1.0	24 %	72
2d	1.0	inaktiv	-
3a	2.0	100 %	72
3b	2.0	75 %	48
4a	0.5	67 %	18
4d	1.0	inaktiv	-
TPPTS	0.5	75 %	18

In Tabelle 6-1 sind die Ergebnisse der Katalyseexperimente zusammengefaßt. Sämtliche untersuchten Palladiumkomplexe zeigen im Vergleich zum ebenfalls untersuchten Pd(TPPTS)₃-Komplex geringere Aktivitäten. Lediglich der Pd(0)-Komplex des literaturbekannten Liganden **4a** erreichte bei gleicher Katalysatorkonzentration und Reaktionsdauer einen ähnlich großen Umsatz von 67 %. Der Reaktionsverlauf ist nachfolgend in Form eines Umsatz-Zeit-Diagramms graphisch dargestellt.

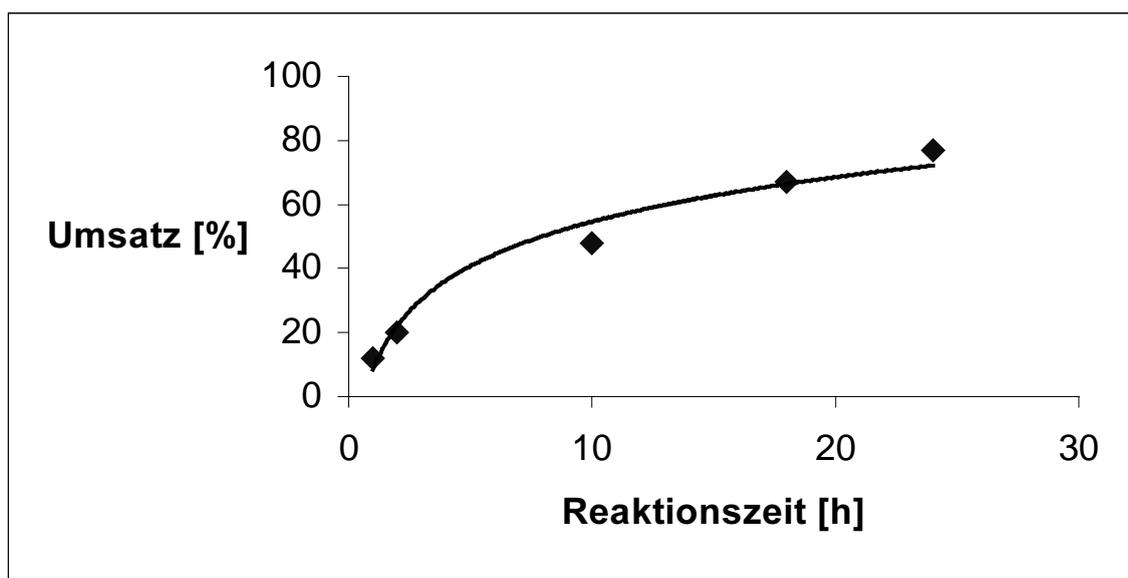


Diagramm 6-1. Umsatz-Zeit-Diagramm der Suzuki-Kupplung gemäß Gl. 35 unter Verwendung von **4a** als Komplexligand

Die Palladium(0)-Komplexe der Liganden **2d** und **4d** erwiesen sich hinsichtlich der untersuchten Modellreaktion als inaktiv.

7 Chirale Phospholansysteme

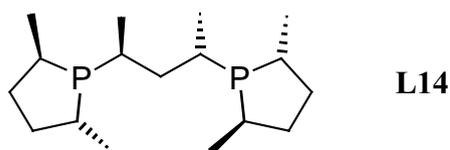
Die multiplikative Übertragung stereochemischer Information macht die asymmetrische Katalyse zu einer der effektivsten und ökonomisch interessantesten Methoden zur Darstellung chiraler Substanzen beispielsweise pharmazeutischer Produkte. Hierzu zählen u. a. eine Vielzahl chiraler Alkohole¹³³. Diese sollten sich grundsätzlich durch enantioselektive Hydrierung prochiraler Ketoverbindungen darstellen lassen.

Übergangsmetall-Komplexe chiraler Phosphanliganden zeigen bei derartigen katalytischen Prozessen jedoch meist unzureichende Aktivität verbunden mit nur mäßiger Stereoselektivität, so daß meist der Einsatz stöchiometrischer Mengen chiraler Hydrid-Reagentien bevorzugt wird. Einzig Ruthenium-basierte Katalysator-Komplexe des atropisomeren BINAP-Liganden (**L5**)^{134,135} zeigten bei der asymmetrischen Hydrierung einer Reihe von β -Ketosäurederivaten und Arylalkylketonen hohe Enantioselektivität (>98 % ee) sowie außerordentliche katalytische Effizienz (Substrat / Katalysator-Verhältnis bis 2.4×10^6)¹³⁶⁻¹³⁹.

Für manche Substrate, wie z.B. α -Ketoester, bleibt die Entwicklung stereoselektiver Hydrierkatalysatoren nach wie vor eine Herausforderung¹⁴⁰.

Zahlreiche systematische Untersuchungen zu dieser Thematik zeigten, daß die Flexibilität des Ligandenrückgrates maßgeblichen Einfluß auf Aktivität und Selektivität des Katalysators hat¹⁴¹. Ebenso scheint der elektronische Charakter des Liganden von Bedeutung zu sein; mehrfach alkylierte und damit elektronenreiche Phosphanliganden zeigen deutlich höhere Aktivität bei der rhodiumkatalysierten Hydrierung von Carbonylgruppen^{142,143} als die meist verwendeten Arylphosphane. Beispielsweise gelangte Tani *et al.* durch den formalen Austausch aller Phenylsubstituenten im DIOP-Liganden (**L1**) durch Ethyl- bzw. Isopropylreste zu Katalysatorsystemen, die in der Lage sind, eine Reihe von Ketonen und Aldehyden bereits bei Raumtemperatur und unter Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren¹⁴⁵.

Weiterhin wurden von Burk *et al.* Peralkylderivate seines bekannten DuPHOS-Liganden (**L2**, s. Kap. 1.1) synthetisiert, die zusätzlich zum chiralen Phospholansystem über ein flexibles asymmetrisches C₃-Ligandenrückgrat verfügen (**L14**). Auch von diesen Liganden abgeleitete Rhodiumkomplexe erzielten vielversprechende Ergebnisse bei der asymmetrischen Hydrierung von α -Ketosäureestern¹⁴⁴.



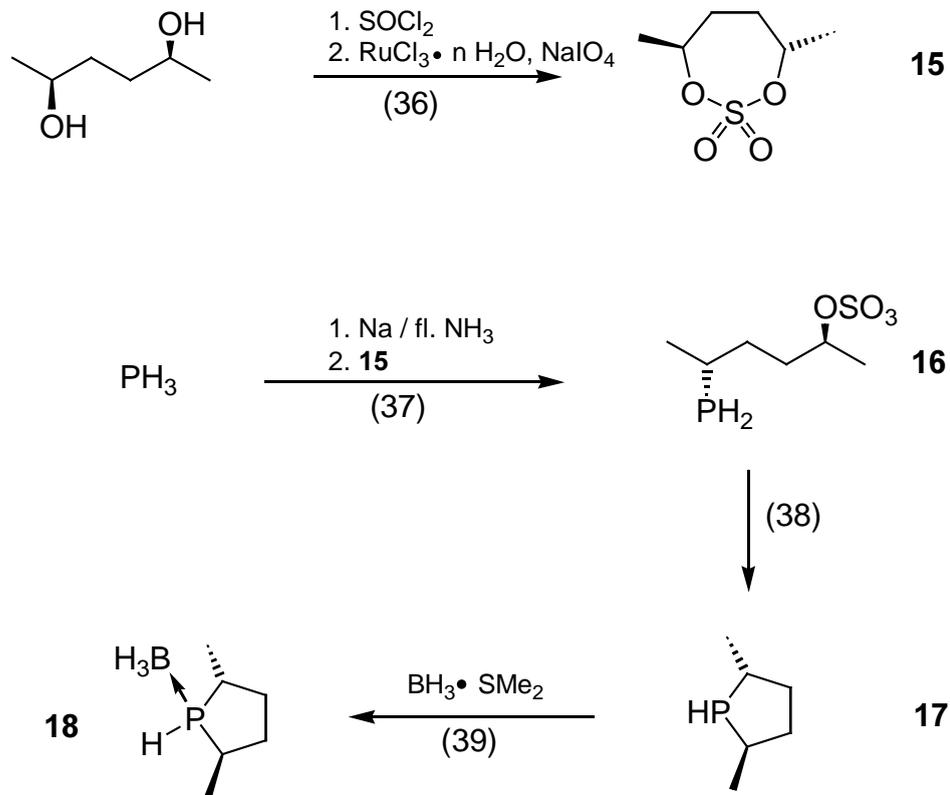
7.1 *Synthese der chiralen Phosphanliganden mit Phospholangruppen*

Basierend auf den in Kapitel 4 beschriebenen Erfahrungen in der Synthese zweizähliger Phosphanliganden mit DIOP-analogenem Rückgrat (**5a**) sowie den in Kapitel 5 vorgestellten Synthesen unter Verwendung von PH₃ als Grundbaustein zum Aufbau von Alkylphosphanen, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit einfachere und effizientere Methoden zur gezielten Synthese chiraler zweizähliger Liganden mit Phospholansystemen entwickelt werden.

Alle bisher in der Literatur beschriebenen Synthesen der Phospholanligandensysteme gingen entweder von recht aufwendig darzustellenden diprimären Phosphanen aus^{145,146} oder beinhalteten mehrstufige Synthesen des Phospholan-Grundkörpers, basierend auf der reduktiven Spaltung des *P*-phenylsubstituierten Phospholans¹⁴⁷. Eine jüngst beschriebene Mehrstufensynthese dieses Liganden geht von dem aufwendig darzustellenden Tris(trimethylsilyl)phosphan¹⁴⁴ aus. Die Entwicklung einer einfacheren Methode zur Darstellung des Phospholan-Grundkörpers schien somit wünschenswert. Es wurde daher eine Synthesestrategie entwickelt, die von kommerziell erhältlichem PH₃ ausgeht.

Die Darstellung des Phospholans gelang durch Umsetzung von Natriumphosphid, das durch Deprotonierung von PH₃ mit Natrium in flüssigem Ammoniak erzeugt wurde, mit enantiomerenreinem cyclischen Sulfat des (*S,S*)-2,5-Hexandiols (s. Schema 7-1).

Das enantiomerenreine cyclische Sulfat **15** wurde durch Umsetzung des Diols mit Thionylchlorid und anschließende Ruthenium-katalysierte Oxidation erhalten^{148,149}.



Schema 7-1: Synthese des (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholans **17** sowie des Boran-Adduktes **18**

Durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs konnte gezeigt werden, daß die ringöffnende Phosphinierung von **15** mit NaPH_2 deutlich schneller verläuft als die mit der erneuten Cyclisierung verbundene Zweitsubstitution. Als isolierbares Zwischenprodukt bildet sich somit zunächst das primäre Phosphan **16** ($\delta\text{P} = -110.7$ ppm) mit *2R,5S*-Konfiguration. Durch den Einsatz von zwei Äquivalenten Natriumphosphid wird die Reaktion weiter vorangetrieben und man erhält nach ca. 48h Reaktionszeit bei -35 bis -40°C als Endprodukt das sekundäre Phospholan **17** ($\delta\text{P} = -27.7$ ppm). Nach Abtrennen des entstandenen Natriumsulfats konnte **17** destillativ gereinigt werden.

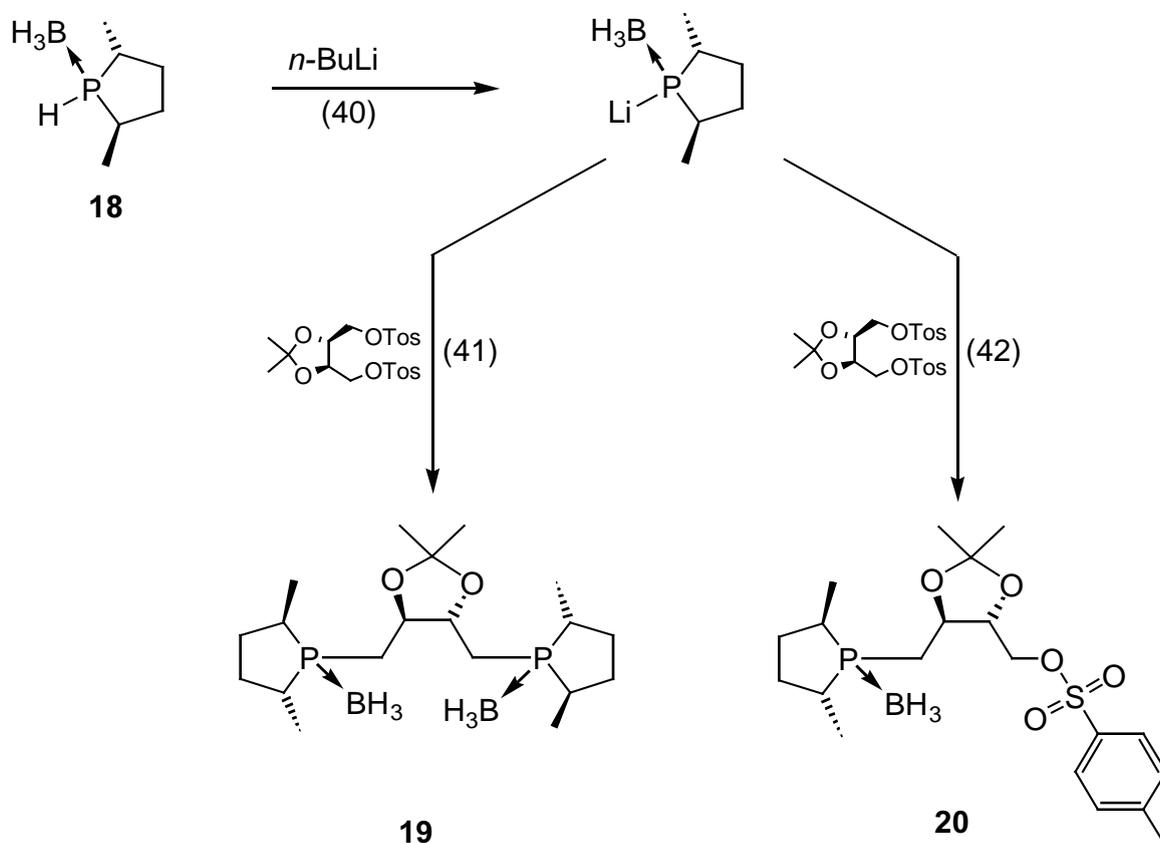
Das auf diese Weise zugängliche Phospholan und das Intermediat **16** stellen interessante neuartige Synthone für die Synthese chiraler Phosphane dar. Die Substitution der Sulfatgruppe in **16** durch Phosphidanionen eröffnet den Zugang zu weiteren wertvollen enantiomerenreinen primären Phosphanen ($\text{Me-CH}^*(\text{PH}_2)\text{-(CH}_2)_2\text{-}$

$\text{CH}^*(\text{PR}_2)\text{-Me}$) mit zwei definierten Stereozentren. **16** konnte in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden, der sich als bemerkenswert unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff erwies.

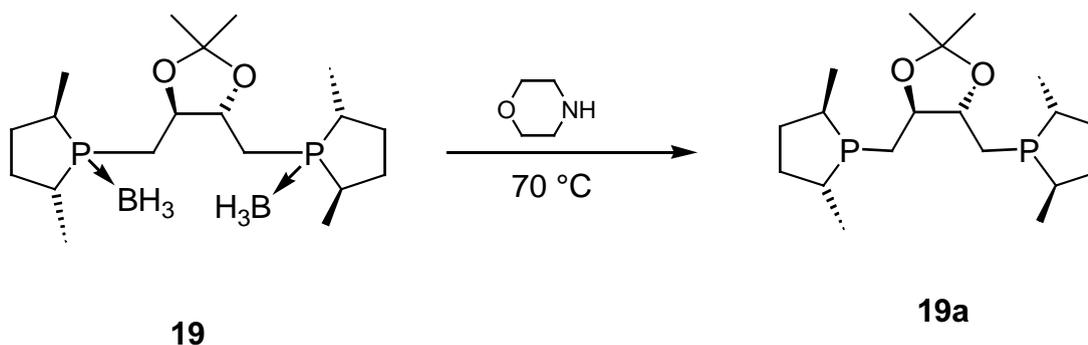
Erwartungsgemäß verlaufen beide Substitutionsschritte (Gl. 37 und 38) unter Inversion der Konfiguration der stereogenen C-Atome. Folglich bildet sich das enantiomerenreine Phospholan (*R,R*)-**17** mit umgekehrter absoluter Konfiguration bezogen auf das eingesetzte cyclische Sulfat (*S,S*)-**15**. Die Enantiomerenreinheit des Produktes wird entsprechend von der Reinheit dieses Startmaterials bestimmt.

Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit sowie der Flüchtigkeit des Phospholans **17** wurde dieses anschließend durch Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid in das Boran-Addukt **18** überführt.

Dieses läßt sich zur Synthese enantiomerenreiner zweizähliger Phosphane einsetzen, wie in Schema 7-2 für zwei Beispiele gezeigt wird. Deprotonierung des Phospholan-Boran-Addukt **18** mit *n*-BuLi liefert das Boran-Addukt des Lithiumphosphids, das anschließend zum Aufbau des Ligandenrückgrats mit enantiomerenreinem Threitol-ditosylat umgesetzt wird (s. Schema 7-2).



Schema 7-2: Synthese des zweizähligen Phosphans **19** und des tosylierten Derivats **20**



Schema 7-3: Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe

Die Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe (s. Schema 7-3) gelingt, wie durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung einer Umsetzung im Maßstab von etwa 100 mg gezeigt werden konnte, durch Umsetzung mit einem Überschuss Morpholin bei ca. 70 °C (s. Kapitel 4.5).

Das vom Boran-Addukt **19** abgeleitete zweizählige Phosphan **19a** besitzt neben den chiralen α -C-Atomen der beiden Phospholangruppen noch zwei *S*-konfigurierte Stereozentren im Ligandenrückgrat, jedoch keine chiralen P-Atome. Aus diesem Grund entsteht bei der Synthese nur ein C_2 -symmetrisches enantiomerenreines Diastereomer mit definierter Stereochemie. Somit entfällt die im Falle der zweizähligen Phosphate **5a-g** (s. Kapitel 4) notwendige Trennung der Stereoisomeren.

Das Phosphan **19a** ist aufgrund der Alkylsubstituenten sehr elektronenreich und verfügt über ein relativ flexibles chirales Ligandenrückgrat. Es stellt somit einen potentiell geeigneten Liganden für katalytischen Reduktionen von Carbonylverbindungen dar. Die Vermittlung der Chiralität auf die Koordinationssphäre des katalytisch aktiven Metallkomplexes erfolgt bei einem Liganden dieses Typs nicht nur über die Umgebung der Phosphoratome, sondern wird mit beeinflusst von der Ausbildung der stabilsten Chelatringkonformation. Diese wiederum wird im wesentlichen von der Stereochemie des Ligandenrückgrates bestimmt. Die Untersuchung der Rhodium-Komplexe im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität und Stereoselektivität sowie die gegenseitige Beeinflussung der unterschiedlichen Stereozentren, auch als matching bzw. mismatching effect bezeichnet, ist weiteren Arbeiten vorbehalten.

Durch Umsetzung des Phospholan-Boran-Adduktes **18** mit (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O*-*p*-toluolsulfonyl-2,3-isopropyliden-D-threitol im molaren Verhältnis 1:1 (Gl. 42) erhält man das Phosphan **20** mit einer nucleofugen Tosylatgruppe. Es stellt einen Baustein dar, der durch Umsetzungen mit geeigneten Phosphornucleophilen den gezielten Aufbau enantiomerenreiner C_1 -symmetrischer zweizähliger Phosphane gestattet. Ebenso sollten sich, durch Umsetzung mit dem optischen Antipoden des Phospholan-Boran-Adduktes **18**, C_1 -symmetrische Diastereomere des Phosphans **19** darstellen lassen, wodurch eine Variation sämtlicher Stereozentren ermöglicht wird. **20** konnte in reiner Form isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

7.2 Charakterisierung der Phosphane 16 – 20

Das Zwischenprodukt der Reaktion des cyclischen Sulfats (*S,S*)-**15** mit Natriumphosphid – das neuartige primäre Phosphan (*2R,5S*)-**16** – zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta\text{P} = 110.65$ ppm. Bei Aufnahme der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in D_2O kommt es im Gleichgewicht unter H/D-Austausch zur Bildung von D-Isotopomeren. Das nur zu etwa 0.3 % vorliegende PH_2 -Isotopomer erzeugt ein Singulett geringer Intensität ($\delta\text{P} = -110.65$ ppm). Die aufgrund des asymmetrischen P-Atoms diastereomeren PHD-Isotopomere erzeugen zwei 1:1:1-Triplets mittlerer Intensität ($\delta\text{P} = -111.95, -111.98$ ppm). Zum größten Teil (> 90 %) liegt das primäre Phosphan zweifach deuteriert vor, entsprechend beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Hauptsignal ein 1:2:3:2:1-Quintett bei $\delta\text{P} = -113.29$ ppm. Die $^1J(\text{PD})$ -Kopplungskonstanten betragen in allen Fällen 30.1 Hz.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** beobachtet man erwartungsgemäß sechs Signale, die teilweise Dublettfeinstruktur durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern aufweisen. Auffallend ist die kleine $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von nur 2.0 Hz. Alle übrigen auftretenden $^nJ(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten ($n = 2, 3$) sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß und betragen 7.1 Hz. Die Zuordnungen erfolgten aufgrund der chemischen Verschiebungen δC sowie durch Auswertung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

DEPT-NMR-Spektrums. Eine Zusammenstellung der NMR-spektroskopischen Daten findet sich in den Tabellen 67 und 68.

Eine ausführliche NMR-spektroskopische Charakterisierung des (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholans **17** wurde bereits 1998 im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt¹⁵⁰. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Diskussion der sehr gut reproduzierten NMR-Daten (s. Tabellenteil) verzichtet.

Ebenfalls gute Übereinstimmung mit Literaturdaten¹⁴⁵ zeigen die für das Phospholan-Boran-Addukt **18** gemessenen NMR-Parameter. Beispielsweise wurde eine $^1J(\text{PB})$ -Kopplungskonstante von 44.3 Hz sowie eine $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 349.3 Hz gemessen (Lit.: $^1J(\text{PB}) = 44$ Hz; $^1J(\text{PH}) = 348$ Hz¹⁴⁷). Über die in der Literatur angegebenen Daten hinaus konnte auf der Grundlage von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Experimenten der Substitutionsgrad der C-Atome bestimmt werden und somit vielfach Signalzuordnungen getroffen werden. Die NMR-Daten sowie die getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 71 und 72 zusammengefasst.

Das C_2 -symmetrische zweizählige Phosphan-Boran-Addukt **19** zeigt aufgrund der Äquivalenz der P-Atome im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta\text{P} = 38.6$ ppm, welches durch Kopplung mit den zwei NMR-aktiven Bor-Isotopen (^{10}B : $s = 3$; ^{11}B : $s = 3/2$) in Form eines Pseudoquartetts erscheint. Das nach Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vermessene zweizählige Phosphan **19a** erzeugt ein Signal bei $\delta\text{P} = -6.78$ ppm (Benzol-d_6).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** findet man, wie durch DEPT-Experimente belegt werden konnte, nur eine Resonanz eines quarternären C-Atoms. Diese erscheint bei $\delta\text{C} = 110.31$ ppm und kann dem zentralen C-Atom der Isopropyliden-Schutzgruppe des Ligandenrückgrates zugeordnet werden. Die beiden C-Atome der Methylgruppen des Ligandenrückgrates sind in Verbindung **19** homotop und erzeugen ein Singulett bei $\delta\text{C} = 28.13$ ppm. Alle übrigen C-Atome zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Resonanzen, deren chemische Verschiebungen δC sowie $^nJ(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten gut mit denen vergleichbar sind, die für das Phospholan-Boran-Addukt **18** bzw. bezüglich des Ligandenrückgrates für **5a**• BH_3 gemessen wurden.

Auch im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich die Homotopie der beiden zentralen Methylgruppen in **19**, für die ein Signal bei $\delta\text{H} = 1.36$ ppm beobachtet wird. Die vier

Methylgruppen der Phospholengruppen erzeugen erwartungsgemäß zwei Signale, die infolge von ${}^3J(\text{HP})$ - bzw. ${}^3J(\text{HH})$ -Kopplungen jeweils als Dublett von Dubletts erscheinen. Mit Ausnahme der beiden Methinprotonen des zentralen Dioxolansystems, für die ein Multiplett bei tieferem Feld ($\delta\text{H} = 4.06 - 4.16$ ppm) beobachtet wird, erhält man für die übrigen Protonen stark überlagerte Multipletts, deren eindeutige Zuordnung nicht möglich war. Für die Protonen der BH_3 -Gruppen findet man aufgrund des Quadrupolmomentes des Boratoms ein stark verbreitertes Quartett zwischen $\delta\text{H} = 0.1$ und 0.9 ppm.

Das Tosylat **20** wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch charakterisiert. Es zeigt, ähnlich wie das zweizählige Phosphan-Boran-Addukt **19**, im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Pseudoquartett bei $\delta\text{P} = 37.9$ ppm, in dem für tertiäre Phosphan-Boran-Addukte typischen Bereich von δP .

Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** wird erwartungsgemäß für jedes C-Atom ein separates Signal beobachtet. Die Zuordnung erfolgte durch Auswertung des ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektrums sowie durch Vergleich mit den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Parametern des Phosphan-Boran-Adduktes **19** bzw. des eingesetzten Ditosylats. Eine Zusammenstellung dieser Daten sowie der ${}^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen findet sich in Tabelle 75.

7.3 Röntgenstrukturanalyse von **20**

Durch Umkristallisation von **20** aus Ethanol gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ mit den Gitterdimensionen $a = 11.4991(23)$, $b = 13.5914(27)$, $c = 15.1636(30)$. Die kristallographischen Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel, die Koordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

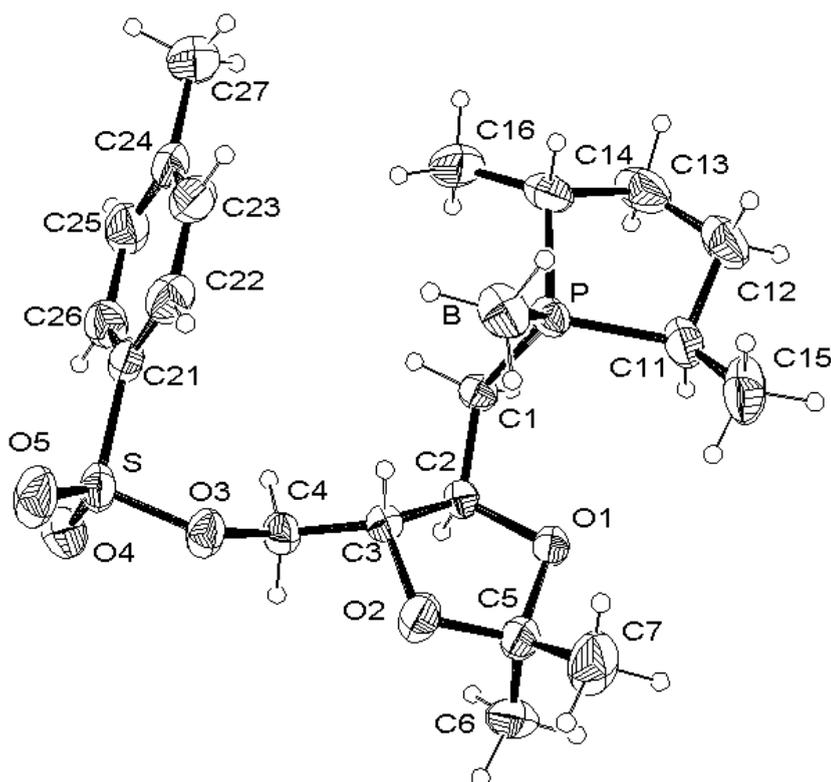


Abb. 7-1: Molekülstruktur von **20**

Das Phosphoratom zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordination, der Winkel zu den beiden Phospholan-C-Atomen C11 und C14 ist mit 96.73° auffallend klein. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei verschiedenen Rhodiumkomplexen verwandter Phospholanguppierungen, beispielsweise des DuPHOS-Liganden (**L2**) gemacht, in denen das P-Atom ebenfalls die Koordinationszahl vier besitzt^{144,146,147}. Das zentrale homochirale C₄-Ligandenrückgrat weist, ebenfalls übereinstimmend mit geometrischen Parametern aus Kristallstrukturen ähnlicher Liganden mit gleichem Rückgrat, einen Dihedralwinkel (C1 – C2 – C3 – C4) von $90.25(29)^\circ$ auf.

Tabelle 7-1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **20**

P – C1	1.822(3)	C11 – C15	1.522(5)
P – C11	1.828(3)	C12 – C13	1.514(5)
P – C14	1.832(3)	C13 – C14	1.519(4)
P – B	1.907(3)	C14 – C16	1.504(5)
C11 – C12	1.531(5)		

Tabelle 7-2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **20**

B – P – C1	116.91(14)	P – C11 – C15	113.95(23)
B – P – C11	117.95(16)	C12 – C11 – C15	114.33(29)
B – P – C14	110.47(17)	C11 – C12 – C13	108.51(27)
C1 – P – C11	107.65(13)	C12 – C13 – C14	108.18(33)
C1 – P – C14	104.51(14)	P – C14 – C13	103.79(24)
C11 – P – C14	96.73(15)	P – C14 – C16	117.14(21)
P – C11 – C12	104.18(23)	C13 – C14 – C16	115.58(32)

Tabelle 7-3: Kristallographische Daten von **20**

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen [Å]	a = 11.4991(23) b = 13.5914(27) c = 15.1636(30)
[°]	α, β, γ = 90°
Volumen [Å ³]	2369.90
Z	4
F(000)	920.0
ρ _{ber} [Mg/m ³]	1.200
Kristallgröße [mm]	0.14 × 0.21 × 0.43
Strahlung	MoK _α (0.71073 Å)
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.23
Scan-Methode	ω
2θ (max)	44.99
gemessene Reflexe	7213
unabhängige Reflexe	3100
R _{int}	0.0603
beobachtete Reflexe	
Parameterzahl	262
R1	0.0335

R1 (alle Daten) / wR2 (alle Daten)	0.0444 / 0.0754
max. / min. Δ [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.12 / -0.15
Goodness of fit	0.842
Flack-Parameter	x = 0.0018

Tabelle 7-4: Atomkoordinaten [$\times 10^{-5}$] und Auslenkungsparameter [$\text{\AA} \times 10^{-5}$]

	x	y	z	U (eq)
S	19994(8)	80829(6)	76756(5)	6625(27)
P	14539(6)	77771(6)	35119(4)	4988(23)
O1	9985(16)	57555(13)	43507(11)	5123(51)
O2	20173(21)	56525(15)	56278(13)	7379(70)
O3	21663(17)	72381(15)	69829(12)	6086(53)
O4	10084(21)	78887(18)	81981(13)	8604(73)
O5	31098(21)	81717(19)	80779(15)	9376(79)
B	30306(29)	79075(33)	38831(25)	7477(119)
C1	3908(24)	74585(19)	43562(17)	4510(74)
C2	6126(24)	65548(19)	48946(16)	4290(70)
C3	15878(25)	66238(20)	55731(16)	4478(72)
C4	11543(23)	69708(23)	64502(16)	5417(77)
C5	15299(32)	50680(23)	49296(20)	6512(92)
C6	6586(40)	43732(26)	53106(25)	9486(131)
C7	25008(38)	45716(30)	44471(24)	10578(146)
C11	11546(28)	70163(26)	25443(17)	6772(93)
C12	8373(28)	77585(31)	18236(21)	9376(129)
C13	2222(36)	86216(31)	22493(25)	9519(138)
C14	9235(29)	89385(24)	30489(20)	6579(93)
C15	21421(35)	63222(30)	22995(23)	10377(137)
C16	3185(37)	96341(25)	36688(26)	9951(129)
C21	17243(26)	91104(22)	70132(19)	5233(78)
C22	25221(30)	93893(25)	63948(24)	7094(93)
C23	22941(35)	101930(27)	58729(24)	7725(107)
C24	12995(38)	107312(24)	59637(22)	7408(101)
C25	5176(34)	104432(27)	65974(24)	7917(106)
C26	7088(30)	96362(24)	71101(20)	6828(94)
C27	10638(42)	116289(27)	53945(25)	11295(165)

8 Phosphane mit sperrigen und unpolaren Resten

Aufgrund der bereits in Kapitel 1 und Kapitel 7 betonten Bedeutung elektronenreicher und sperriger Phosphane in vielen katalytischen Prozessen bestand ein besonderes Interesse daran, neue Phosphanliganden dieses Typs mit polar modifizierter Peripherie aufzubauen. Die Vermittlung von Wasserlöslichkeit gepaart mit sterischem Anspruch des Substituenten sowie die Entwicklung von Phosphanliganden mit detergenten Eigenschaften standen hierbei im Mittelpunkt.

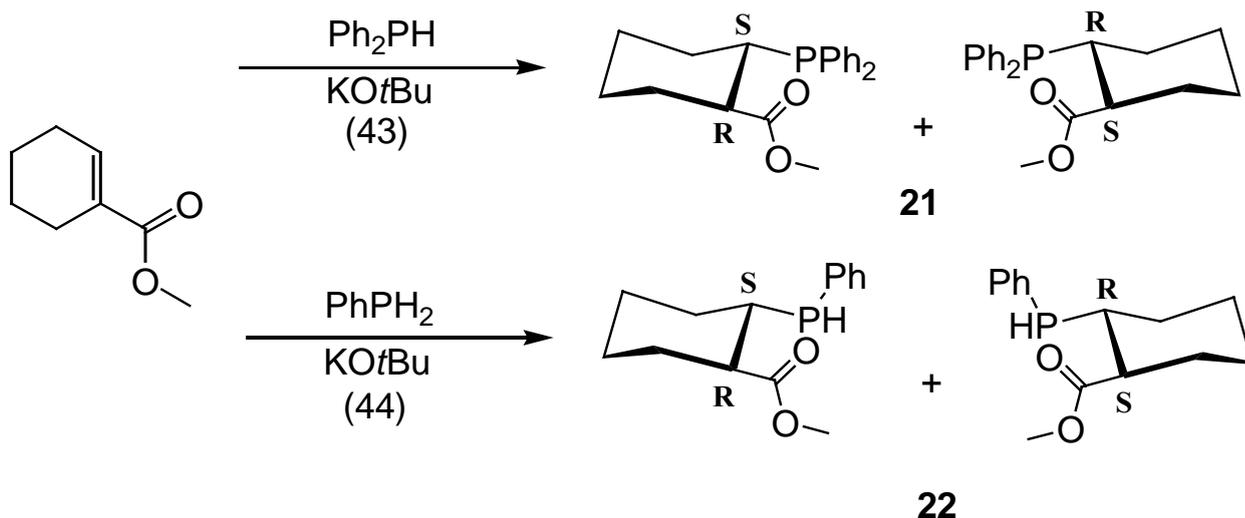
8.1 Phosphane mit carboxylierten Cyclohexylresten

Im Zusammenhang mit dem sterischen Anspruch des Liganden haben insbesondere Phosphane mit Cyclohexylsubstituenten zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Darstellung sekundärer und tertiärer Cyclohexylphosphane, die durch die Einführung geeigneter Substituenten in β -Position eine Modifikation der elektronischen und sterischen, aber auch der makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. der Wasserlöslichkeit, gestatten.

Üblicherweise gewinnt man Cyclohexylphosphane durch die Umsetzung geeigneter Grignard-Verbindungen mit Chlorphosphanen; die zusätzliche Funktionalität im Cyclohexylbestandteil macht jedoch eine alternative Vorgehensweise notwendig.

Eine durch Zugabe von AIBN radikalisch initiierte Addition von Phenyl- bzw. Diphenylphosphan an Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester gelang nicht; die entsprechend den Gleichungen 43 und 44 (s. Schema 8-1) durchgeführte basenkatalysierte Umsetzung dieses Michael-Systems mit Ph_2PH bzw. PhPH_2 in Toluol führte jedoch zu den Phosphanen **21** und **22**, die durch Umkristallisation aus Methanol (**21**) bzw. durch Destillation im Vakuum (**22**) gereinigt werden konnten.



Schema 8-1. Darstellung der Cyclohexylphosphane **21** und **22**

Diese Phosphane zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- ◆ Eine Esterhydrolyse ermöglicht die Darstellung wasserlöslicher Carboxylate.
- ◆ Die Carbonsäure(ester)-gruppe ermöglicht den Einsatz als P,O-Hybridliganden.
- ◆ Die PH-Funktion in **22** ermöglicht den modularen Aufbau weiterer Derivate durch PC-Kupplungsreaktionen.

Die Umsetzung des prochiralen Michael-Systems erzeugt zwei neue stereogene Zentren, somit wären im Falle von **21** grundsätzlich vier stereoisomere Produkte möglich. Die bevorzugte Besetzung äquatorialer Positionen am Cyclohexylring führt jedoch ausschließlich zur Bildung der oben dargestellten enantiomeren *trans*-diäquatorialen Produkte mit *SR*- oder *RS*-Konfiguration. Signale der Produkte mit *cis*-ständigen oder *trans*-diaxialen Substituenten werden in den NMR-Spektren nicht beobachtet.

Das sekundäre Phosphan **22** weist als zusätzliches Stereozentrum ein asymmetrisches P-Atom auf, man erhält als Reaktionsprodukt somit zwei Enantiomerenpaare mit unterschiedlich konfigurierten P-Atomen (R_pRS/S_pSR und R_pSR/S_pRS), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta\text{P} = -30.0$ und $\delta\text{P} = -38.0$ ppm mit $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 208.5 und 210.2 Hz erzeugen.

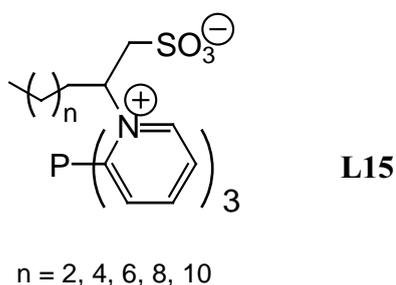
Die Zuordnung der NMR-Signale der Phosphane **21** und **22** sowie die Analyse der Spinsysteme ihrer ^1H -NMR-Spektren war u.a. Thema einer eigenständigen Diplomarbeit¹⁵¹ und soll aus diesem Grund hier nicht weiter thematisiert werden. Die

getroffenen Zuordnungen sowie die dazugehörigen NMR-Parameter sind in den Tabellen 77 und 78 zusammengefaßt.

8.2 Phosphane mit tensidischen Eigenschaften

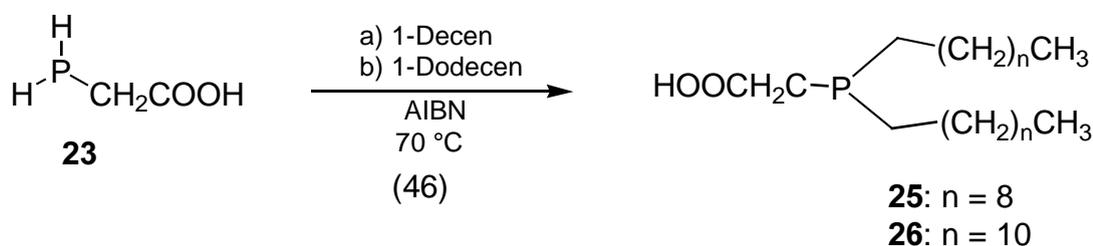
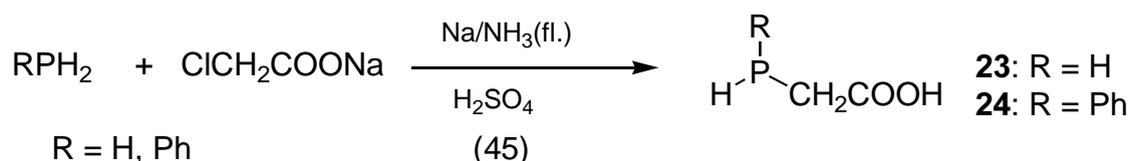
Die Vereinigung hydrophiler, polarer oder ionischer Gruppen mit hydrophoben langkettigen Alkylresten innerhalb eines Moleküls führt zu Verbindungen mit tensidischen (detergenten) Eigenschaften (z.B. Seifen). Die Übertragung solcher Eigenschaften auf Phosphane für die Zweiphasenkatalyse ist von besonderem Interesse, da die hiermit verbundene Möglichkeit zur Bildung von Micellen eine bessere Verteilung des Katalysatorkomplexes in der organischen Substrat-Phase ermöglicht⁴⁸.

Herkömmliche katalytische Verfahren in zweiphasigen Gemischen mit wasserlöslichen Komplexkatalysatoren verlaufen an der Phasengrenzfläche. Der Einsatz oberflächenaktiver Phosphanliganden sollte somit zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führen. Dies konnte von Fell und Papadogianakis am Beispiel der Hydroformylierung langkettiger, wasserunlöslicher Olefine durch Rh-Komplexe der Sulfobetainphosphane (**L15**) gezeigt werden¹⁵².



Der im Rahmen dieser Arbeit geplante Aufbau amphiphiler Phosphane sollte durch Addition hydrophiler primärer oder sekundärer Phosphane an terminale langkettige Olefine erfolgen. Ein einfacher Baustein für diese Synthese stellt die Phosphinoessigsäure (**23**) dar, die 1967 erstmals von Issleib und Mitarbeitern dargestellt wurde¹⁵³. Man erhält dieses primäre Phosphan durch Umsetzung von

NaPH₂ mit Chloressigsäure-Natriumsalz. Das Natriumphosphid ist durch Einleiten von PH₃ in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf einfache Weise zugänglich (s. Schema 8-2). Das Reaktionsprodukt **23** stellt eine klare, im Vakuum destillierbare sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit dar, die bei Temperaturen oberhalb von ca. 90 °C unter Bildung von Methylphosphan decarboxyliert.



Schema 8-1. Reaktionssequenz zur Darstellung der Phosphane **25** und **26**

In analoger Weise wurde, ausgehend von Phenylphosphan, auch der sekundäre Phosphanbaustein **24** dargestellt.

Die weitere Umsetzung der Phosphinoessigsäure mit den terminalen Olefinen 1-Decen und 1-Dodecen zu den Trialkylphosphanen **25** und **26** erfolgte ohne Verwendung eines Lösungsmittels mit Hilfe des Radikalstarters AIBN bei 70 °C.

Anschließend wurden die bei der Synthese anfallenden Säuren durch Neutralisation mit Natronlauge in die Natriumsalze überführt. Abbildung 8-1 verdeutlicht die amphiphile Natur des Didecylphosphinoessigsäure-Natriumsalzes **25**, die aufgrund der hydrophilen Eigenschaften der Carboxylatgruppe in Verbindung mit den hydrophoben Eigenschaften der Decylreste in wässrigen Lösungen zur Bildung von Micellen führt.

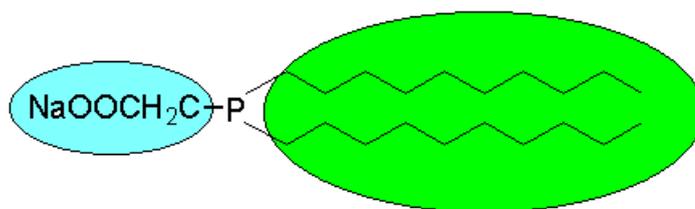


Abb. 8-1. Hydrophile (blau) und hydrophobe (grün) Molekülbestandteile des Didecylphosphinoessigsäure-Natriumsalzes **25**

Ogleich die Verbindung **23** bereits seit mehr als dreißig Jahren bekannt ist, findet man in der Literatur keine detaillierte NMR-spektroskopische Charakterisierung dieses primären Phosphans. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe des Programms gNMR eine Analyse des AA'BB'X-Spinsystems (A, A', B, B' = ^1H , X = ^{31}P) sowohl für das ^1H -NMR-Spektrum als auch für das ^{31}P -NMR-Spektrum durchgeführt. Die experimentellen und simulierten Spektren sind in Abb. 8-2 und 8-3 dargestellt.

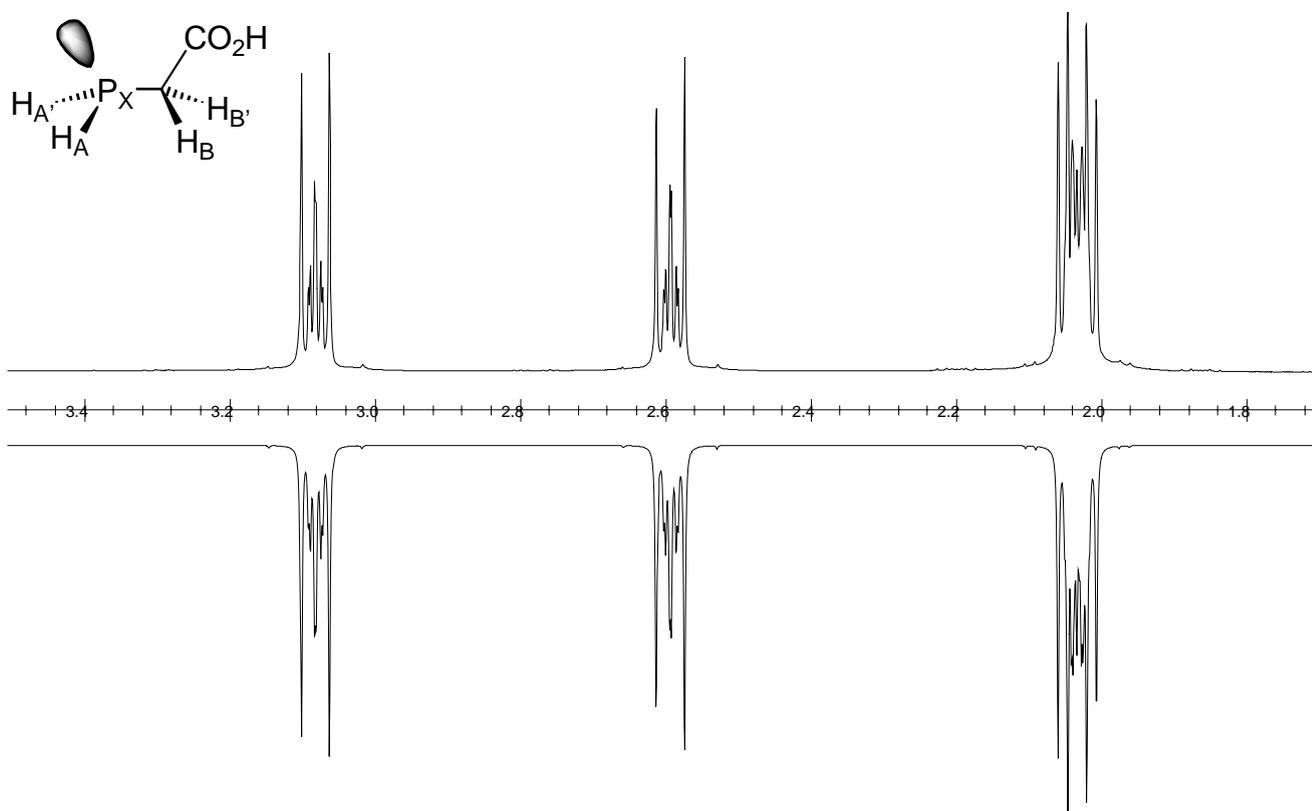


Abb. 8-2. Experimentelles (oben) und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum (unten) der Phosphinoessigsäure **23**

Die Iteration ergab für die geminalen H,H-Kopplungskonstanten negative Werte von -12.03 Hz für die CH_2 -Gruppe und -13.22 Hz für die PH_2 -Gruppe. Dagegen wurde für die ${}^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante ein positiver Wert von 5.4 Hz erhalten. Die iterierten Verschiebungswerte δH und δP sowie die Kopplungskonstanten ${}^nJ(\text{HH})$ und ${}^nJ(\text{PH})$ sind in Tabelle 80 zusammengefaßt.

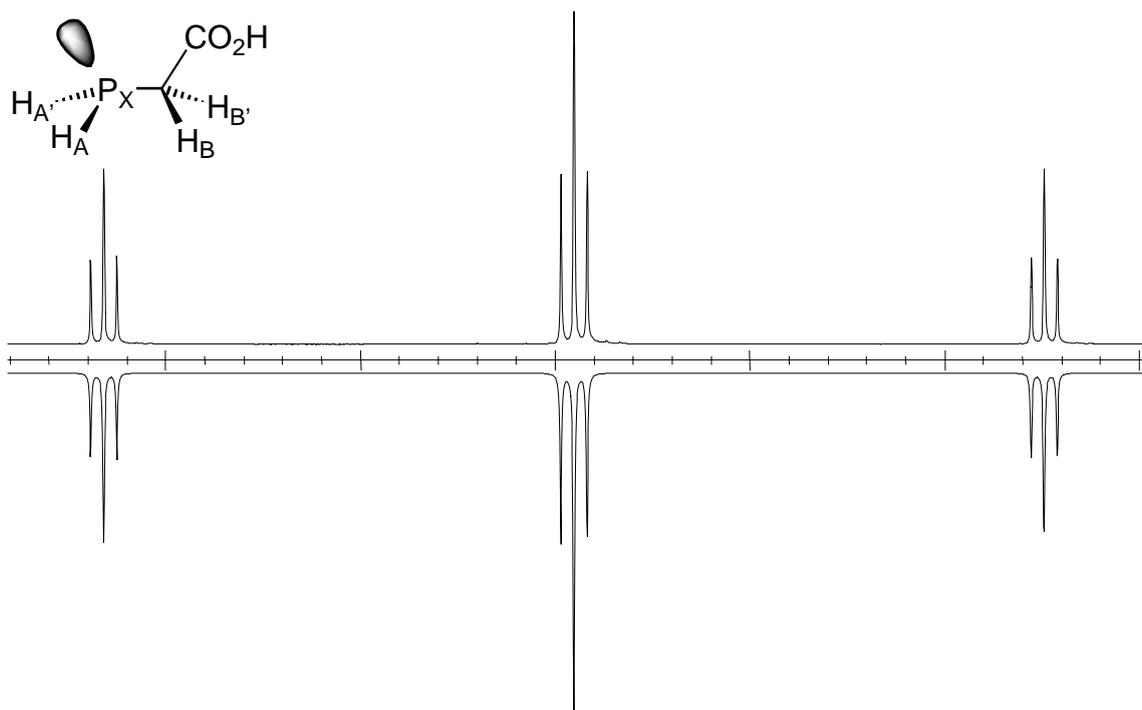


Abb. 8-3 Experimentelles (oben) und simuliertes ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (unten) der Phosphinoessigsäure **23**

Das sekundäre Phosphan **24**, welches nicht weiter derivatisiert wurde, besitzt ein asymmetrisches P-Atom, die Protonen der Methylengruppe sind folglich diastereotop und damit nicht mehr äquivalent. Sie stellen unter Einbeziehung des ${}^{31}\text{P}$ -Kerns und des phosphorgebundenen Protons ein ABMX-Spinsystem dar ($\text{A}, \text{B}, \text{M} = {}^1\text{H}, \text{X} = {}^{31}\text{P}$), welches ebenfalls mit Hilfe von gNMR simuliert werden konnte. In Abb. 8-4 sind die simulierten und die experimentellen ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale gegenübergestellt.

Im Vergleich zu den Protonen der PH_2 -Gruppe in **23** zeigt das phosphorgebundene Proton in **24** aufgrund des Phenylsubstituenten einen deutlichen Tieffeldshift von mehr als 1.6 ppm. Die Resonanz dieses Protons liegt bei $\delta\text{H} = 4.47$ ppm (**23**: $\delta(\text{PH}_2) = 2.84$ ppm), die Größe der Aufspaltung durch Kopplung mit dem ${}^{31}\text{P}$ -Kern beträgt 211.8 Hz.

Auch hier wurden ebenso wie in Verbindung **23** positive Werte für die $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 4.19 bzw. 2.68 Hz gefunden.

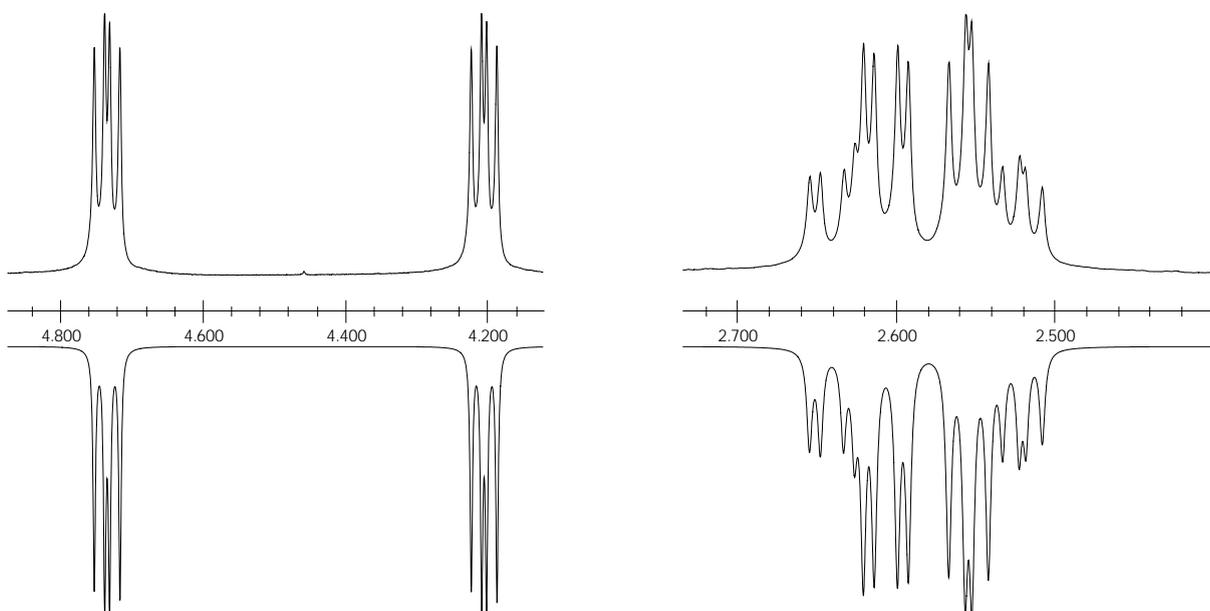
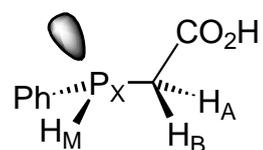


Abb. 8-4. Experimentelles (oben) und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum (unten) der Phenylphosphinoessigsäure **24** (unter Vernachlässigung der aromatischen Protonen)

Die Dialkylphosphinoessigsäuren **25** und **26** zeigen in ihren ^1H -NMR-Spektren jeweils stark überlagerte Signale für die aliphatischen Protonen. Lediglich die Signale der zur Carboxylgruppe α -ständigen Methylenprotonen liegen deutlich separiert und zeigen bei beiden Phosphanen eine Dublettfeinstruktur, der sich $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von jeweils ± 3.05 Hz entnehmen lassen. Eine Bestimmung des Vorzeichens ist in diesen Fällen nicht möglich.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erscheinen die erwarteten zwölf bzw. vierzehn Resonanzen, die bis zu den γ -ständigen Alkyl-C-Atomen durch Kopplung mit dem

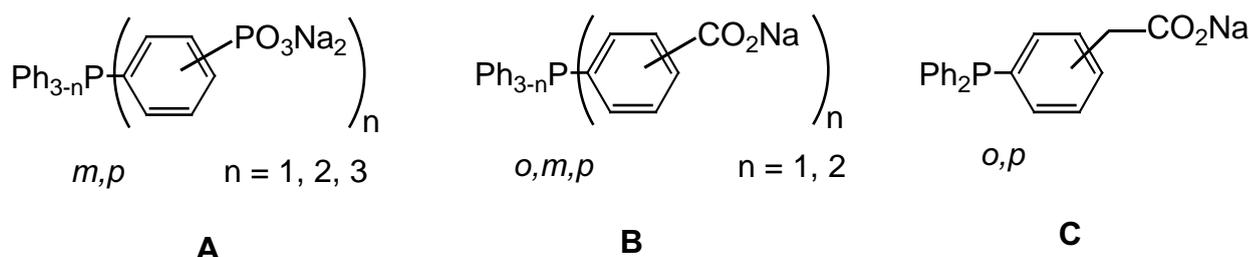
^{31}P -Kern als Dubletts erscheinen; alle übrigen C-Atome der Alkylreste sowie der Carbonsäuregruppen erzeugen Singulets.

Die Massenspektren der Phosphane **25** und **26** zeigen Fragmentierungsmuster, die für unverzweigte Kohlenwasserstoffreste typisch sind. Das Intensitätsmaximum der Signale liegt jeweils im Bereich von Bruchstücken mit drei und vier C-Atomen. Ferner werden als strukturbelegende Fragmente intensive Signale für $m/e = 44$ sowie $m/e = 76$ beobachtet, die dem durch Decarboxylierung freigesetzten CO_2 (44) bzw. dem PMe_3 -Fragment (76) zugeordnet werden können (s. Kapitel 10.2).

9 Phosphane mit Benzylphosphonatgruppen

Die Darstellung wasserlöslicher Übergangsmetallkomplexe für die Zweiphasenkatalyse erfolgt nach wie vor meist durch die Einführung einer oder mehrerer Sulfonatgruppen in der Peripherie des Phosphanliganden. Synthesestrategien zum gezielten Aufbau sulfonierter Phosphane sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben worden. Beispielhaft seien hier die Addition von Phosphanen an sulfonierte konjugierte Olefine¹⁵⁴, die Reaktion von Metallphosphiden mit Sultonen¹⁵⁵, die nucleophile Substitution von sulfonierten Fluoraromaten mit Phosphanen im „superbasischen Medium“³³ sowie die Pd-katalysierte PC-Kupplung zwischen Phosphanen und sulfonierten Aryliodiden¹⁵⁶ genannt.

Die Entwicklung von Methoden zur Synthese von wasserlöslichen Phosphanen mit Carboxylat- oder Phosphonatgruppen anstelle der Sulfonatgruppen wurde in den letzten Jahren in verschiedenen Arbeitsgruppen eingehend untersucht. In diesem Zusammenhang wurden zahlreiche Phosphane des Typs **A**, **B** und **C** dargestellt und umfassend charakterisiert^{44,71,72}.



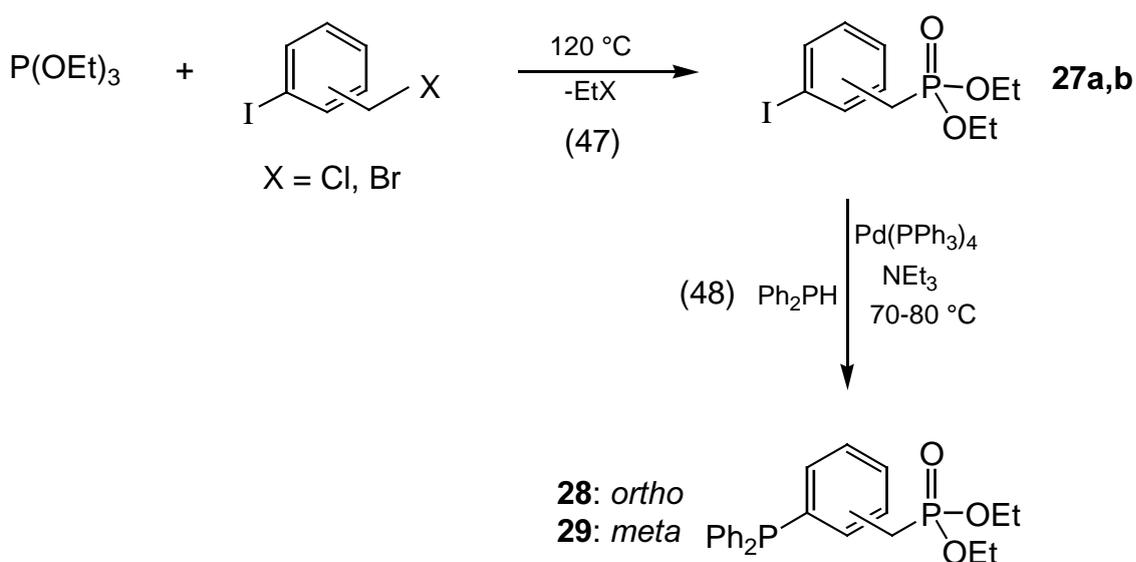
Da die Phosphonatgruppe im Vergleich zur Sulfonatgruppe eine zusätzliche negative Ladung aufweist, zeichnen sich insbesondere die mehrfach phosphonierten Phosphane des Typs **A** ($n = 2, 3$) durch hervorragende Wasserlöslichkeit aus.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reihe der Phosphanliganden zu ergänzen. Dabei waren insbesondere solche Triarylphosphane von Interesse, in denen die polare Phosphonatgruppe über eine CH_2 -Gruppe flexibel mit den aromatischen Resten verbunden sind (vgl. Typ **C**). Aufgrund der zusätzlichen CH_2 -Gruppe sollten diese

Liganden im Vergleich zu den Phosphanen des Typs **A** eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen. Einen Anhalt für diese Annahme boten die carboxylierten Phosphate des Typs **C**, die im Vergleich zu den Phosphinbenzoesäuren (**B**) gleicher Zahl von COOH-Gruppen eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit aufweisen.

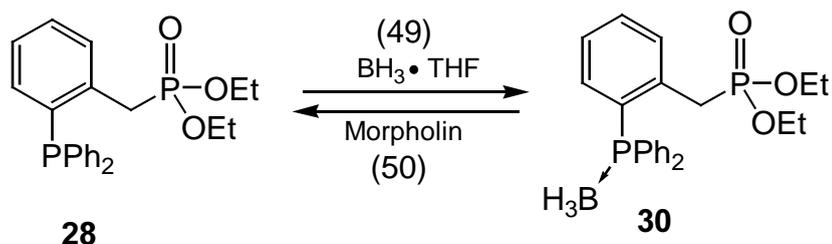
9.1 Synthese der Diphenylphosphinobenzylphosphonate **31** und **32**

Als Synthesestrategie wurde eine Sequenz aus „Arbuzov-“ und „Hetero-Heck-Reaktionen“ gewählt, die von der unterschiedlichen Reaktivität von Aryl- und Benzylhalogeniden Gebrauch macht. In Schema 9-1 ist diese Reaktionssequenz veranschaulicht.



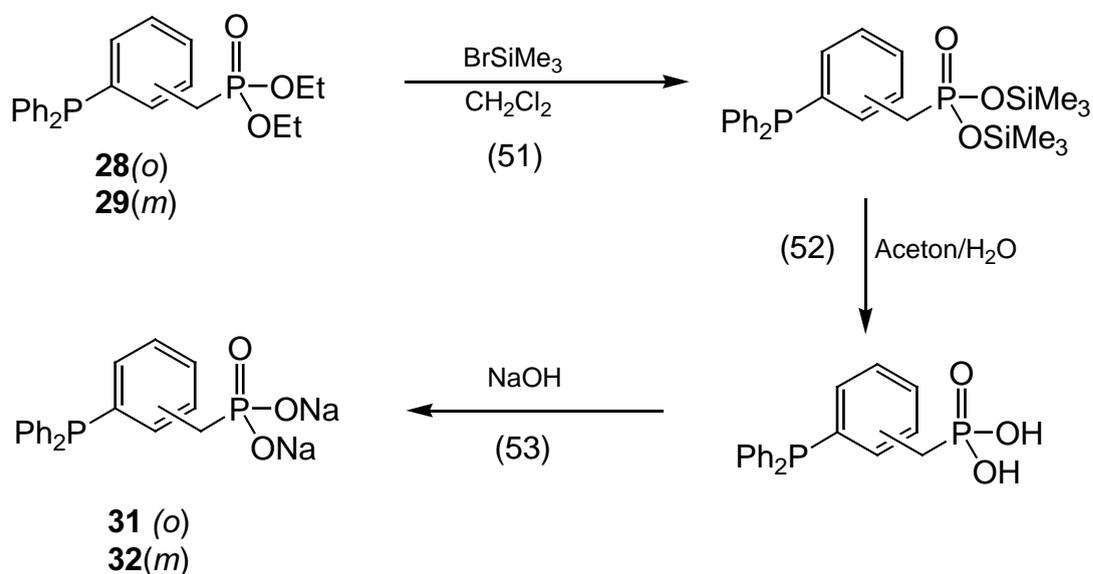
Schema 9-1. Synthese der Phosphate **28** und **29** durch „Arbuzov-“ und „Hetero-Heck-Reaktion“

Aufgrund der längeren Reaktionsdauer traten bei der Synthese der *ortho*-Verbindung **28** geringe Mengen an Nebenprodukten auf. Vor der Überführung in die Phosphonsäure oder ihr Natriumsalz **31** wurde **28** zunächst gereinigt.



Zu diesem Zweck wurde das Phosphan **28** durch Umsetzung mit Boran-THF-Komplex in das Boran-Addukt **30** überführt (s. Gl. 49), das aus THF umkristallisiert und gereinigt werden konnte. Die anschließende Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe erfolgte durch Umsetzung mit einem ca. zehnfachen Überschuß Morpholin bei 70 – 80 °C.

Zur Darstellung der Dinatriumphosphonate wurden die Phosphonsäurediethylester **28** und **29**, deren direkte Hydrolyse drastische Bedingungen erfordert, zunächst mit Bromtrimethylsilan in die entsprechenden Bis(trimethylsilyl)ester überführt^{157,158}. Die Phosphonsäuren erhält man durch Hydrolyse mit Wasser in Aceton (s. Schema 9-2, Gl. 52), anschließende Deprotonierung mit Natronlauge (Gl. 53) führt zu den Dinatriumphosphonaten.



Schema 9-2. Darstellung der Dinatriumphosphonate **31** und **32**.

Die Bis(trimethylsilyl)ester wurden nicht in Substanz isoliert. Die Bildung dieser Intermediate konnte jedoch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden, da die

Resonanz des Phosphonat-P-Atoms durch Einführung der Trimethylsilylgruppen eine deutliche Hochfeldverschiebung erfährt.

Das Dinatriumsalz **31** zeigt eine nur geringe Wasserlöslichkeit von etwa 6.5 g/kg Wasser (20 °C) und konnte aus Wasser umkristallisiert werden.

Die *meta*-substituierte Verbindung **32** zeigt bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von ca. 350 g/kg Wasser. Dies entspricht etwa der Wasserlöslichkeit der einfach phosphonierten Phosphane des Typs **A**⁴⁴. Die abschließende Reinigung des Produkts erfolgte durch Umfällen des Dinatriumsalzes aus Ethanol.

9.2 Charakterisierung der Phosphane 28 - 32

Allen „Phosphonatophosphanen“ ist die verbrückende Methylengruppe gemeinsam, die sowohl in den ¹H-NMR-Spektren als auch in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren charakteristische Signale erzeugt.

Im ¹H-NMR-Spektrum der *ortho*-substituierten Verbindungen **28**, **30** und **31** werden Dubletts bei $\delta\text{H} = 3.16$ (**31**), 3.37 (**30**) und $\delta\text{H} = 3.70$ ppm (**28**) mit den für Benzylphosphonate typischen ²J(PH)-Kopplungskonstanten von 19.3 (**31**) bzw. 21.9 Hz (**28**, **30**) beobachtet. Das ¹H-NMR-Signal der Methylenprotonen des Dinatriumphosphonats **31** zeigt durch Kopplung mit dem Phosphin-P-Atom eine zusätzliche Dublettaufspaltung mit einer ⁴J(PH)-Kopplungskonstanten von 3.1 Hz. Die entsprechenden Signale der Methylenprotonen der *meta*-substituierten Verbindungen **29** und **32** erscheinen bei vergleichsweise höherem Feld (**29**: $\delta\text{CH}_2 = 2.83$ ppm, **32**: $\delta\text{CH}_2 = 2.77$ ppm) als Dubletts mit ähnlich großen ²J(PH)-Kopplungskonstanten.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Signale der Methylengruppen zeigen ebenfalls die erwarteten chemischen Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten ⁿJ(PC), wie der Vergleich mit den entsprechenden NMR-Daten des Benzylphosphonsäurediethylesters¹⁵⁹ ergibt. Im Falle der *ortho*-substituierten Verbindungen (**28**, **30**, **31**) findet man auch in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren eine zusätzliche Dublettaufspaltung durch ³J(PC)-Kopplung mit dem Phosphan-P-Atom.

Charakteristisch für Phosphonsäurediethylester ist auch das Erscheinungsbild der ^1H -NMR-Signale der Ethylgruppen. Die Methylenprotonen dieser Gruppen sind diastereotop - die Substitution eines Protons erzeugt ein chirales C- und ein chirales P-Atom – sie repräsentieren somit den AB-Teil eines ABM_3X -Spinsystems (A, B, M = ^1H ; X = ^{31}P). Entsprechende Beobachtungen wurden bereits bei den Phosphonsäurediethylestern des Typs **A** gemacht, deren Spektren durch homonukleare Entkopplungsexperimente ausgewertet werden konnten⁷².

Im Falle der Verbindung **29** gelang mit Hilfe des Programms gNMR eine iterative Analyse dieses Spinsystems. In Abbildung 9-1 sind die simulierten Signale der Methylenprotonen der Ethylestergruppe den entsprechenden Signalen des experimentellen ^1H -NMR-Spektrums gegenübergestellt. Die hieraus erhaltenen NMR-Parameter sind gut mit Literaturdaten ähnlicher Systeme vergleichbar⁷². Eine Zusammenstellung dieser Daten findet sich in Tabelle 88.

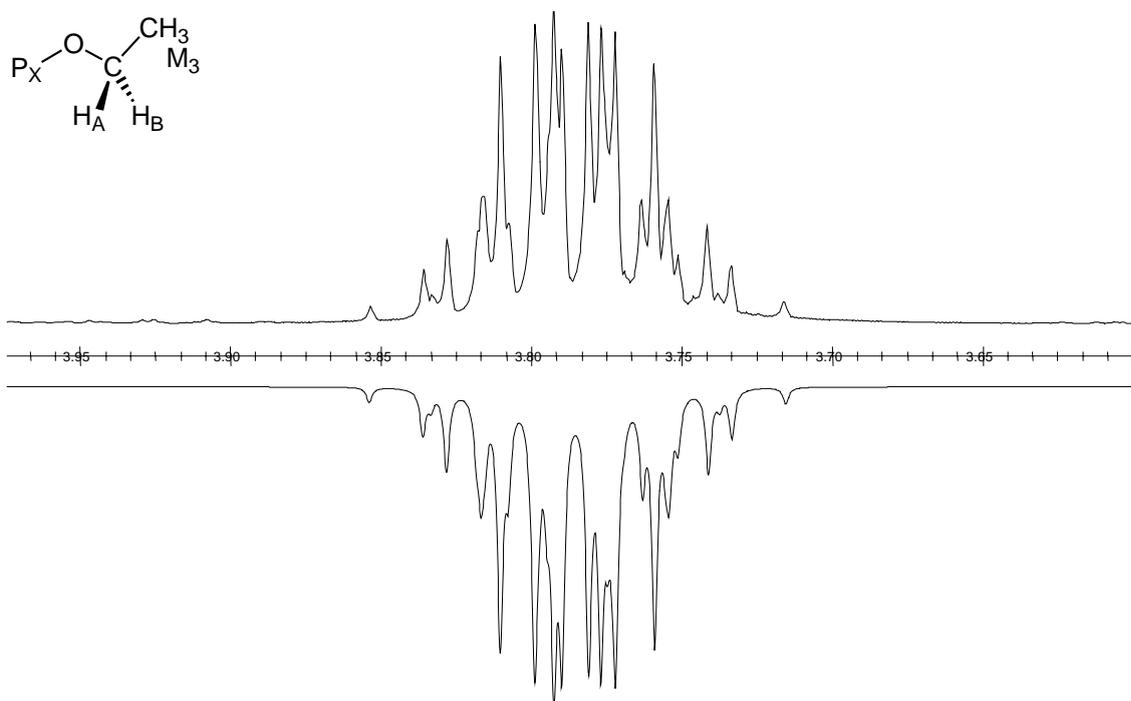


Abb. 9-1: Simuliertes (unten) und experimentelles ^1H -NMR-Spektrum (oben) der Methylenprotonen der Phosphonsäurediethylestergruppe in **29**

In dem für aromatische C-Atome typischen Bereich von δC der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phosphane **28-32** findet man jeweils vier Signale für die Phenylreste der

Phosphinogruppe sowie sechs Signale, die dem zweifach substituierten aromatischen Rest zuzuordnen sind. Die Zuordnung dieser Signalgruppen erfolgte aufgrund der relativen Intensitäten sowie aufgrund der zusätzlichen Kopplung der C-Atome des zweifach substituierten aromatischen Restes zum P-Atom des Phosphonatrestes. Eine systematische Untersuchung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von substituierten Benzylphosphonsäurediethylestern wurde 1977 von Ernst durchgeführt¹⁵⁹, so daß eine eindeutige Zuordnung der beobachteten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sowie der PC-Kopplungskonstanten in den meisten Fällen möglich war.

Aufgrund des größeren s-Charakters der $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$ -Bindung im Phosphan- BH_3 -Addukt **30** wurden hier deutlich größere $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 53.9 bzw. 57.0 Hz beobachtet.

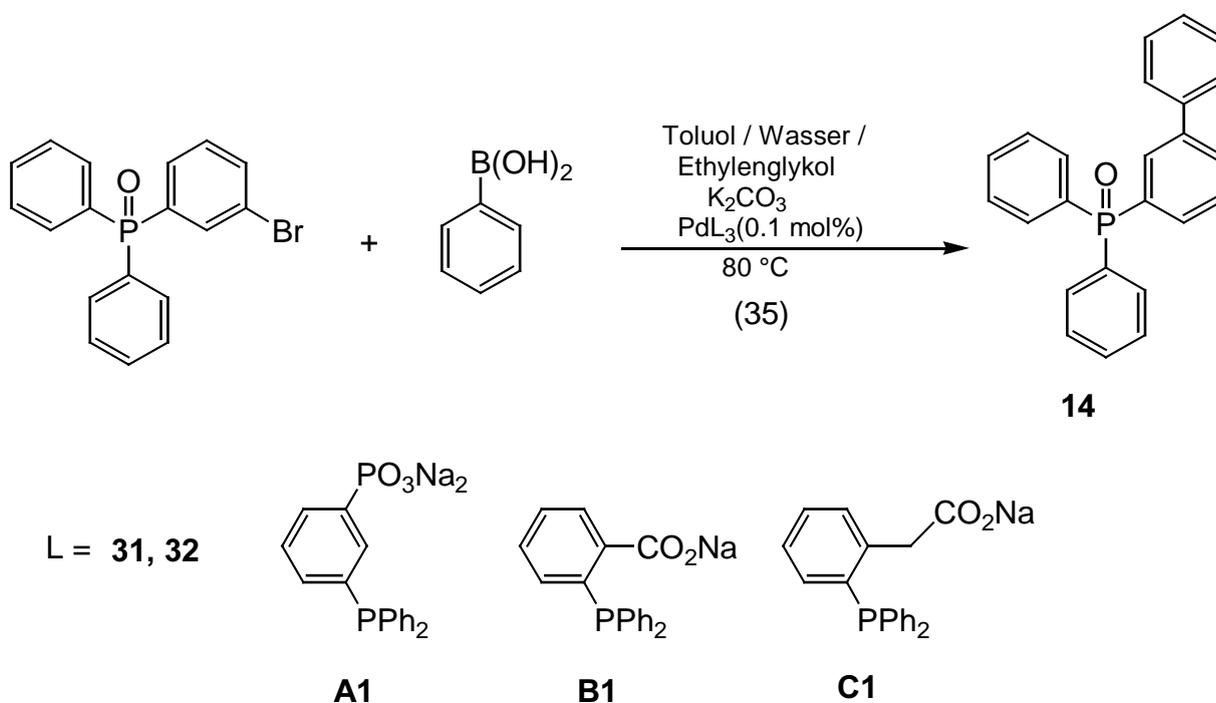
Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der hier diskutierten Verbindungen zeigen erwartungsgemäß jeweils zwei Signale, deren chemische Verschiebungen δP in den typischen Bereichen für Phosphonate bzw. tertiäre Phosphane liegen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Verbindungen **29** und **32** erscheinen als Singulets, während die der *ortho*-substituierten Verbindungen **28**, **30** und **31** Dublettaufspaltungen mit $^4J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten zwischen 1.5 und 7.2 Hz aufweisen.

9.3 Bestimmung der katalytischen Aktivität der Phosphane 31 und 32 in der Zweiphasen-Suzuki-Kupplung

Anhand einer Modellreaktion sollte die katalytische Aktivität der neuen phosphonierten Phosphanliganden **31** und **32** untersucht und mit der Aktivität verwandter Liganden des Typs **A**, **B** und **C** verglichen werden.

Als Modellreaktion diente auch hier (s. Kap. 6) die Kupplung zwischen (*m*-Bromphenyl)diphenylphosphanoxid und Benzolboronsäure im Zweiphasensystem Toluol / Wasser / Ethylenglykol (Verhältnis: 3 : 2 : 1). Als Katalysator wurden 0.1 mol% eines *in situ* dargestellten Palladium(0)-Komplexes eingesetzt. Dieser wurde durch Umsetzung einer genau eingewogenen Menge Palladiumacetat mit acht Äquivalenten des jeweiligen Phosphanliganden in Ethylenglykol erhalten. Werden bei der

reduktiven Komplexierung von Pd(II) substituierte Triphenylphosphanderivate im Überschuß eingesetzt, so erhält man, wie am Beispiel des TPPTS gezeigt werden konnte, Pd(0)-Komplexe der Zusammensetzung PdL_3 (L = Triarylphosphan)^{160,161}.



Neben den neu dargestellten Phosphonatophosphanen **31** und **32** wurden das *meta*-substituierte Phosphan vom Typ **A** (**A1**) sowie die *ortho*-substituierten Phosphate vom Typ **B** und **C** (**B1**, **C1**) zu Vergleichszwecken eingesetzt.

Die Bestimmung der Aktivität der Katalysatorkomplexe erfolgte, wie in Kapitel 6 beschrieben, durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsatzrate. Der Umsatz gibt das molare Verhältnis des Reaktionsproduktes **14** zur Gesamtmenge des eingesetzten Bromphenyldiphenylphosphanoxyds in Prozent wieder.

Nach zwanzig Stunden wurden die Reaktionen abgebrochen und der Umsatz bestimmt.

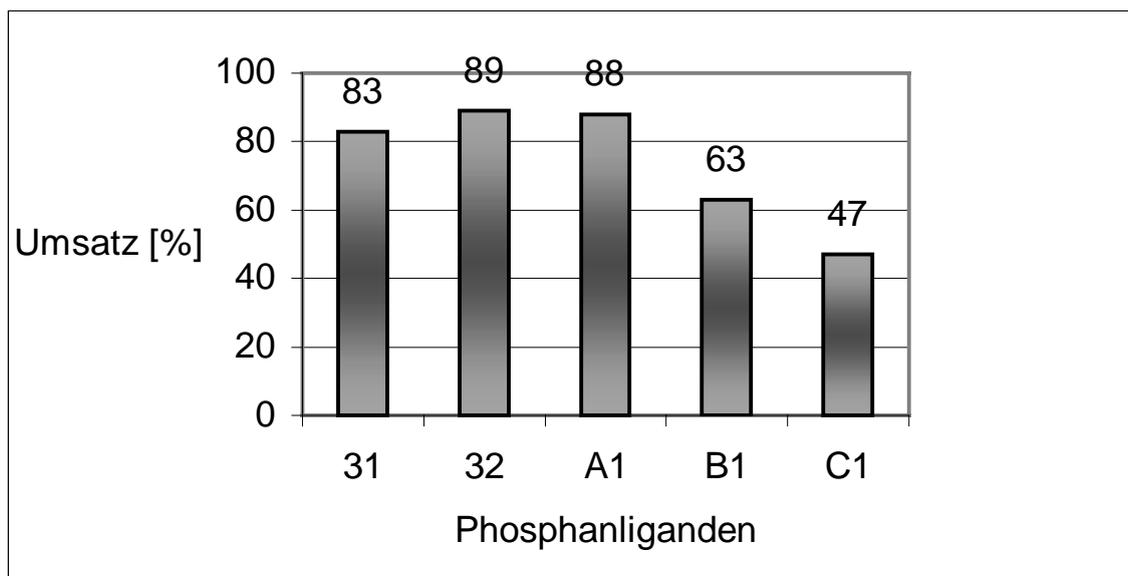


Diagramm 9-1. Umsatz gemäß Gl. 35 nach 20 h Reaktionszeit

Wie sich aus Diagramm 9-1 entnehmen läßt, zeigen die Palladiumkomplexe der phosphonierten Phosphanliganden **31**, **32** und **A1** hinsichtlich der als Modellreaktion dienenden Suzuki-Kupplung sehr ähnliche katalytische Aktivität. Ein nennenswerter Einfluß der Lage der Phosfonat-Gruppe im Phenylring (*ortho* oder *meta*) auf die Aktivität des Katalysators konnte, wie der Vergleich der Ergebnisse bei Verwendung der Liganden **31** und **32** zeigt, nicht festgestellt werden. Ebenso scheint die größere Flexibilität der polaren Gruppe durch die zusätzliche, verbrückende Methyleneinheit nicht zu einer höheren Aktivität zu führen. So beobachtet man sowohl beim Einsatz von **32** als auch von **A1** als Komplexligand nach zwanzig Stunden Reaktionszeit jeweils annähernd 90 %igen Umsatz.

Deutlich geringere katalytische Aktivität zeigten die Palladiumkomplexe der carboxylierten Phosphanliganden **B1** und **C1**.

Anhand eines Konzentrations-Zeit-Diagramms (s. Diagramm 9-2) ist der Reaktionsverlauf der Suzuki-Kupplung gemäß Gl. 35 unter Verwendung des *ortho*-phosphonierten Triphenylphosphanderivats **31** als Komplexligand graphisch dargestellt. Nach einer Induktionsphase von ca. drei Stunden, in denen nur etwa 10 % Umsatz erreicht werden, verläuft die Reaktion anschließend mit annähernd konstanter Geschwindigkeit. Nach ca. 60-70 %igem Umsatz tritt infolge abnehmender

Substratkonzentration eine deutliche Verlangsamung der Reaktion ein. Aufgrund der geringen Anzahl der Messungen sowie der begrenzten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse insbesondere im Verlauf der Induktionsphase, lassen sich hieraus jedoch kaum Rückschlüsse auf den Ablauf des katalytischen Prozesses ziehen.

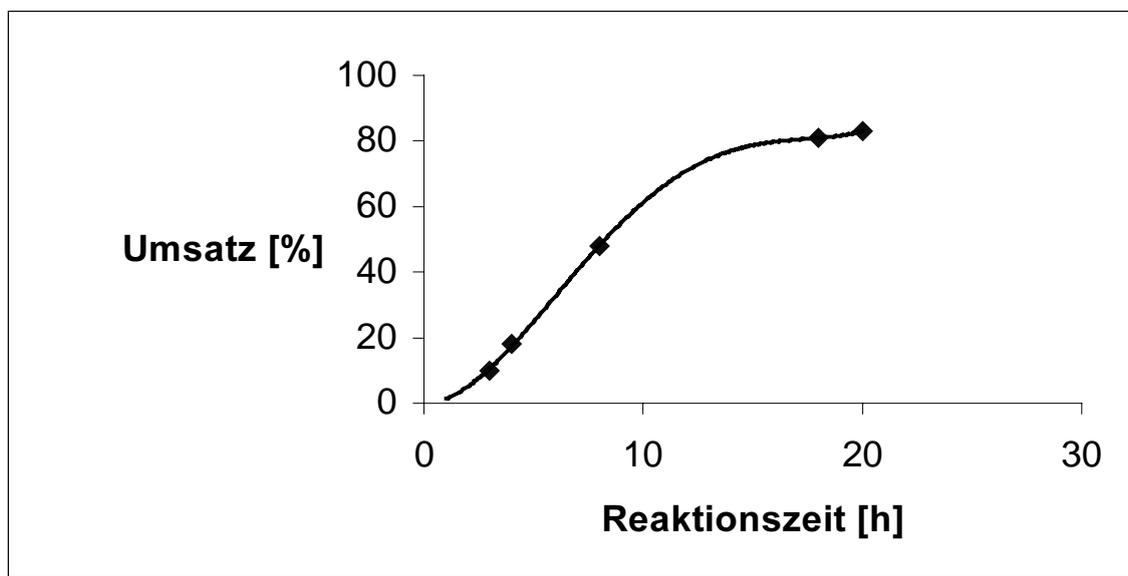
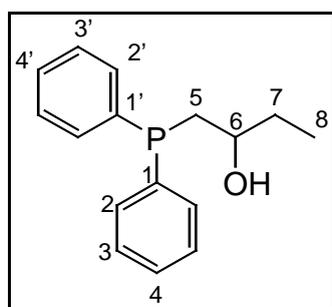


Diagramm 9-2. Konzentrations-Zeit-Diagramm der Suzuki-Kupplung gemäß Gl. 35 unter Verwendung von **31** als Komplexligand

10 Tabellen

10.1 NMR-spektroskopische Daten



$C_{16}H_{19}OP$ (258.3)

1

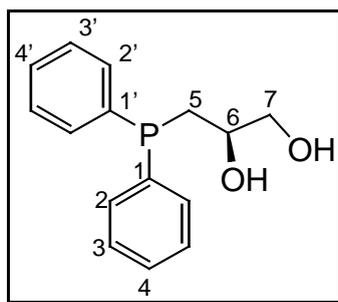
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = -21.3$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 1: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C1'	139.49 (d)	$^1J(PC) = 13.2$	C5	37.88 (d)	$^1J(PC) = 14.2$
	139.76 (d)	$^1J(PC) = 13.2$			
C2 / C2'	133.01 (d)	$^2J(PC) = 18.3$	C6	70.85 (d)	$^2J(PC) = 16.3$
	133.40 (d)	$^2J(PC) = 19.3$			
C3 / C3'	128.65 (d)	$^3J(PC) = 6.1$	C7	31.66 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	128.71 (d)	$^3J(PC) = 6.1$			
C4 / C4'	128.53 (s)	-	C8	10.00 (s)	-
	128.79 (s)	-			

Tabelle 2: 1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]
CH₃	0.90 (t)	$^3J(HH) = 7.4$	HO-CH	3.63-3.72 (m)
P-CH₂	1.46-1.66 (m)		OH	2.58 (br)
CH₃-CH₂	2.20-2.36 (m)		H_{aromat.}	7.05-7.70 (m)



2a

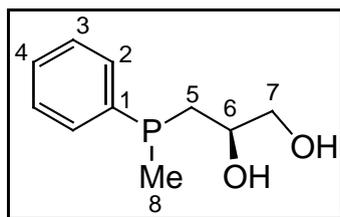
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -21.2$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C1'	139.18 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	C5	33.49 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	139.49 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$			
C2 / C2'	133.03 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$	C6	70.60 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$
	133.45 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$			
C3 / C3'	128.72 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$	C7	67.51 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
	128.84 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$			
C4 / C4'	128.60 (s)	-			
	128.75 (s)	-			

Tabelle 4: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]
P-CH₂	2.21-2.44 (m)
O-CH₂	3.55-3.72 (m)
O-CH	3.90-3.95 (m)
H_{aromat.}	7.04-7.55 (m)

**2b**

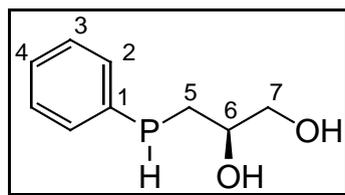
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -39.1, -41.0$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	141.83 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	C5	36.68 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.5$
				37.00 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.6$
C2	132.54 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$	C6	71.26 (d)	$^2J(\text{PC}) = 13.0$
	132.64 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$		71.89 (d)	$^2J(\text{PC}) = 14.8$
C3	129.44 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$	C7	67.81 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.5$
				68.19 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
C4	129.55 (s)	-	C8	12.56 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.4$
	129.64 (s)	-		13.24 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.0$

Tabelle 6: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
P-CH₃	1.34 (d)	$^2J(\text{PH}) = 3.6$
	1.36 (d)	$^2J(\text{PH}) = 3.1$
P-CH₂	1.73-1.97 (m)	
H_{aromat.}	7.31-7.57 (m)	


 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$ (184.2)

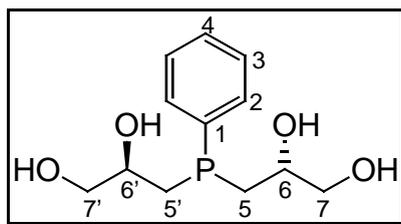
2c
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -63.1, -63.4$ ppm (Benzol- d_6)

 Tabelle 7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	135.76 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$	C5	27.92 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	138.84 (d)	$^1J(\text{PC}) = 10.2$		27.97 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
C2	133.99 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$	C6	71.00 (d)	$^2J(\text{PC}) = 8.1$
	134.06 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$		71.30 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.2$
C3	128.76 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$	C7	67.35 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
				67.40 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$
C4	128.33 (s)	-			
	128.43 (s)	-			

 Tabelle 8: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
P-CH₂	1.73-2.23 (m)	
O-CH₂	3.45-3.65 (m)	
O-CH	3.78-3.95 (m)	
P-H	4.34 (ddd)	$^1J(\text{PH}) = 211.5$ $^3J(\text{HH}) = 7.1$ $^3J(\text{HH}) = 8.0$
	4.38 (ddd)	$^1J(\text{PH}) = 211.8$ $^3J(\text{HH}) = 6.6$ $^3J(\text{HH}) = 8.2$
H_{aromat.}	7.05-7.51 (m)	



(R,R)-2d

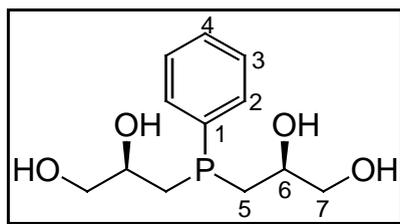
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -33.8$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	139.81 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$	C5 / C5'	34.61 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$
				34.80 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
C2	133.62 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.4$	C6 / C6'	71.20 (d)	$^2J(\text{PC}) = 13.2$
				71.58 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$
C3	129.48 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C7 / C7'	67.50 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
				68.13 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
C4	130.04 (s)	-			

Tabelle 10: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]
P-CH₂	1.93-2.08 (m)
H_{aromat.}	7.30-7.86 (m)



meso-2d (r_P und s_P)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta_P = -32.4, -34.4$ ppm (DMSO- d_6)

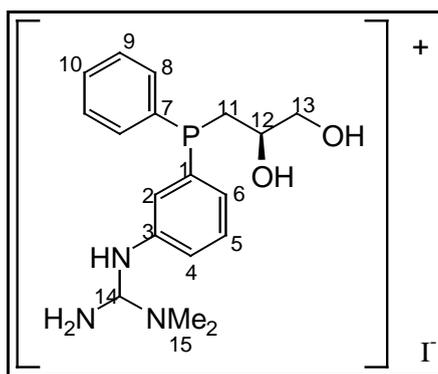
Tabelle 11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (DMSO- d_6)

	δ [ppm]	$^n J$ [Hz]
C1	- ^{a)}	-
C2	132.07 (d)	$^2 J(\text{PC}) = 19.3$
	132.41 (d)	$^2 J(\text{PC}) = 18.3$
C3	128.22 (d)	$^3 J(\text{PC}) = 6.1$
	128.28 (d)	$^3 J(\text{PC}) = 6.1$
C4	128.53 (s)	-
C5	33.45 (d)	$^1 J(\text{PC}) = 14.2$
	33.77 (d)	$^1 J(\text{PC}) = 14.2$
C6	69.67 (d)	$^2 J(\text{PC}) = 13.2$
	69.69 (d)	$^2 J(\text{PC}) = 13.2$
C7	66.36 (d)	$^3 J(\text{PC}) = 9.1$

a) keine zusätzlichen Signale für die beiden *meso*-Verbindungen gefunden

Tabelle 12: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (DMSO- d_6)

	δ [ppm]
P-CH₂	1.72-1.98 (m)
H_{aromat.}	7.28-7.58 (m)

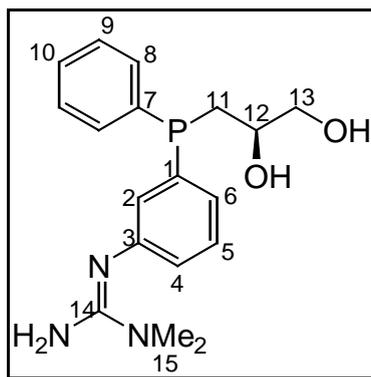


2e

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum : $\delta\text{P} = -20.1, -20.9$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 13/14: NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	142.66 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$	C11	33.75 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
	143.18 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$		33.88 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
C2	129.40 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$	C12	70.97 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$
	129.60 (d)	$^2J(\text{PC}) = 22.4$		71.12 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$
C3	137.74 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C13	67.56 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
	137.87 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$		67.83 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
C4	125.79 (s)	-	C14	157.11 (s)	-
	125.98	-		157.13	-
C5	130.80 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$	C15	39.40 (s)	-
	130.88 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$			
C6	131.89 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.3$	^1H-NMR- spektroskopische Daten (CD₃OD)		δ [ppm]
	132.10 (d)	$^2J(\text{PC}) = 22.4$	P-CH₂		
C7	139.01 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	N(CH₃)₂		2.23-2.48 (m)
	139.27 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$	NH₂		
C8	133.83 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$	H_{aromat.}		3.15 (s)
	134.15 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$	H_{aromat.}		
C9	129.58 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	H_{aromat.}		4.88 (br)
	129.63 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	H_{aromat.}		
C10	129.86 (s)	-	H_{aromat.}		7.18-7.68 (m)



2f

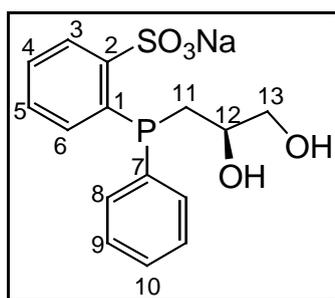
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -21.5, -21.7$ ppm (CDCl_3)

Tabelle 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	149.92 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$	C10	130.27 (s)	-
	149.98 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$		130.61 (s)	-
C2	126.42 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$	C11	32.75 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
	126.69 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$		32.86 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
C3	138.58 (d)	$^3J(\text{PC}) = 12.2$	C12	69.40 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$
	138.63 (d)	$^3J(\text{PC}) = 13.2$		69.50 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$
C4	124.06 (s)	-	C13	66.51 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
	124.30 (s)	-			
C5	129.28 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$	C14	152.29 (s)	-
	129.34 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$		152.72 (s)	-
C6	127.39 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$	C15	37.29 (s)	-
	127.73 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$			
C7	138.87 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$			
	138.94 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$			
C8	132.33 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$			
	132.64 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$			
C9	128.21 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$			
	128.28 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$			

Tabelle 16: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

	δ [ppm]
P-CH₂	2.10-2.32 (m)
N(CH₃)₂	2.93 (s)
	2.96 (s)
O-CH₂	3.37-3.63 (m)
O-CH	3.66-3.76 (m)
NH₂	4.11 (br)
H_{aromat.}	6.81-7.45 (m)



2g

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -28.6, -29.5$ ppm (D_2O)

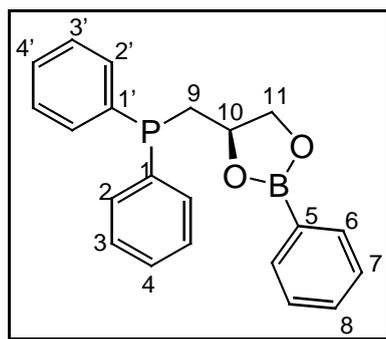
Tabelle 17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (D_2O)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	136.96 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$	C8	138.38 (d)	$^2J(\text{PC}) = 23.4$
	137.01 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$			
C2	149.80 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$	C9	131.24 (s)	-
	150.06 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$			
C3^a	129.67 (s)	-	C10	132.00 (s)	-
C4^a	134.71 (s)	-	C11	34.70 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
				35.09 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
C5^a	133.89 (s)	-	C12	72.39 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$
	133.93 (s)	-		72.56 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$
C6^a	134.57 (s)	-	C13	68.52 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$
	134.86 (s)	-		68.61 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
C7	140.83 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$			
	140.94 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$			

^{a)} Zuordnung unsicher

Tabelle 18: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (D_2O)

	δ [ppm]		δ [ppm]
P-CH₂	2.24-2.43 (m)	O-CH	3.77-3.85 (m)
O-CH₂	3.50-3.70 (m)	H_{aromat.}	7.29-8.02 (m)



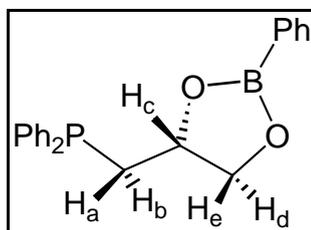
3a

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -22.8$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 19: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

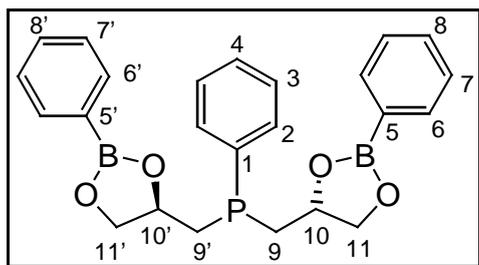
	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C1'	138.50 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	C7	128.11 (s)	-
	138.93 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$			
C2 / C2'	133.10 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.4$	C8	131.69 (s)	-
	133.19 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$			
C3 / C3'	128.70 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C9	36.40 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$
	128.74 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$			
C4 / C4'	128.82 (s)	-	C10	75.82 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
	128.90 (s)	-			
C5	n.b.	-	C11	71.96 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$
C6	135.43 (s)	-			

Tabelle 20: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6); chemische Verschiebungen und $^nJ(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten durch Simulation mit gNMR bestätigt



δ [ppm]		H_b	H_c	H_d	H_e
1.97	H_a	-13.60 ^a	5.72	0	0
2.44	H_b		7.86	0	0
4.38	H_c			7.04	7.62
3.81	H_d				-8.91 ^a
3.98	H_e				

^a) Vorzeichen konnte durch Iteration nicht eindeutig bestimmt werden

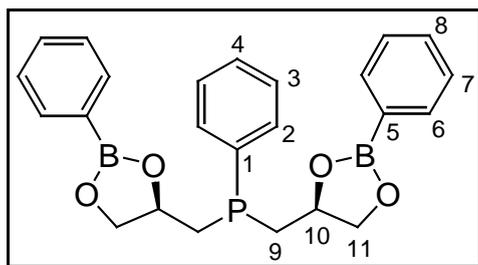


(*R,R*)-3b

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -37.4$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	137.79 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	C7 / C7'	128.11 (s) 128.15 (s)	-
C2	133.01 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$	C8 / C8'	131.70 (s) 131.75 (s)	-
C3	128.76 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C9 / C9'	36.28 (d) 36.46 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$ $^1J(\text{PC}) = 14.2$
C4	129.46 (s)	-	C10 / C10'	75.69 (d) 76.20 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$ $^2J(\text{PC}) = 18.3$
C5 / C5'	135.86 (s)	-	C11 / C11'	71.95 (d) 72.11 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$ $^3J(\text{PC}) = 9.2$
C6 / C6'	135.37 (s)	-			



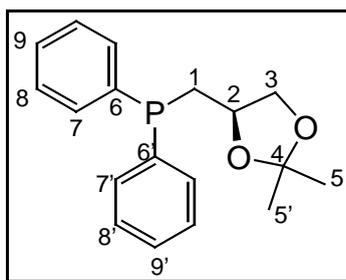
meso-3b (r_P und s_P)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: δP = -36.5, -39.7 ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 22: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	- ^{a)}	-	C7	- ^{a)}	-
C2	133.11 (d)	² J(PC) = 20.4	C8	- ^{a)}	-
C3	128.70 (d)	³ J(PC) = 8.1	C9	36.02 (d)	¹ J(PC) = 15.3
	128.81 (d)	³ J(PC) = 8.1		37.10 (d)	¹ J(PC) = 15.3
C4	- ^{a)}	-	C10	75.56 (d)	² J(PC) = 15.3
C5	- ^{a)}	-		75.70 (d)	² J(PC) = 14.2
C6	135.40 (s)	-	C11	71.86 (d)	³ J(PC) = 8.1
				71.95 (d)	³ J(PC) = 10.2

a) keine zusätzlichen Signale für die beiden meso-Verbindungen gefunden



4a

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -21.7$ ppm (Benzol- d_6)

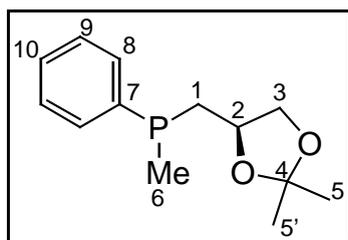
Tabelle 23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	33.87 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C6 / C6'	139.00 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
				139.20 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
C2	74.31 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.3$	C7 / C7'	133.01 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
				133.20 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
C3	70.34 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$	C8 / C8'	128.69 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
C4	108.94 (s)	-	C9 / C9'	128.75 (s)	-
				128.85 (s)	-
C5 / C5'	26.01 (s)	-			
	27.26 (s)	-			

Tabelle 24: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm] ^{a)}	nJ [Hz] ^{a)}		δ [ppm] ^{a)}	nJ [Hz] ^{a)}
CH₃	1.27 (s)	-	O-CH	4.18 (m)	
	1.42 (s)	-	H_{aromat.}	7.08-7.44 (m)	
P-CH₂	2.15 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 13.5$ $^3J(\text{HH}) = 8.1$	O-CH₂	3.56 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$ $^3J(\text{HH}) = 7.6$
	2.54 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 13.5$ $^3J(\text{HH}) = 5.6$		3.88 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$ $^3J(\text{HH}) = 5.8$

^{a)} Auswertung erfolgte nach 1. Ordnung



4b

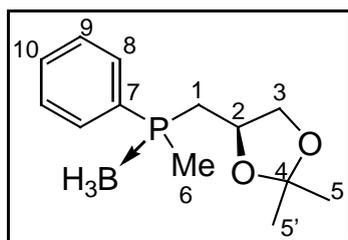
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -39.0, -41.2$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	35.57 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C6	12.49 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	36.56 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$		12.82 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$
C2	74.23 (d)	$^2J(\text{PC}) = 14.2$	C7	140.56 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	74.94 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$		140.96 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
C3	70.29 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$	C8	131.89 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
	70.67 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$			
C4	108.85 (s)	-	C9	128.61 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
	108.87 (s)	-		128.68 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
C5 /C5'	26.06 (s)	-	C10	128.59 (s)	-
	27.23 (s)	-		128.72 (s)	-
	27.27 (s)	-			

Tabelle 26: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	δ [ppm]
P-CH₃	1.12 (d)	$^2J(\text{PH}) = 3.6$	O-CH	3.99-4.08 (m)	1.63 (m)
	1.17 (d)	$^2J(\text{PH}) = 4.1$		4.09-4.18 (m)	1.68 (m)
C-CH₃	1.25 (s)	-	O-CH₂	3.32 (m) 3.56 (m) 3.77 (m) 3.85 (m)	1.82-1.89 (m)
	1.29 (s)	-			
	1.37 (s)	-			
	1.39 (s)	-			
H_{aromat.}	7.07-7.41 (m)				

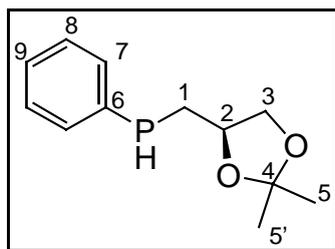


4b·BH₃

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 8.6$ ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 27: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	32.70 (d)	¹ J(PC) = 33.6	C6	11.29 (d)	¹ J(PC) = 38.7
	32.87 (d)	¹ J(PC) = 34.6		11.47 (d)	¹ J(PC) = 37.6
C2	71.99 (br)	-	C7	129.68 (d)	¹ J(PC) = 51.9
				131.37 (d)	¹ J(PC) = 53.9
C3	70.31 (s)	-	C8	131.64 (d)	² J(PC) = 9.5
	70.39 (d)	³ J(PC) = 2.0		132.22 (d)	² J(PC) = 9.5
C4	109.13 (s)	-	C9	128.75 (d)	³ J(PC) = 9.5
	109.24 (s)	-		128.82 (d)	³ J(PC) = 9.5
C5	25.57 (s)	-	C10	131.20 (d)	⁴ J(PC) = 2.9
	25.60 (s)	-		131.27 (d)	⁴ J(PC) = 1.9
	27.01 (s)	-			
	27.15 (s)	-			



4c

^{31}P -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -62.9 \text{ ppm}$ ($^1J(\text{PH}) = 211.1 \text{ Hz}$)
 -63.4 ppm ($^1J(\text{PH}) = 208.6 \text{ Hz}$) (Benzol- d_6)

Tabelle 28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	28.30 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C6	135.29 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$
	28.27 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.3$		135.33 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$
C2	74.83 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$	C7	133.84 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$
	74.91 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.7$		134.07 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.8$
C3	70.02 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$	C8	128.65 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.6$
				128.69 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.6$
C4	108.86 (s)	-	C9	128.38 (s)	-
	109.13 (s)	-			
C5 /C5'	25.98 (s)	-			
	27.23 (s)	-			
	27.27 (s)	-			

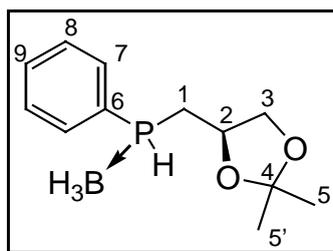
Tabelle 29: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]		δ [ppm]
CH₃	1.24 (s)	O-CH	3.97 (m)
	1.25 (s)		4.03 (m)
	1.35 (s)	H_{aromat.}	7.03-7.37 (m)
	1.37 (s)		

Tabelle 29: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6) (Fortsetzung)^{a)}

P-CH₂	1.61-1.71 (m)	
	1.74-1.92 (m)	
	2.08-2.17 (m)	
O-CH₂	3.30 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.4$ $^3J(\text{HH}) = 7.4$
	3.35 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 7.4$ $^3J(\text{HH}) = 8.1$
	3.65 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 5.7$ $^3J(\text{HH}) = 7.9$
	3.79 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 5.7$ $^3J(\text{HH}) = 8.1$
P-H	4.08 (dt)	$^1J(\text{PH}) = 208.5$ $^3J(\text{HH}) = 7.4$
	4.09 (ddd)	$^1J(\text{PH}) = 211.2$ $^3J(\text{HH}) = 8.3$ $^3J(\text{HH}) = 5.7$

^{a)} Auswertung nach 1. Ordnung

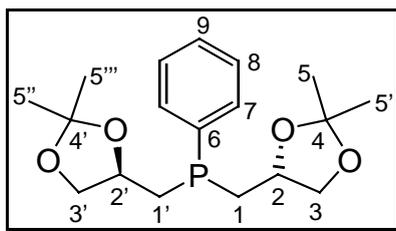


4c•BH₃

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -9.6$ ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 30: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	29.31 (d)	¹ J(PC) = 33.6	C6	125.53 (d)	¹ J(PC) = 54.9
	29.52 (d)	¹ J(PC) = 35.6		126.42 (d)	¹ J(PC) = 54.9
C2	71.30 (d)	² J(PC) = 4.1	C7	133.00 (d)	² J(PC) = 9.2
	71.89 (s)	-		133.50 (d)	² J(PC) = 9.2
C3	69.80 (d)	³ J(PC) = 8.1	C8	128.95 (d)	³ J(PC) = 10.2
	70.06 (d)	³ J(PC) = 9.2		129.01 (d)	³ J(PC) = 10.2
C4	109.39 (s)	-	C9	131.55 (d)	⁴ J(PC) = 3.1
	109.47 (s)	-		131.65 (d)	⁴ J(PC) = 2.0
C5	25.53 (s)	-			
	25.57 (s)	-			
	27.06 (s)	-			
	27.17 (s)	-			


 $C_{18}H_{27}O_4P$ (338.4)

4d

 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = -35.6$ ppm (Benzol- d_6)
Tabelle 31: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C1'	33.80 (d)	$^1J(PC) = 15.3$	C6	138.48 (d)	$^1J(PC) = 14.2$
	34.31 (d)	$^1J(PC) = 13.2$			
C2 / C2'	74.18 (d)	$^2J(PC) = 16.3$	C7	132.97 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
	74.75 (d)	$^2J(PC) = 20.3$			
C3 / C3'	70.22 (d)	$^3J(PC) = 9.2$	C8	128.68 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	70.51 (d)	$^3J(PC) = 8.1$			
C4 / C4'	108.88 (s)	-	C9	129.36 (s)	-
	108.89 (s)	-			
C5 / C5' / C5'' / C5'''	25.99 (s)	-			
	26.01 (s)	-			
	27.19 (s)	-			
	27.23 (s)	-			

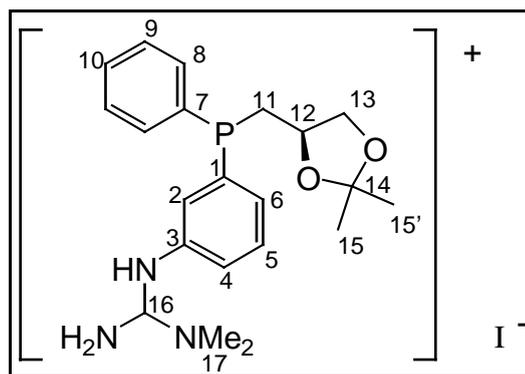
Tabelle 32: 1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)^a

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH₃	1.25 (s)	
	1.30 (s)	-
	1.41 (s)	-
H_{aromat.}	7.10-7.48 (m)	-

Tabelle 32: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6) (Fortsetzung) ^a

P-CH₂	1.71 (ddd)	$^2J(\text{HH}) = 13.7$ $^3J(\text{HH}) = 6.5$ $^2J(\text{PH}) = 1.9$
	1.92 (ddd)	$^2J(\text{HH}) = 13.7$ $^3J(\text{HH}) = 8.0$ $^2J(\text{PH}) = 2.9$
	2.07 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 13.7$ $^3J(\text{HH}) = 7.1$
	2.16 (ddd)	$^2J(\text{HH}) = 13.7$ $^3J(\text{HH}) = 5.3$ $^2J(\text{PH}) = 1.8$
O-CH₂	3.31 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$ $^3J(\text{HH}) = 7.6$
	3.66 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$ $^3J(\text{HH}) = 7.6$
	3.74 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 5.8$ $^3J(\text{HH}) = 7.9$
	3.92 (dd)	$^2J(\text{HH}) = 5.8$ $^3J(\text{HH}) = 8.9$
O-CH	4.05 (m)	-
	4.16 (m)	-

^a) Auswertung nach 1. Ordnung



4e

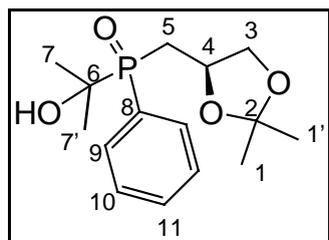
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -20.8, -21.3$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 33: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (DMSO- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	142.56 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C11	33.87 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	142.71 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$		33.96 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
C2	129.49 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$	C12	75.17 (d)	$^2J(\text{PC}) = 18.3$
	129.59 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$		75.24 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
C3	137.65 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$	C13	71.03 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
	137.68 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$		71.08 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$
C4	126.02 (s)	-	C14	110.13 (s)	-
	126.12 (s)	-		110.18 (s)	-
C5	130.99 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.7$	C15 / C15'	25.98 (s)	-
	131.01 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.7$		27.19 (s)	-
C6	131.96 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$	C16	157.33 (s)	-
	132.19 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$			
C7	138.69 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$	C17	39.27 (s)	-
C8	134.10 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$			
	134.33 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$			
C9	129.74 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$			
	129.76 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$			
C10	130.24 (s)	-			
	130.38 (s)	-			

Tabelle 34: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
C-CH₃	1.24 (s)	-
	1.25 (s)	-
	1.32 (s)	-
	1.34 (s)	-
P-CH₂	2.33-2.41 (m)	
	2.46-2.53 (m)	
N-(CH₃)₂	3.13 (s)	-
O-CH₂	3.56 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$
		$^3J(\text{HH}) = 7.6$
	3.65 (t)	$^2J(\text{HH}) = 7.6$
		$^3J(\text{HH}) = 7.6$
	3.94-3.99 (m)	
	4.00-4.05 (m)	
O-CH	4.10-4.20 (m)	
NH₂	4.70 (br)	
H_{aromat.}	7.23-7.52 (m)	

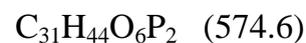
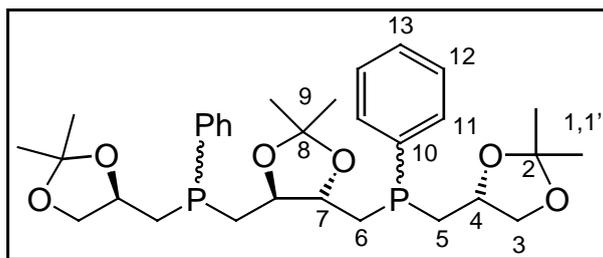


4g

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 43.9, 44.5$ ppm (Aceton- d_6)

Tabelle 36: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C1'	25.40 (s)	-	C7 / C7'	n.b.	
	25.51 (s)	-			
	26.66 (s)	-			
	26.69 (s)	-			
C2	108.59 (s)	-	C8	129.12 (d)	$^1J(\text{PC}) = 85.4$
	108.70 (s)	-		130.55 (d)	$^1J(\text{PC}) = 85.4$
C3	69.76 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$	C9	131.27 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.2$
	70.02 (d)	$^3J(\text{PC}) = 4.1$		131.76 (d)	$^2J(\text{PC}) = 8.1$
C4	70.61 (s)	-	C10	128.28 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$
	70.83 (s)	-			
C5	28.90 (d)	$^2J(\text{PC}) = 61.0$	C11	131.80 (s)	-
	30.08 (d)	$^2J(\text{PC}) = 61.0$			
C6	70.61 (d)	$^1J(\text{PC}) = 82.4$			



5a (Diastereomerengemisch)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -34.0, -36.9, -34.0 / -36.8$ ppm ($^5J(\text{PP}) = 1.6$ Hz)

Tabelle 37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1/C9	26.03 (s)	-	C7^a	79.54 (dd)	N = 19.4
	26.09 (s)	-		80.12 (dd)	N = 20.4
	27.25 (s)	-		80.14 (dd)	N = 22.4
	27.32 (s)	-		80.78 (dd)	N = 23.9
	27.38 (s)	-			
	27.43 (s)	-			
C2/C8	108.59 (s)	-	C10	138.40 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.8$
	108.61 (s)	-		139.34 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.8$
	108.66 (s)	-		139.37 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.8$
	108.73 (s)	-			
	108.74 (s)	-			
	108.94 (s)	-			
C3	70.29 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$	C11	132.94 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$
	70.49 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$		132.97 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.0$
				133.07 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.0$
C4	74.21 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$	C12	128.20 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$
	74.23 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.8$		128.65 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$
	74.78 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.8$			

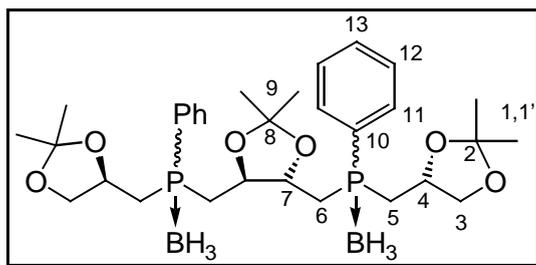
Tabelle 37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6) (Fortsetzung)

C5	33.89 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C13	129.17 (s)	-
	34.00 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$		129.33 (s)	-
	34.95 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$		129.78 (s)	-
				129.95 (s)	-
C6^{a)}	31.88 (m)	N = 17.3			
	32.16 (m)	N = 19.4			
	32.64 (m)	N = 16.6			
	32.98 (m)	N = 18.4			

^{a)} $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$; A, B = ^{31}P , X = ^{13}C

Tabelle 38: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]
<i>CH</i>₃	1.22 (s)
	1.23 (s)
	1.27 (s)
	1.30 (s)
	1.31 (s)
	1.37 (s)
	1.38 (s)
	1.39 (s)
<i>CH</i>₂-P-<i>CH</i>₂	1.76-2.29 (m)
<i>O-CH</i>₂ / <i>O-CH</i>	3.25-4.25 (m)
<i>H</i>_{aromat.}	7.03-7.51 (m)

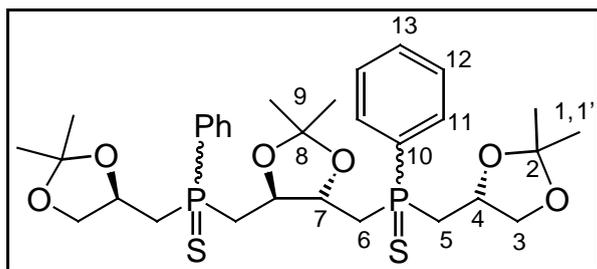


5a•BH₃ (Diastereomerengemisch)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 12.4$ ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 39: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1/C9	25.48 (s)	-	C5	31.64 (d)	¹ J(PC) = 28.5
	25.67 (s)	-		31.78 (d)	¹ J(PC) = 26.4
	25.70 (s)	-		31.97 (d)	¹ J(PC) = 32.6
	26.75 (s)	-	C6	28.93 (d)	¹ J(PC) = 33.6
	26.87 (s)	-		29.50 (d)	¹ J(PC) = 34.6
	26.97 (s)	-		29.55 (d)	¹ J(PC) = 36.6
	27.06 (s)	-	C7	29.64 (d)	¹ J(PC) = 38.7
	27.11 (s)	-		77.6-78.0	-
	27.12 (s)	-	C10	129.90 (d)	¹ J(PC) = 39.7
C2 / C8	108.77 (s)	-	C11	132.26 (d)	² J(PC) = 9.2
	108.84 (s)	-		132.30 (d)	² J(PC) = 9.2
	109.13 (s)	-		133.09 (d)	² J(PC) = 9.2
	109.35 (s)	-		133.14 (d)	² J(PC) = 9.2
C3	70.53 (d)	³ J(PC) = 6.1	C12	128.49 (d)	³ J(PC) = 9.7
	70.01 (d)	³ J(PC) = 5.1		128.56 (d)	³ J(PC) = 9.7
C4	71.89 (d)	² J(PC) = 2.0		128.84 (d)	³ J(PC) = 10.2
	72.09 (d)	² J(PC) = 4.1		128.97 (d)	³ J(PC) = 9.7
	72.13 (d)	² J(PC) = 5.1		C13	131.40 (d)
		131.58 (d)	⁴ J(PC) = 2.5		
		131.70 (d)	⁴ J(PC) = 2.5		



5a-Sulfid (Diastereomeregemisch)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 39.7^*$, 39.8, 39.5 / 39.8 ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 40: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1/C9	25.56 (s)	-	C5	38.58 (d)	$^1J(\text{PC}) = 52.4$
	25.60 (s)*	-		38.61 (d)	$^1J(\text{PC}) = 51.9$
	25.70 (s)	-		39.68 (d)	$^1J(\text{PC}) = 53.9$
	25.72 (s)	-		39.82 (d)*	$^1J(\text{PC}) = 53.9$
	26.77 (s)	-	C6	36.78 (d)	$^1J(\text{PC}) = 57.5$
	26.79 (s)*	-		36.82 (d)	$^1J(\text{PC}) = 59.5$
	26.96 (s)	-		37.70 (d)*	$^1J(\text{PC}) = 54.9$
	27.07 (s)	-	C7^{a)}	76.3-76.9 (m)	
	27.08 (s)*	-		76.73 (dd)*	$^3J(\text{PC}) = 12.2$
	27.10 (s)	-			$^2J(\text{PC}) = 3.1$
C2	108.35 (s)	-	C8	109.25 (s)*	-
	108.44 (s)	-		109.37 (s)	-
	108.69 (s)	-	C10	n.b.	
	108.82 (s)*	-			
C3	69.61 (d)	$^3J(\text{PC}) = 4.1$	C11	131.93 (d)*	$^2J(\text{PC}) = 10.0$
	69.65 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$		131.96 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$
	70.39 (d)*	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C12		
		128.21 (d)*		$^3J(\text{PC}) = 12.4$	
C4	71.58 (s)	-	C13	131.04 (d)	$^4J(\text{PC}) = 4.1$
	71.62 (s)*	-		131.14 (d)	$^4J(\text{PC}) = 4.1$
	71.97 (d)	$^2J(\text{PC}) = 2.5$		131.31 (d)	$^4J(\text{PC}) = 3.1$
	72.03 (d)	$^2J(\text{PC}) = 2.5$		131.96 (d)*	$^4J(\text{PC}) = 2.9$

* Die mit * gekennzeichneten NMR-Daten konnten dem isolierten Diastereomer mit homochiralen P-Atomen (s. Kap. 4.7) zugeordnet werden; ^{a)} Auswertung nach 1. Ordnung

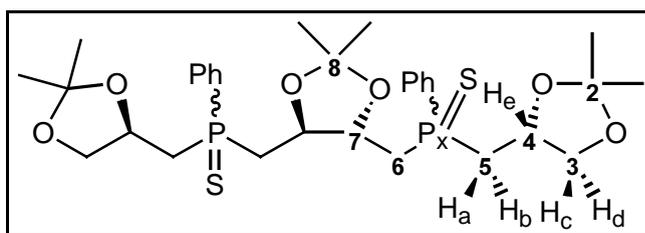
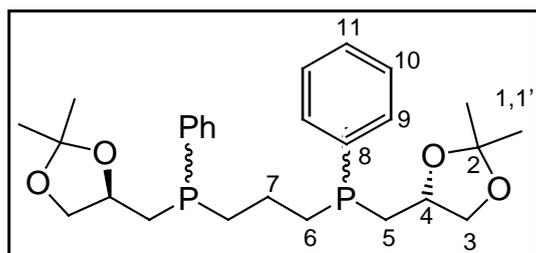


Tabelle 41: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des isolierten Diastereomers (Benzol- d_6)
($^nJ(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten in Hz)

δ [ppm]		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e
2.18	H_a					
2.68	H_b	-14.44 ^{a)}				
3.89	H_c	0	0			
4.07	H_d	0	0	-8.42 ^{a)}		
4.24	H_e	7.67	6.49	6.55	6.11	
	P_x	-13.10 ^{a)}	-10.70 ^{a)}	0	0	6.06

^{a)} Vorzeichen nicht eindeutig bestimmt

	δ [ppm]
C2-CH₃ / C8-CH₃	0.98 (s)
	1.13 (s)
	1.33 (s)
C6H₂	2.30-2.51 (m)
C7H	4.35-4.44 (m)
H_{aromat.}	7.06-7.16 (m)
	7.90-7.96 (m)


 $C_{27}H_{38}O_4P_2$ (488.5)

5b (Diastereomergemisch)

 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = -29.8, -31.5$ ppm

 $-29.7 / -31.3$ ppm ($^4J(PP) = 1.0$ Hz) (Aceton- d_6)

Tabelle 42: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

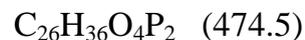
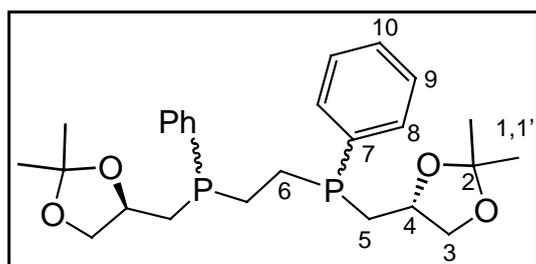
	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	26.78 (s)	-	C7	23.89 (t)	N = 32.0
	26.81 (s)	-		23.96 (t)	N = 31.0
	27.94 (s)	-		24.00 (t)	N = 31.0
	27.99 (s)	-			
C2	109.85 (s)	-	C8	139.85 (d)	$^1J(PC) = 15.3$
	109.80 (s)	-		139.95 (d)	$^1J(PC) = 15.3$
C3	71.32 (d)	$^3J(PC) = 9.2$		140.17 (d)	$^1J(PC) = 16.3$
	71.57 (d)	$^3J(PC) = 8.1$		140.26 (d)	$^1J(PC) = 15.3$
C4	75.42 (d)	$^2J(PC) = 15.3$	C9	133.94 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
	76.03 (d)	$^2J(PC) = 18.3$		133.99 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
C5^{a)}	31.1-31.8	-		134.04 (d)	$^2J(PC) = 19.3$
				134.07 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
C6^{b)}	34.31 (m)	N = 23.4	C10	129.94 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	34.95 (m)	N = 22.4	C11	130.41 (s)	-
				130.46 (s)	-

a) teilweise überdeckt von Aceton- d_6 -Signal

b) $N = |J(AX) + J(BX)|$; A, B = ^{31}P , X = ^{13}C

Tabelle 43: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]
CH_3	1.22 (s)
	1.25 (s)
	1.30 (s)
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	1.38-1.53 (m)
$\text{CH}_2\text{-P-CH}_2$	1.81-2.17 (m)
$\text{O-CH}_2 / \text{O-CH}$	3.34-4.20 (m)
$H_{\text{aromat.}}$	7.33-7.59 (m)



5c (Diastereomerengemisch)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -25.0, -27.1$ ppm

$-24.4 / -26.6$ ppm ($^3J(\text{PP}) = 24.1$ Hz) (Benzol- d_6)

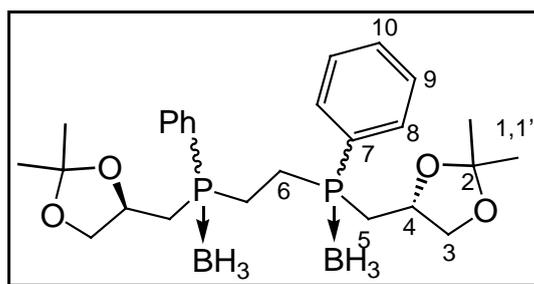
Tabelle 44: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	25.99 (s)	-	C6^{a)}	24.8-25.2 (m)	-
	26.04 (s)	-			
	27.23 (s)	-	C7	138.31 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$
	27.27 (s)	-		138.87 (d)	$^1J(\text{PC}) = 10.7$
C2	108.89 (s)	-	C8	132.92 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.8$
	108.92 (s)	-		132.96 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.8$
	108.96 (s)	-			
C3	70.23 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$	C9	128.68 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	70.24 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$		128.69 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	70.62 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$			
C4	74.14 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$	C10	129.14 (s)	-
	74.17 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$		129.18 (s)	-
	74.85 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$		129.20 (s)	-
		129.24 (s)		-	
C5	32.96 (d)	$^1J(\text{PC}) = 16.3$			
	33.71 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$			

^{a)} stark überlagerte Signale

Tabelle 45: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]
CH_3	1.22 (s)
	1.23 (s)
	1.26 (s)
	1.28 (s)
	1.35 (s)
	1.36 (s)
	1.38 (s)
1.39 (s)	
$\text{CH}_2\text{-P-CH}_2$	1.50-2.08 (m)
$\text{O-CH}_2 / \text{O-CH}$	3.20-4.20 (m)
$H_{\text{aromat.}}$	7.00-7.44 (m)

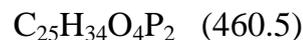
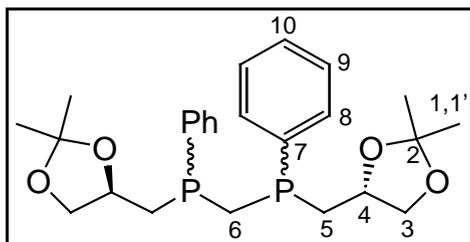


5c•BH₃ (Diastereomerengemisch)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 18.4$ ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 46: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	25.48 (s)	-	C6	19.74 (d)	¹ J(PC) = 35.6
	25.50 (s)	-		19.57 (d)	¹ J(PC) = 37.6
	25.57 (s)	-		C7	n.b.
	26.90 (s)	-			
	27.03 (s)	-			
	27.21 (s)	-			
C2	109.27 (s)	-	C8	132.16 (d)	² J(PC) = 8.6
	109.31 (s)	-		132.39 (d)	² J(PC) = 9.5
	109.42 (s)	-		132.91 (d)	² J(PC) = 8.6
				133.10 (d)	² J(PC) = 9.5
C3	70.0-70.5	-	C9	128.91 (d)	³ J(PC) = 8.6
C4	71.6-71.8	-		128.96 (d)	³ J(PC) = 9.5
				129.15 (d)	³ J(PC) = 9.5
C5	31.56 (d)	¹ J(PC) = 34.6	C10	131.50 (s)	-
	31.90 (d)	¹ J(PC) = 34.6		131.59 (s)	-
	31.72 (d)	¹ J(PC) = 34.6		131.64 (s)	-
				131.77 (s)	-



5d (Diastereomerengemisch)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -34.5, -34.9$ ppm

$-34.1 / -35.8$ ppm ($^2J(\text{PP}) = 102.4$ Hz) (Benzol- d_6)

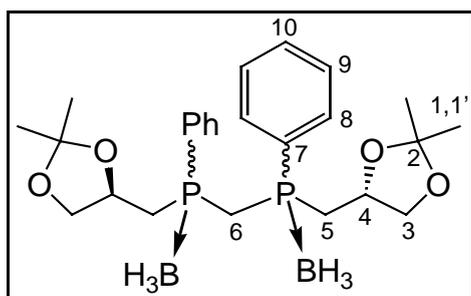
Tabelle 47: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	26.01 (s)	-	C5	35.01 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.8$
	26.04 (s)	-		35.09 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.8$
	26.05 (s)	-		34.35-34.60 ^{b)}	-
	26.07 (s)	-	C6^{a)}	28.56 (m)	N = 46.8
	27.19 (s)	-		29.02 (m)	N = 44.2
	27.24 (s)	-	C7	138.93 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$
	27.26 (s)	-		138.96 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
	27.27 (s)	-		139.01 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.7$
C2	108.85 (s)	-	C8^{b)}	132.75-133.12	
	108.92 (s)	-		C9	128.58(d)
	108.93 (s)	-	128.61 (d)		$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	108.96 (s)	-	128.65 (d)		$^3J(\text{PC}) = 7.6$
C3	70.31 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$	C10	129.18 (s)	-
	70.41 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$		129.32 (s)	-
	70.44 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$			
	70.56 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$			
C4^{b)}	74.15-74.95	-			

^{a)} $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$; A, B = ^{31}P , X = ^{13}C ; ^{b)} stark überlagerte Signale

Tabelle 48: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

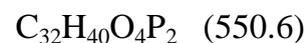
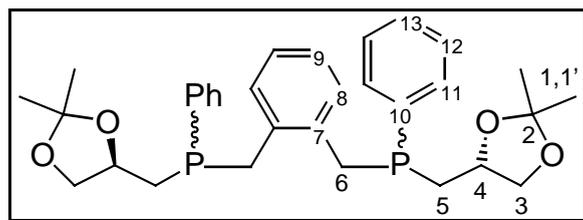
	δ [ppm]
CH_3	1.22 (s)
	1.23 (s)
	1.28 (s)
	1.35 (s)
	1.37 (s)
	1.39 (s)
$\text{CH}_2\text{-P-CH}_2$	1.77-2.28 (m)
O-CH_2	3.29-3.90 (m)
O-CH	3.95-4.24 (m)
H_{aromat}	7.05-7.48 (m)



5d•BH₃ (Diastereomerengemisch)

Tabelle 49: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	25.53 (s)	-	C5	31.0-32.2 (m)	
	25.66 (s)	-	C6	21.3-24.5 (m)	
	25.83 (s)	-	C7	n.b.	
	26.86 (s)	-	C8	132.25 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$
	26.94 (s)	-		132.37 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$
	27.06 (s)	-		132.45 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$
	27.20 (s)	-		132.88 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.5$
C2	109.22 (s)	-	C9	128.46 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.5$
	109.31 (s)	-		128.73 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.5$
	109.39 (s)	-		128.83 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.5$
	109.44 (s)	-			
C3	70.2-70.6 (m)		C10	131.36 (d)	$^4J(\text{PC}) = 1.4$
C4	71.7-72.0 (m)			131.63 (d)	$^4J(\text{PC}) = 2.4$
				131.77 (d)	$^4J(\text{PC}) = 1.9$
				132.04 (d)	$^4J(\text{PC}) = 2.4$



5e (Diastereomerengemisch)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -26.4, -28.4^*$ ppm

$-26.8 / -28.5$ ppm ($^5J(\text{PP}) = 4.4$ Hz) (Benzol- d_6)

Tabelle 50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	25.96 (s)	-	C8^{a)}	130.93 (dd)*	$^3J(\text{PC}) = 9.4$
	26.01 (s)*	-		$^4J(\text{PC}) = 4.3$	
	26.04 (s)	-		130.7-131.0	
	27.18 (s)	-	C9	126.19 (s)	-
	27.20 (s)*	-		126.25 (s)	-
	27.28 (s)	-		126.27 (s)	-
	27.32 (s)	-		126.34 (s)*	-
C2	108.93 (s)	-	C10	138.0-139.0	-
	108.95 (s)	-		138.17 (dd)*	$^1J(\text{PC}) = 19.3$
	108.97 (s)	-		$^{\text{lr}}J(\text{PC}) = 2.0$	
	108.98 (s)*	-			
C3	70.34 (d)*	$^3J(\text{PC}) = 9.2$	C11	132.30 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.4$
	70.36 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$		132.98 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.8$
	70.55 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.6$		133.02 (d)*	$^2J(\text{PC}) = 21.4$
				133.04 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.9$
C4	74.21 (d)*	$^2J(\text{PC}) = 17.8$	C12	128.49 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$
	74.25 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.8$		128.52 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.6$
	74.88 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.9$		128.58 (d)*	$^2J(\text{PC}) = 7.1$
	74.93 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.4$		128.61 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$

Tabelle 50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6) (Fortsetzung)

C5	32.19 (d)*	$^1J(\text{PC}) = 15.8$	C7^a	136.1-136.7	-
	32.35 (d)	$^1J(\text{PC}) = 17.8$		136.35 (dd)*	$^2J(\text{PC}) = 4.1$
	33.43 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$			$^3J(\text{PC}) = 4.1$
	33.49 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.8$			
C6^a	34.5-35.5	-	C13	129.27 (s)	-
	34.97 (dd)*	$^1J(\text{PC}) = 17.8$		129.31 (s)*	-
		$^4J(\text{PC}) = 7.6$		129.39 (s)	-
				129.42 (s)	-

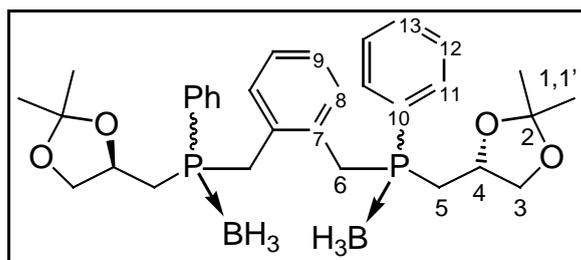
* s. Tab. 40

a) Auswertung nach 1. Ordnung

Tabelle 51: Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]
CH₃	1.26 (s)
	1.29 (s)
	1.30 (s)*
	1.36 (s)
	1.41 (s)
	1.44 (s)
	1.45 (s)*
1.49 (s)	
H_{aromat.}	6.82-7.54 (m)

* s. Tab. 40



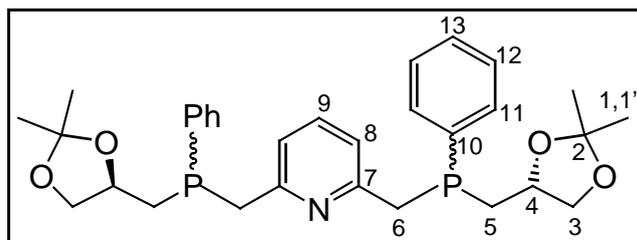
5e•BH₃ (Diastereomerengemisch)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: δP = 15.6, 16.5 ppm (Benzol-d₆)

Tabelle 52: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	25.44 (s)	-	C6	31.20 (d)	¹ J(PC) = 28.5
	25.48 (s)*	-		32.26 (d)*	¹ J(PC) = 42.7
	25.52 (s)	-	C7	n.b.	
	25.79 (s)	-		C8	131.4-131.8
	26.95 (s)	-	C9		126.60 (s)
	27.05 (s)*	-		126.85 (s)*	-
	27.32 (s)	-		126.88 (s)	-
	27.38 (s)	-	C10	n.b.	
C2	109.20 (s)	-		C11	132.74 (d)
	109.24 (s)*	-	132.93 (d)		² J(PC) = 8.1
	109.54 (s)	-	133.08 (d)*		² J(PC) = 9.2
	109.57 (s)	-	C12		128.53 (d)
C3	70.37 (d)	³ J(PC) = 8.1		128.61 (d)*	³ J(PC) = 10.2
	70.56 (d)	³ J(PC) = 7.1		128.64 (d)	³ J(PC) = 9.2
	70.62 (d)*	³ J(PC) = 7.1	128.66 (d)	³ J(PC) = 9.2	
C4	71.90 (d)*	² J(PC) = 1.0	C13	131.45 (d)*	⁴ J(PC) = 2.5
	71.98 (d)	² J(PC) = 1.5		131.50 (d)	⁴ J(PC) = 2.0
	72.10 (d)	² J(PC) = 2.5		131.60 (d)	⁴ J(PC) = 1.5
C5	29.58 (d)	¹ J(PC) = 33.6		131.55 (d)	⁴ J(PC) = 2.5
	30.55 (d)*	¹ J(PC) = 33.6			

* s. Tab. 40


 $C_{31}H_{39}NO_4P_2$ (551.6)

5f (Diastereomerengemisch)

 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = -23.4, -23.9^*, -24.7$ ppm (Benzol- d_6)

 Tabelle 53: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

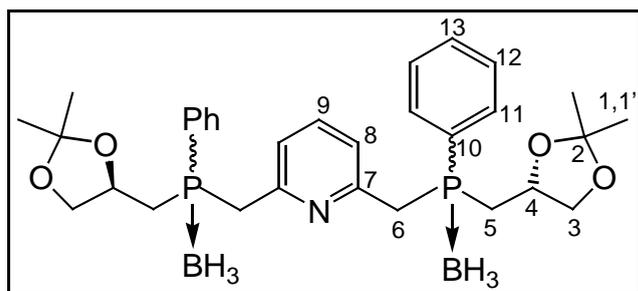
	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	25.75 (s)	-	C8^{a)}	120.0-120.8	-
	26.06 (s)	-		120.55 (dd)*	$^3J(PC) = 5.1$
	26.14 (s)*	-			$^5J(PC) = 2.0$
	27.17 (s)	-			
	27.30 (s)*	-			
C2	108.86 (s)*	-	C9	135.82 (s)	-
	108.93 (s)	-		135.91 (s)*	-
	108.96 (s)	-		135.98 (s)	-
C3	70.2-71.4	-	C10	137.5-139.5	-
	70.50 (d)*	$^3J(PC) = 8.1$		138.96 (d)*	$^1J(PC) = 17.3$
C4	74.75 (d)*	$^2J(PC) = 20.4$	C11	132.99 (d)	$^2J(PC) = 21.4$
	74.42 (d)	$^2J(PC) = 17.3$		133.03 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
C5	32.41 (d)	$^1J(PC) = 17.3$		133.10 (d)*	$^2J(PC) = 20.3$
	32.35 (d)	$^1J(PC) = 17.3$		133.13 (d)	$^2J(PC) = 20.3$
	33.12 (d)*	$^1J(PC) = 16.3$			
C6	38.93 (d)*	$^1J(PC) = 17.3$	C12	128.46 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
	38.5-39.5	-		128.49 (d)	$^3J(PC) = 7.1$
				128.51 (d)*	$^3J(PC) = 7.1$
			128.53 (d)	$^3J(PC) = 7.1$	
C7			C13	129.05 (s)	-
	158.16 (d)	$^2J(PC) = 5.1$		129.11 (s)	-
				129.16 (s)*	-
				129.28 (s)	-

 * s. Tab. 40; ^{a)} Auswertung nach 1. Ordnung

Tabelle 54: Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)^{*}

	δ [ppm]	nJ [Hz]
<i>CH₃</i>	1.36 (s)	
	1.47 (s)	
<i>C8H</i>	6.52 (d)	$^3J(\text{HH}) = 7.6$
<i>C9H</i>	6.88 (t)	$^3J(\text{HH}) = 7.6$

^{*} s. Tab. 40


 $C_{31}H_{45}B_2NO_4P_2$ (579.2)

5f·BH₃ (Diastereomerengemisch)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: $\delta_P = 15.5$ ppm (Benzol-d₆)

 Tabelle 55: ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Daten (Benzol-d₆)

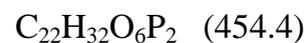
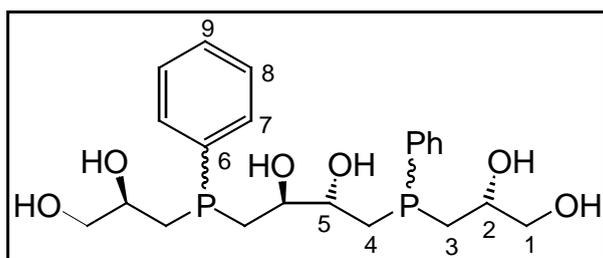
	δ [ppm]	ⁿ J [Hz]		δ [ppm]	ⁿ J [Hz]
C1	25.54 (s)	-	C6	36.52 (d)	¹ J(PC) = 30.5
	25.72 (s)	-		36.58 (d)*	¹ J(PC) = 30.0
	25.78 (s)*	-		36.83 (d)	¹ J(PC) = 31.5
	27.07 (s)	-	C7	153.67 (m) ^{b)}	N = 7.2
	27.09 (s)	-		153.72 (dd) ^{*a)}	² J(PC) = 6.6
	27.21 (s)	-			⁴ J(PC) = 2.0
27.23 (s)*	-	C8 ^{a)}	122.82 (dd)*	³ J(PC) = 3.8	
			122.7-123.2	⁵ J(PC) = 2.3	
C2	109.03 (s)	-	C9	136.3-136.5	⁴ J(PC) = 1.8
	109.10 (s)*	-		136.33 (t)*	
	109.15 (s)	-			
C3	70.27 (d)*	³ J(PC) = 6.1	C10	129.08 (d)*	¹ J(PC) = 51.4
	70.29 (d)	³ J(PC) = 7.1			
	70.45 (d)	³ J(PC) = 6.1			
C4	72.05 (d)	² J(PC) = 1.5	C11	132.63 (d)	² J(PC) = 8.6
	72.20 (d)	² J(PC) = 3.6		132.70 (d)*	² J(PC) = 9.2
	72.25 (d)*	² J(PC) = 4.1		132.92 (d)	² J(PC) = 9.2
		132.98 (d)		² J(PC) = 9.2	
C5	30.25 (d)	¹ J(PC) = 33.1	C12	128.72 (d)*	³ J(PC) = 9.7
	30.33 (d)	¹ J(PC) = 33.1			
	30.38 (d)*	¹ J(PC) = 33.1	C13	131.47 (d)*	⁴ J(PC) = 2.5
	30.51 (d)	¹ J(PC) = 33.6			

 * s. Tab.40; ^{a)} Auswertung nach 1. Ordnung; ^{b)} $N = |J(AX) + J(BX)|$ A, B = ³¹P, X = ¹³C

Tabelle 56: Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)^{*}

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH_3	1.36 (s)	-
	1.46 (s)	-
C8H	6.56 (d)	$^3J(\text{HH}) = 7.6$
C9H	6.80 (t)	$^3J(\text{HH}) = 7.6$

^{*}s. Tab. 40



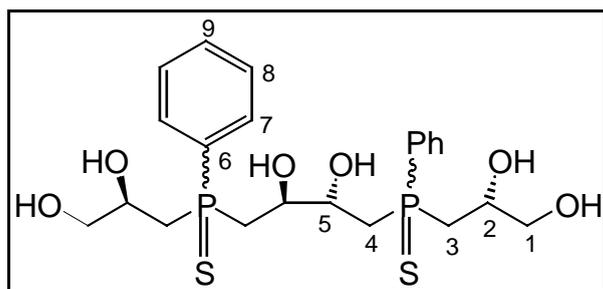
5h

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -33.5, -37.5, -33.8 / -37.2$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	67.57 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$	C6	139.80 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$
	68.19 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.6$		139.85 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$
	68.20 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.6$		140.08 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.7$
		140.11 (d)		$^1J(\text{PC}) = 13.7$	
C2	71.29 (d)	$^2J(\text{PC}) = 14.2$	C7	133.67 (d)	$^2J(\text{PC}) = 25.4$
	71.31 (d)	$^2J(\text{PC}) = 13.7$		133.71 (d)	$^2J(\text{PC}) = 23.4$
	71.81 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.8$		133.86 (d)	$^2J(\text{PC}) = 24.9$
C3	35.35 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.7$		133.91 (d)	$^2J(\text{PC}) = 23.4$
	35.39 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.7$			
C4	34.21 (d)	$^1J(\text{PC}) = 15.3$	C8	129.50 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	34.36 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$		129.51 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.6$
	34.46 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$		129.53 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	34.65 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.7$			
C5^{a)}	72.31 (m)	N = 22.3	C9	129.77 (s)	-
	73.02 (m)	N = 23.4		129.98 (s)	-
	73.57 (m)	N = 20.3		130.03 (s)	-
	74.09 (m)	N = 22.3		130.12 (s)	-

^{a)} $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$ A, B = ^{31}P , X = ^{13}C



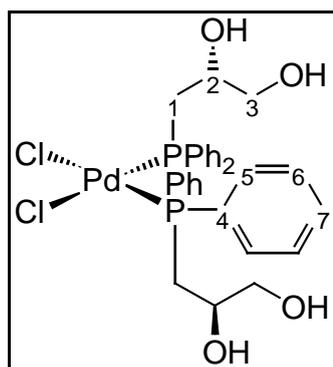
5h(S)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 44.83 / 43.41, 44.77, 43.36$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 58: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	67.51 (d)	$^3J(\text{PC}) = 14.2$	C6	133.50 (d)	$^1J(\text{PC}) = 68.2$
	67.73 (d)	$^3J(\text{PC}) = 12.7$		133.64 (d)	$^1J(\text{PC}) = 59.5$
C2	68.98 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.6$	C7	132.03 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$
	69.01 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$		132.07 (d)	$^2J(\text{PC}) = 9.7$
C3 / C4	37.57 (d)	$^1J(\text{PC}) = 53.9$		132.33 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$
	38.22 (d)	$^1J(\text{PC}) = 53.9$		132.37 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$
	38.26 (d)	$^1J(\text{PC}) = 53.9$	C8	129.40 (d)	$^3J(\text{PC}) = 12.2$
	38.38 (d)	$^1J(\text{PC}) = 55.4$		129.43 (d)	$^3J(\text{PC}) = 12.7$
C5^a	70.91 (m)	N = 16.2	C9	129.73 (d)	$^3J(\text{PC}) = 11.7$
	71.19 (m)	N = 15.3		129.75 (d)	$^3J(\text{PC}) = 11.7$
				132.51 (d)	$^4J(\text{PC}) = 3.1$
				132.82 (d)	$^4J(\text{PC}) = 3.1$

^a) $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$ A, B = ^{31}P , X = ^{13}C



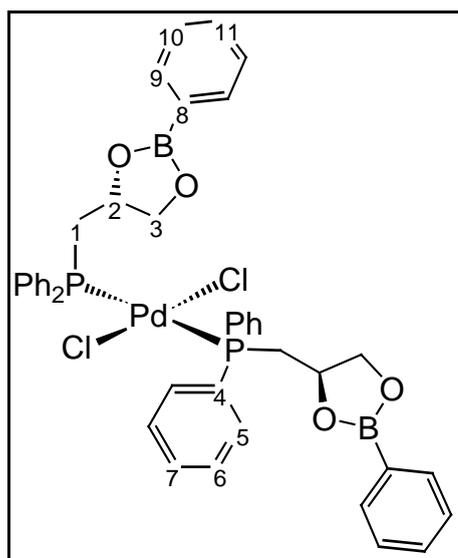
6

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 43.0$ ppm (Methanol- d_4)

Tabelle 59: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	$\text{N} = J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}		δ [ppm]	$\text{N} = J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}
C1	38.31	35.5	C5	133.73	10.5
				135.86	11.4
C2	72.84	-	C6	129.87	12.4
				130.19	11.4
C3	66.37	14.9	C7	132.66	2.9
C4	127.75	58.0			

^{a)} A, B = ^{31}P , X = ^{13}C



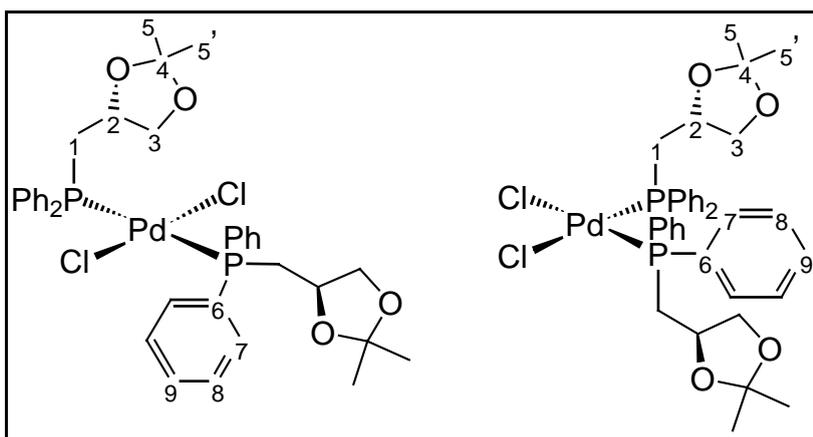
7

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 13.6$ ppm (Chloroform- d_1)

Tabelle 60: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Chloroform- d_1)

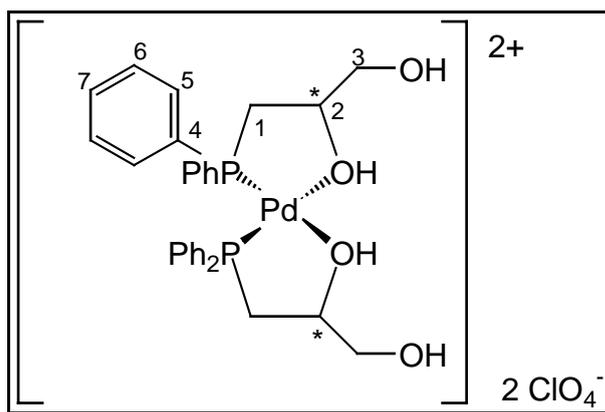
	δ [ppm]	$N = J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}		δ [ppm]	$N = J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}
C1	32.9	28.5	C7	130.69 130.75	- -
C2	74.01 (br)	-	C8	n.b.	
C3	72.37 (br)	-	C9	134.89	-
C4	129.10 129.91	47.8 47.3	C10	127.68	-
C5	133.55 134.39	12.4 13.2	C11	131.42	-
C6	128.22 128.44	11.4 10.5			

^{a)} A, B = ^{31}P , X = ^{13}C


 $C_{36}H_{42}Cl_2O_4P_2Pd$ (778.0)
trans 8**cis 8**
 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = 13.6$ ppm (*trans*), 28.1 ppm (*cis*) (Benzol- d_6)
Tabelle 61: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	N = $ J(AX) + J(BX) ^a$		δ [ppm]	N = $ J(AX) + J(BX) ^a$
C1	30.77 (<i>trans</i>)	28.5	C6	130.28 (<i>trans</i>)	46.8
	32.76 (<i>cis</i>)	33.6		130.78 (<i>trans</i>)	46.8
C2	73.01 ^{b)}	-	C7	133.75 (<i>cis</i>)	10.5
	72.24 ^{b)}	-		134.15 (<i>trans</i>)	12.4
C3	70.23 ^{b)}	-		134.19 (<i>cis</i>)	9.5
	70.34 ^{b)}	-		134.49 (<i>trans</i>)	12.4
C4	108.90 ^{b)}	-	C7	128.18 (<i>trans</i>)	10.5
	109.32 ^{b)}	-		128.33 ^{b)}	11.4
				128.49 ^{b)}	9.5
				128.65 (<i>cis</i>)	11.4
C5	25.56 ^{b)}	-	C8	130.49 ^{b)}	
	25.81 ^{b)}	-		130.61 ^{b)}	
	26.82 ^{b)}	-		131.52 ^{b)}	
	26.95 ^{b)}	-		131.55 ^{b)}	

^{a)} A, B = ^{31}P , X = ^{13}C ^{b)} Zuordnung zum *cis*- oder *trans*-Isomer unsicher



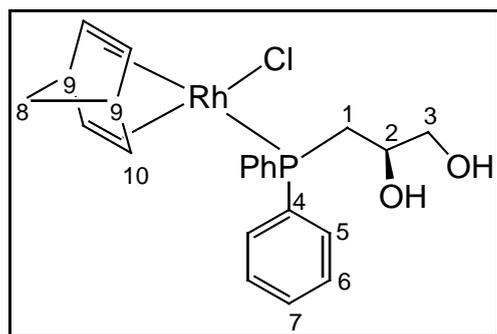
9

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 51.5$ ppm (Aceton- d_6)

Tabelle 62: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]	$N =$ $ J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}		δ [ppm]	$N =$ $ J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $ ^{a)}
C1	37.05	32.4	C5	134.61	11.7
C2	76.72	-		136.49	13.7
C3	65.27	15.0	C6	130.86	12.2
C4	123.10	60.5	C7	131.30	12.2
	125.29	60.5		135.07	2.5
				135.34	2.5

^{a)} A, B = ^{31}P , X = ^{13}C

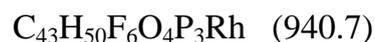
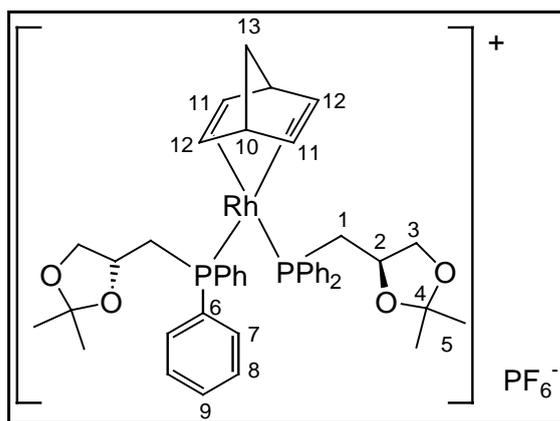


10

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 23.5$ ppm ($^1J(\text{RhP}) = 168.7$ Hz) (Chloroform- d_1)

Tabelle 63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Chloroform- d_1)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	33.30 (d)	$^1J(\text{PC}) = 23.4$	C6	128.31 (d) 128.47 (d)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$ $^3J(\text{PC}) = 9.2$
C2	67.77 (s)	-	C7	129.90 (d) 130.43 (d)	$^4J(\text{PC}) = 2.0$ $^4J(\text{PC}) = 2.0$
C3	67.18 (d)	$^3J(\text{PC}) = 12.2$	C8	63.81 (d)	$^3J(\text{RhC}) = 3.1$
C4	131.19 (d) 132.20 (d)	$^1J(\text{PC}) = 41.7$ $^1J(\text{PC}) = 42.7$	C9	52.55 (s)	-
C5	132.51 (d) 133.66 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$ $^2J(\text{PC}) = 11.2$	C10	n.b.	



11

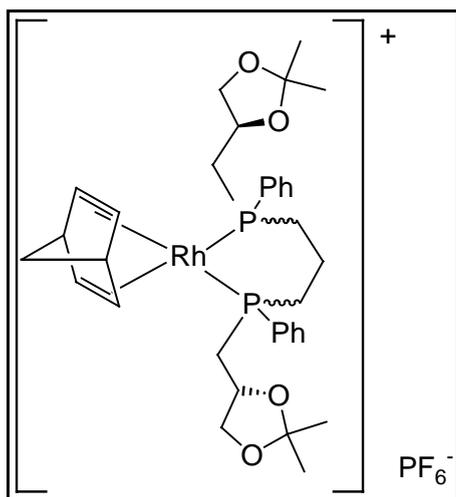
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 19.5 \text{ ppm (br)}, 143.0 \text{ ppm (Aceton-d}_6)$

Tabelle 64: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]	N = $ J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $		δ [ppm]	N = $ J(\text{AX}) + J(\text{BX}) $
C1	31.60 (d)	24.4	C7	134.39 (d)	10.2
C2	74.71 (s)	-		135.22 (d)	11.2
C3	71.81 (d)	9.2	C8	130.23 (d)	6.1
C5	26.64 (s)	-	C9	132.10 (s)	-
	27.64 (s)	-		132.68 (s)	-
C4	110.91 (s)	-	C10	54.49 (d)	$^nJ(\text{RhC}) = 1.7$
C6	132.19 (d)	42.7	C11 /	82.40 (m)	
	132.63 (d)	44.8	C12	83.89 (m)	
			C13	69.00 (m)	

Tabelle 65: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]		δ [ppm]		δ [ppm]
CH₃	1.33 (s)	O-CH	4.04-4.08 (m)	H_{aromat}	7.37-7-73 (m)
	1.39 (s)				
CH₂ (NBD)	1.59 (s)	C10H (NBD)	4.40-4.50 (br)	O-CH₂	3.41-3.45 (m) 3.92-3.96 (m)
P-CH₂	2.05-2.15 (m)	C11H / C12H (NBD)	4.80-5.00 (br)		
	2.43-2.53 (m)		5.00-5.20 (br)		



12 (Diastereomerenmischung)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6), Analyse mit Hilfe von gNMR:

$[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{5b-I})]\text{PF}_6 / [\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{5b-II})]\text{PF}_6$:

$\delta\text{P} = 7.47 \text{ ppm}$, $^1J(\text{PRh}) = 145.85 \text{ Hz}$

$\delta\text{P} = 7.72 \text{ ppm}$, $^1J(\text{PRh}) = 143.00 \text{ Hz}$

$[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{5b-III})]\text{PF}_6$:

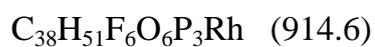
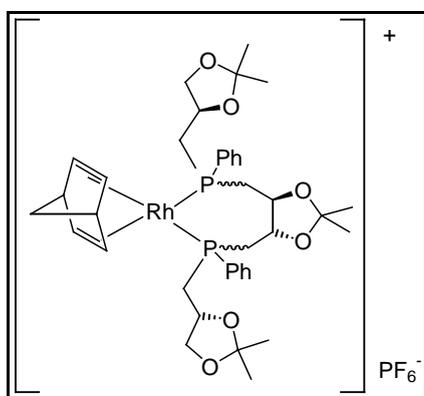
$\delta\text{P}_\text{A} = 5.62 \text{ ppm}$

$\delta\text{P}_\text{B} = 7.37 \text{ ppm}$

$^1J(\text{P}_\text{A}\text{Rh}) = 146.39 \text{ Hz}$

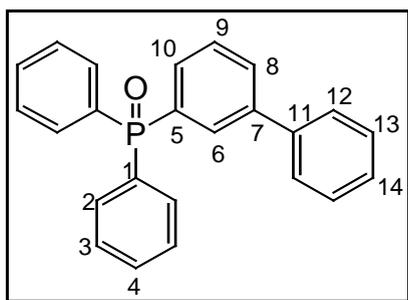
$^1J(\text{P}_\text{B}\text{Rh}) = 145.47 \text{ Hz}$

$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 52.45 \text{ Hz}$



13 (Diastereomerenmischung)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 7.8 \text{ ppm}$ ($^1J(\text{PRh}) = 152.6 \text{ Hz}$) (Aceton- d_6)

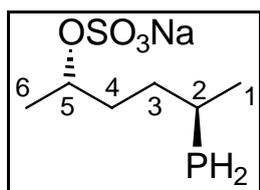

 $C_{24}H_{19}PO$ (354.4)

14

 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: $\delta P = 27.0$ ppm (Benzol- d_6)
Tabelle 66: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	134.19 (d)	$^1J(PC) = 102.7$	C7	142.01 (d)	$^3J(PC) = 12.2$
C2	132.41 (d)	$^2J(PC) = 10.2$	C8 / C9	128.32 (s) ^{a)} 128.97 (s) ^{a)}	- -
C3	128.59 (d)	$^3J(PC) = 11.2$	C11	140.38 (s)	-
C4	131.66 (d)	$^4J(PC) = 3.1$	C12	127.41 (s)	-
C5	134.90 (d)	$^1J(PC) = 102.7$	C13	129.11 (s)	-
C6 / C10	130.50 (d) ^{a)} 131.11 (d) ^{a)}	$^2J(PC) = 3.1$ $^2J(PC) = 10.2$	C14	127.86 (s)	-

^{a)} Zuordnung unsicher



16

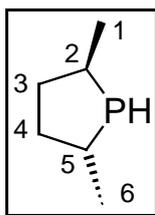
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: R-PH₂: $\delta\text{P} = -110.65$ ppm (D₂O)
 R-PHD: $\delta\text{P} = -111.95$ ppm ($^1J(\text{PD}) = 30.1$ Hz)
 -111.98 ppm ($^1J(\text{PD}) = 30.1$ Hz) (D₂O)
 R-PD₂: $\delta\text{P} = -113.29$ ppm ($^1J(\text{PD}) = 30.1$ Hz) (D₂O)

Tabelle 67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (D₂O)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C2	24.85 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$	C4	37.07 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
	23.72 (d)	$^1J(\text{PC}) = 2.0$	C5	80.27 (s)	-
C3	36.24 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$	C6	22.54 (s)	-

Tabelle 68: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (D₂O)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
C1H₃	1.18 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 13.2$ $^3J(\text{HH}) = 6.9$
C6H₃	1.32 (d)	$^3J(\text{HH}) = 6.4$
CH₂-CH₂	1.41-1.77 (m)	
P-CH	1.86-1.96 (m)	
NaO₃SO-CH	4.46 (m)	



17

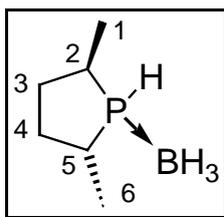
^{31}P -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -27.7$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 181.1$ Hz (Benzol- d_6)

Tabelle 69: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	19.43 (s)	-	C3 / C4	38.70 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$
				40.75 (d)	$^2J(\text{PC}) = 6.1$
C2 / C5	29.31 (d)	$^1J(\text{PC}) = 6.6$	C6	21.65 (d)	$^2J(\text{PC}) = 31.0$
	32.46 (d)	$^1J(\text{PC}) = 8.6$			

Tabelle 70: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
C1H₃	1.11 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 11.4$ $^3J(\text{HH}) = 6.3$
C6H₃	1.10 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 17.6$ $^3J(\text{HH}) = 7.6$
CH₂-CH₂	1.02-1.22 (m)	
	1.82-2.05 (m)	
CH	1.82-1.92 (m)	
	2.45-2.55 (m)	
PH	2.75 (ddd)	$^1J(\text{PH}) = 181.8$ $^3J(\text{HH}) = 11.2$ $^3J(\text{HH}) = 8.9$



18

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 24.0$ ppm, $^1J(\text{PB}) = 44.3$ Hz (Benzol- d_6)

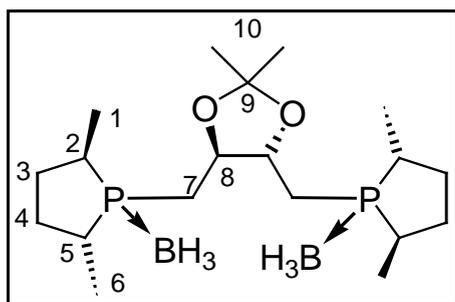
^{31}P -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 24.0$ ppm, $^1J(\text{PH}) = 349.3$ Hz (Benzol- d_6)

Tabelle 71: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C6	16.04 (d)	$^2J(\text{PC}) = 5.1$
	17.52 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$
C2 / C5	28.15 (d)	$^1J(\text{PC}) = 34.6$
	33.77 (d)	$^1J(\text{PC}) = 36.6$
C3 / C4	36.79 (s)	-
	37.04 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$

Tabelle 72: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH₃	1.16(dd)	$^3J(\text{PH}) = 17.0$
	1.27 (dd)	$^3J(\text{HH}) = 7.4$
BH₃	0.49 (m)	$^1J(\text{BH}) = 98$
CH	1.32-1.48 (m)	
CH₂-CH₂	2.11-2.29 (m, 3H)	
	2.56-2.71 (m, 1H)	
PH	4.34 (m)	$^1J(\text{PH}) = 349.3$



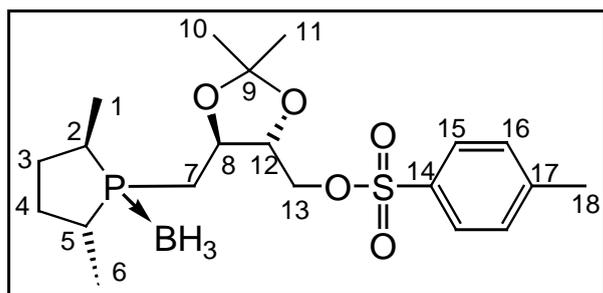
19

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 38.6$ ppm (Aceton- d_6)
Tabelle 73: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C6	14.96 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$	C7	25.44 (d)	$^1J(\text{PC}) = 26.3$
	16.01 (d)	$^2J(\text{PC}) = 5.1$			
C2 / C5	33.39 (d)	$^1J(\text{PC}) = 34.6$	C8	79.11 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$ $^3J(\text{PC}) = 9.2$
	35.76 (d)	$^1J(\text{PC}) = 36.6$			
			C9	110.31 (s)	-
C3 / C4	35.76 (s)	-	C10	28.13 (s)	-
	35.80 (s)	-			

Tabelle 74: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
BH₃	0.45 (m)	$^1J(\text{BH}) = 94$
C1H₃ / C6H₃	1.17 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 16.0$ $^3J(\text{HH}) = 6.9$
	1.23 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 13.0$ $^3J(\text{HH}) = 6.9$
C10H₃	1.36 (s)	-
O-CH	4.06-4.16 (m)	
Zuordnung unsicher	1.25-1.36 (m, 2H)	
	1.40-1.54 (m, 2H)	
	1.90-2.20 (m, 10H)	
	2.30-2.46 (m, 2H)	



20

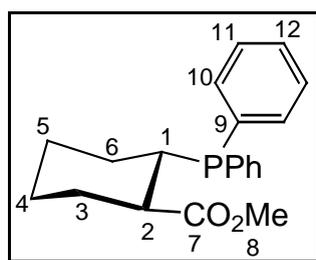
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = 37.9$ ppm (Chloroform- d_1)

Tabelle 75: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Chloroform- d_1)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C6	13.98 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$	C12	78.24 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$
	14.96 (d)	$^2J(\text{PC}) = 5.1$		C13	68.39 (d)
C2 / C5	32.50 (d)	$^1J(\text{PC}) = 34.6$	C10 / C11	26.51 (s)	-
	34.09 (d)	$^1J(\text{PC}) = 35.6$		27.22 (s)	-
C3 / C4	34.37 (d)	$^2J(\text{PC}) = 3.1$	C14	145.15 (s)	-
	34.55 (s)	-			
C7	24.87 (d)	$^1J(\text{PC}) = 25.4$	C15	128.00 (s)	-
C8	74.02 (d)	$^2J(\text{PC}) = 2.0$	C16	129.97 (s)	-
C9	109.97 (s)	-	C17	132.58 (s)	-
			C18	21.63 (s)	-

Tabelle 76: Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Chloroform- d_1)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]
C1H₃ / C6H₃	1.18 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 13.0$ $^3J(\text{HH}) = 6.9$	H_{aromat.}	7.74-7.80 (m)
	1.22 (dd)	$^3J(\text{PH}) = 16.3$ $^3J(\text{HH}) = 6.6$		7.31-7.36 (m)
			BH₃	0.0-0.9 (m)
C10H₃ / C11H₃	1.29 (s)	-	C18H₃	2.43 (s)
	1.39 (s)	-		



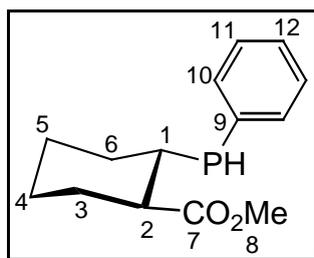
21

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -1.6$ ppm (Chloroform- d_1)

Tabelle 77: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Chloroform- d_1)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	35.53 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$	C8	51.30 (s)	-
C2	46.10 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$	C9	135.08 (d) 135.88 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$ $^1J(\text{PC}) = 11.2$
C3 / C5^{a)}	25.37 (d) 27.04 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$ $^3J(\text{PC}) = 5.1$	C10	132.75 (d) 134.65 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$ $^2J(\text{PC}) = 21.4$
C4	24.71 (s)	-	C11	128.15 (d) 128.25 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$ $^3J(\text{PC}) = 6.1$
C6	29.87 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$	C12	128.22 (s) 129.10 (s)	- -
C7	175.55 (d)	$^3J(\text{PC}) = 3.0$			

^{a)} Zuordnung unsicher



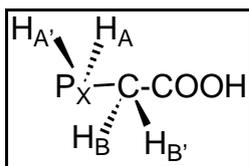
22

^{31}P -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -30.0$ ppm ($^1J(\text{PH}) = 208.5$ Hz)
 -38.0 ppm ($^1J(\text{PH}) = 210.2$ Hz) (Benzol- d_6)

Tabelle 78: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]	
C1	35.85 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$	C8	51.07 (s)	-	
	36.08 (d)	$^1J(\text{PC}) = 14.2$		51.09 (s)	-	
C2	47.62 (d)	$^2J(\text{PC}) = 12.2$	C9	133.62 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	
	48.40 (d)	$^2J(\text{PC}) = 12.2$		134.09 (d)	$^1J(\text{PC}) = 13.2$	
C3 / C5^{a)}	26.15 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C10	135.01 (d)	$^2J(\text{PC}) = 15.3$	
	26.69 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$			135.84 (d)	$^2J(\text{PC}) = 16.3$
	31.13 (d)	$^3J(\text{PC}) = 8.1$		C11		128.45 (d)
	31.72 (d)	$^3J(\text{PC}) = 3.1$			128.53 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$
C4	25.03 (s)	-	C12	128.53 (s)	-	
	25.18 (s)	-		128.79 (s)	-	
C6	30.73 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$				
	30.82 (d)	$^2J(\text{PC}) = 13.2$				
C7	175.16 (s)	-				
	175.23 (s)	-				

^{a)} Zuordnung unsicher



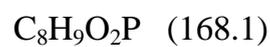
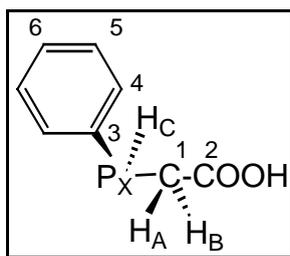
23

Tabelle 79: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH₂	19.54 (d)	$^1J(\text{PC}) = 18.3$
CO₂H	180.62 (s)	-

Tabelle 80: ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

δ [ppm]		H_A	H_{A'}	H_B	H_{B'}
2.84	H_A				
	H_{A'}	-13.22			
2.04	H_B	4.35	11.28		
	H_{B'}	11.28	4.35	-12.03	
-143.55	P_X	195.5		5.4	



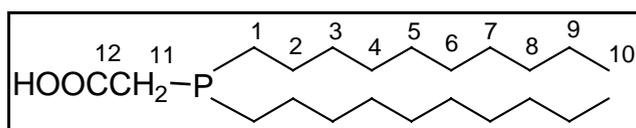
24

Tabelle 81: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	29.58 (d)	$^1J(\text{PC}) = 23.4$	C4	134.10 (d)	$^2J(\text{PC}) = 17.3$
C2	178.02 (s)	-	C5	128.77 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$
C3	133.45 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$	C6	129.04 (s)	-

Tabelle 82: ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

δ [ppm]		H_A	H_B	H_C
2.54	H_A			
2.62	H_B	-13.6		
4.47	H_C	5.72	8.72	
-56.20	P_X	4.19	2.68	211.8



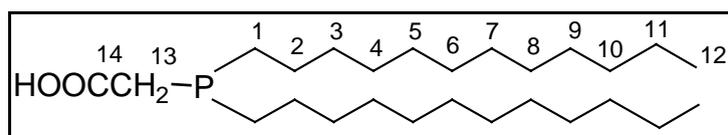
25

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -28.4$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 83: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C2 / C3 ^{a)}	26.26 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 15.3$	C10	14.32 (s)	-
	27.46 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 15.3$			
	31.67 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 12.2$			
C4	32.32 (s)	-	C11	31.71 (d)	$^1J(\text{PC}) = 29.5$
C5 / C6 / C7 / C8 ^{a)}	29.77 (s)	-	C12	177.33 (s)	-
	29.79 (s)	-			
	29.98 (s)	-			
	30.05 (s)	-			
C9	23.08 (s)	-			

^{a)} Zuordnung unsicher



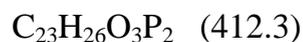
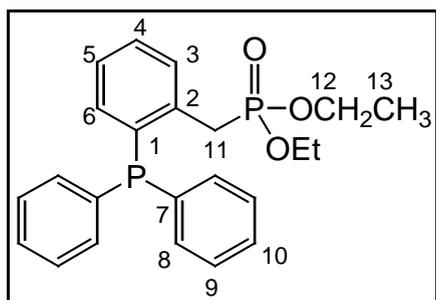
26

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta\text{P} = -28.3$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 84: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1 / C2 / C3 ^{a)}	26.27 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 14.2$	C12	14.33 (s)	-
	27.42 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 15.3$			
	31.68 (d)	$^nJ(\text{PC}) = 11.2$			
C4	32.34 (s)	-	C13	31.69 (d)	$^1J(\text{PC}) = 28.5$
C5 / C6 / C7 / C8 / C9 / C10 ^{a)}	29.81 (s)	-	C14	177.38 (s)	-
	30.02 (s)	-			
	30.12 (s)	-			
	30.13 (s)	-			
	30.15 (s)	-			
C11	23.10 (s)	-			

^{a)} Zuordnung unsicher



28

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: P^{III} : $\delta\text{P} = -14.6$ ppm (d) (Benzol- d_6)

P^{V} : $\delta\text{P} = 27.1$ ppm (d) (Benzol- d_6)

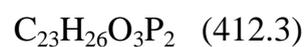
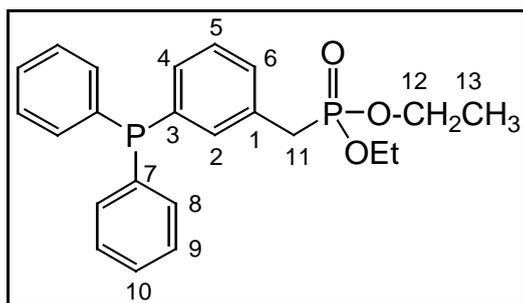
$^4J(\text{PP}) = 1.7$ Hz

Tabelle 85: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	137.08 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 12.7$ $^3J(\text{PC}) = 8.7$	C8	134.03 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
			C9	128.78 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.6$
C2	138.3 (dd)	$^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{C}) = 27.5$ $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{C}) = 8.1$	C11	32.22 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 137.3$ $^3J(\text{PC}) = 25.9$
C3	129.33 (d)	$^3J(\text{PC}) = 2.5$	C10	128.77 (s)	-
C4	134.96 (s)	-	C12	61.74 (d)	$^2J(\text{PC}) = 6.6$
C5	127.38 (d)	$^3J(\text{PC}) = 3.1$	C13	16.44 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.6$
C6	131.16 (t)	$^2J(\text{PC}) = 4.6$ $^4J(\text{PC}) = 4.6$	C7	137.57 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$

Tabelle 86: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH_3	0.96 (t)	$^3J(\text{HH}) = 6.87$
O-CH_2	3.87 (m)	
P-CH_2	3.70 (d)	$^2J(\text{PH}) = 21.9$
$H_{\text{aromat.}}$	6.89-7.76 (m)	



29

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: P^{III} : $\delta\text{P} = -3.9$ ppm (Benzol- d_6)

P^{V} : $\delta\text{P} = 26.8$ ppm (Benzol- d_6)

Tabelle 87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

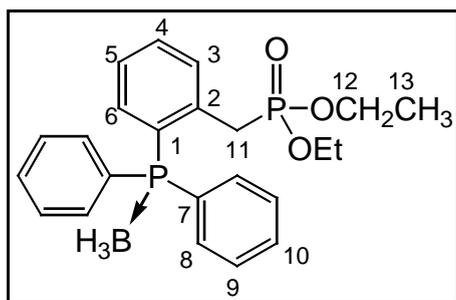
	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	133.17 (t)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$ $^3J(\text{PC}) = 7.1$	C8	134.16 (d)	$^2J(\text{PC}) = 20.4$
C2	135.66 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 21.9$ $^3J(\text{PC}) = 6.6$	C9	128.77 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
C3	138.08 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 11.7$ $^4J(\text{PC}) = 3.6$	C10	128.85 (s)	-
C4	132.36 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 18.8$ $^5J(\text{PC}) = 3.6$	C11	34.06 (d)	$^1J(\text{PC}) = 137.3$
C5	n. b.		C12	61.67 (d)	$^2J(\text{PC}) = 6.1$
C6	130.72 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$	C13	16.44 (d)	$^3J(\text{PC}) = 6.1$
C7	137.98 (d)	$^1J(\text{PC}) = 12.2$			

Tabelle 88: Ergebnisse der iterativen Analyse des ABM_3X -Spinsystems (A, B, M = 1H ; X = ^{31}P) der Phosphonsäurediethylestergruppe

δ [ppm]		H_A	H_B	H_M
3.77	H_A			
3.80	H_B	-10.28		
0.93	H_M	7.15	7.15	
26.77	P_X	8.89	8.12	0

Tabelle 89: 1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
$P-CH_2$	2.83 (d)	$^2J(PH) = 21.4$
$H_{aromat.}$	7.02-7.47 (m)	



30

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: P^{III} : $\delta\text{P} = 21.3$ ppm (d) (Benzol- d_6)

P^{V} : $\delta\text{P} = 26.5$ ppm (d) (Benzol- d_6)

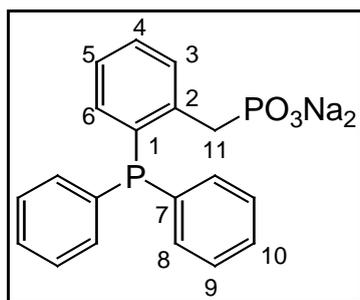
$^4J(\text{PP}) = 1.5$ Hz

Tabelle 90: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	128.79 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 53.9$ $^3J(\text{PC}) = 11.2$	C8	133.52 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$
			C9	129.23 (d)	$^3J(\text{PC}) = 10.2$
C2	137.75 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 10.7$ $^2J(\text{PC}) = 6.6$	C11	32.10 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 138.3$ $^3J(\text{PC}) = 6.1$
C3	128.81 (d)	$^3J(\text{PC}) = 11.2$	C10	131.70 (d)	$^4J(\text{PC}) = 2.0$
C4	135.12 (d)	$^4J(\text{PC}) = 7.1$	C12	62.17 (d)	$^2J(\text{PC}) = 7.1$
C5	127.13 (dd)	$^3J(\text{PC}) = 9.2$ $^5J(\text{PC}) = 2.0$	C13	16.38 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$
C6	131.99 (d)	$^2J(\text{PC}) = 10.2$	C7	129.36 (d)	$^1J(\text{PC}) = 57.0$

Tabelle 91: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Benzol- d_6)

	δ [ppm]	nJ [Hz]
CH_3	1.15 (t)	$^3J(\text{HH}) = 6.99$
O-CH_2	3.86 (m)	
P-CH_2	3.37 (d)	$^2J(\text{PC}) = 21.9$
$H_{\text{aromat.}}$	7.03-7.91 (m)	



31

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: P^{III} : $\delta\text{P} = -12.6$ ppm (d) (Methanol- d_4)

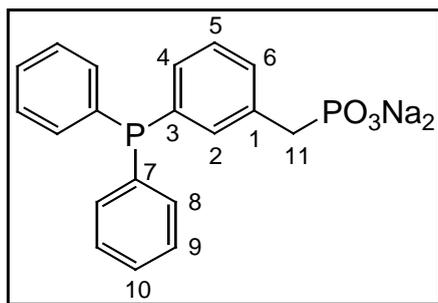
P^{V} : $\delta\text{P} = 19.3$ ppm (d) (Methanol- d_4)

$^4J(\text{PP}) = 7.2$ Hz

Tabelle 92: NMR-spektroskopische Daten (Methanol- d_4)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	137.24 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 10.2$ $^3J(\text{PC}) = 9.2$	C7	138.74 (d)	$^1J(\text{PC}) = 11.2$
C2	145.20 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 25.4$ $^2J(\text{PC}) = 5.1$	C8	135.06 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
C3 / C4^{a)}	133.64 (s)	-	C9	129.40 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
C4	132.01 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 10.4$ $^5J(\text{PC}) = 2.8$	C10	129.51 (s)	-
C5	126.08 (s)	-	C11	36.61 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 125.12$ $^3J(\text{PC}) = 21.4$
C6	131.55 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 4.6$ $^4J(\text{PC}) = 4.6$	CH₂	3.16 (dd)	$^2J(\text{PH}) = 19.3$ $^4J(\text{PH}) = 3.1$

^{a)} Zuordnung unsicher



32

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: P^{III} : $\delta\text{P} = -5.2$ ppm (D_2O)

P^{V} : $\delta\text{P} = 18.6$ ppm (D_2O)

Tabelle 93: NMR-spektroskopische Daten (D_2O)

	δ [ppm]	nJ [Hz]		δ [ppm]	nJ [Hz]
C1	137.48 (dd)	$^nJ(\text{PC}) = 5.1$ $^nJ(\text{PC}) = 2.0$	C7	138.46 (d)	$^1J(\text{PC}) = 6.6$
C2	137.43 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 27.7$ $^3J(\text{PC}) = 5.7$	C8	135.73 (d)	$^2J(\text{PC}) = 19.3$
C3	141.51 (dd)	$^1J(\text{PC}) = 9.7$ $^4J(\text{PC}) = 7.6$	C9	130.95 (d)	$^3J(\text{PC}) = 7.1$
C4	132.01 (dd)	$^2J(\text{PC}) = 10.4$ $^5J(\text{PC}) = 2.8$	C10	131.32 (s)	-
C5	130.75 (dd)	$^3J(\text{PC}) = 5.6$ $^4J(\text{PC}) = 2.5$	C11	39.59 (d)	$^1J(\text{PC}) = 122.1$
C6	132.88 (d)	$^3J(\text{PC}) = 5.1$	CH₂	2.77 (d)	$^2J(\text{PH}) = 19.8$

10.2 Massenspektrometrische Daten

Tabelle 94:

1 C ₁₆ H ₁₉ OP		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
258	32.5	M ⁺
241	33.1	M ⁺ - OH
240	100.0	M ⁺ - H ₂ O
199	45.6	M ⁺ - CH ₃ CH ₂ CHOH
186	72.4	Ph ₂ PH
185	80.4	Ph ₂ P ⁺
183	99.9	Ph ₂ P ⁺ - 2H
109	38.6	PhPH ⁺
108	69.5	PhP ⁺
77	14.8	C ₆ H ₅ ⁺

Tabelle 95:

2a C ₁₅ H ₁₇ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
260	32.1	M ⁺
243	24.1	M ⁺ - OH
200	78.8	Ph ₂ PCH ₃ ⁺
199	100.0	Ph ₂ PCH ₂ ⁺
185	28.0	Ph ₂ P ⁺
183	85.7	Ph ₂ P ⁺ - 2H
121	57.4	PhP=CH ⁺
108	57.6	PhP ⁺
77	26.7	C ₆ H ₅ ⁺

Tabelle 96:

2b C ₁₀ H ₁₅ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
198	28.9	M ⁺
181	17.6	M ⁺ - OH
167	9.0	M ⁺ - CH ₂ OH
138	100.0	MePhPCH ₃ ⁺
123	41.0	MePhP ⁺
121	26.1	PhP=CH ⁺
109	31.9	PhPH ⁺
77	17.3	C ₆ H ₅ ⁺

Tabelle 97:

2c C ₉ H ₁₅ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
184	33.8	M ⁺
167	7.3	M ⁺ - OH
153	6.7	M ⁺ - CH ₂ OH
125	100.0	MePhPH ₂ ⁺
121	15.9	PhP=CH ⁺
109	84.2	PhPH ⁺
77	19.9	C ₆ H ₅ ⁺
47	53.2	CH ₃ CH ₂ OH ₂ ⁺

Tabelle 98:

2d C ₁₂ H ₁₉ O ₄ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
258	17.3	M ⁺
241	27.6	M ⁺ - OH
227	18.4	M ⁺ - CH ₂ OH
198	17.8	M ⁺ - COHCH ₂ OH
184	25.6	M ⁺ - CHCHOHCH ₂ OH
138	100.0	M ⁺ - 2(COHCH ₂ OH)
125	96.5	MePhPH ₂ ⁺
109	45.4	PhPH ⁺
77	36.2	C ₆ H ₅ ⁺
47	83.8	CH ₃ CH ₂ OH ₂ ⁺

Tabelle 99:

2f C ₁₈ H ₂₄ N ₃ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
345	38.7	M ⁺
289	66.0	M ⁺ - CNHNMe
274	19.2	M ⁺ - CNHNMe ₂
262	73.7	M ⁺ - NCNNMe ₂
183	44.9	Ph ₂ P ⁺ - 2H
163	9.3	Ph-NCNH ₂ NMe ₂
108	20.0	PhP ⁺
77	9.0	C ₆ H ₅ ⁺
44	100.0	NMe ₂ ⁺

Tabelle 100:

3a C ₁₅ H ₁₇ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
346	32.2	M ⁺
199	100.0	M ⁺ - C ₂ H ₃ O ₂ BPh
183	44.4	Ph ₂ P ⁺ - 2H
121	22.7	PhP=CH ⁺
108	22.5	PhP ⁺
77	10.0	C ₆ H ₅ ⁺

Tabelle 101:

3b C ₂₄ H ₂₅ B ₂ O ₄ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
430	6.2	M ⁺
312	6.0	M ⁺ - PhBOCH ₂
284	7.3	M ⁺ - C ₂ H ₂ O ₂ BPh
270	5.7	M ⁺ - CHC ₂ H ₂ O ₂ BPh
138	100.0	Me ₂ PhP ⁺
78	9.8	C ₆ H ₆ ⁺

Tabelle 102:

4a C₁₈H₂₁O₂P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
300	31.7	M ⁺
200	27.0	MePh ₂ P ⁺
199	46.9	Ph ₂ PCH ₂ ⁺
186	100.0	Ph ₂ PH ⁺
183	41.9	Ph ₂ P ⁺ - 2H
121	15.9	PhP=CH ⁺
108	59.5	PhP ⁺
77	8.2	C ₆ H ₅ ⁺
43	21.6	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 103:

4b C₁₃H₁₉O₂P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
238	20.7	M ⁺
223	8.0	M ⁺ - CH ₃
180	11.4	M ⁺ - OCMe ₂
138	45.8	MePhPCH ₂ ⁺
124	100.0	MePhPH ⁺
109	12.7	PhPH ⁺
77	9.0	C ₆ H ₅ ⁺
59	6.7	Me ₂ COH ⁺
43	31.8	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 104:

4c C₁₂H₁₇O₂P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
224	7.4	M ⁺
209	11.2	M ⁺ - CH ₃
166	83.9	M ⁺ - CH ₃ - OCMe ₂
125	100.0	MePhPH ⁺
110	46.4	PhPH ⁺
78	19.6	C ₆ H ₆ ⁺
59	16.7	Me ₂ COH ⁺
43	59.2	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 105:

4c • BH₃ C₁₂H₂₀BO₂P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
237	3.6	M ⁺ - H
223	21.7	M ⁺ - BH ₃
179	33.9	M ⁺ - CH ₃ - OCM ₂ - H
166	53.3	M ⁺ - BH ₃ - CH ₃ - OCM ₂
125	95.1	MePhPH ⁺
109	87.0	PhP ⁺
78	39.2	C ₆ H ₆ ⁺
59	43.6	Me ₂ COH ⁺
43	100.0	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 106:

4d C₁₈H₂₇O₄P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
338	29.0	M ⁺
323	20.5	M ⁺ - CH ₃
166	100.0	PhEt ₂ P ⁺
138	51.7	MePhPCH ₂ ⁺
125	94.5	PhMePH ⁺
109	43.3	PhPH ⁺
78	16.0	C ₆ H ₆ ⁺
59	20.8	Me ₂ COH ⁺
43	87.5	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 107:

5a C₃₁H₄₄O₆P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülionen / Fragmentionen
558	3.8	M ⁺ - CH ₃ - H
459	100.0	M ⁺ - CHCHCH ₂ O ₂ CMe ₂
351	29.4	M ⁺ - CH ₂ PPhR
59	5.7	Me ₂ COH ⁺
43	29.1	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 108:

5a(S) C₃₁H₄₄O₆S₂P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
639	20.5	M ⁺
624	34.9	M ⁺ - CH ₃
491	96.1	M ⁺ - S - CHCHCH ₂ O ₂ CMe ₂
383	45.4	M ⁺ - S - CH ₂ PPhR
351	33.6	M ⁺ - 2S - CH ₂ PPhR
109	9.5	PhPH ⁺
59	15.2	Me ₂ COH ⁺
43	51.3	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 109:

5a • BH₃ C₃₁H₅₀O₆B₂P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
602	1.9	M ⁺
587	23.5	M ⁺ - BH ₃ - H
573	6.3	M ⁺ - 2BH ₃ - H
459	11.7	M ⁺ - 2BH ₃ - CHCHCH ₂ O ₂ CMe ₂
351	100.0	M ⁺ - 2BH ₃ - CH ₂ PPhR
108	7.3	PhP ⁺
78	2.3	C ₆ H ₆ ⁺
43	23.7	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 110:

5b C₂₇H₃₈O₄P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
488	2.3	M ⁺
473	14.7	M ⁺ - CH ₃
374	100.0	M ⁺ - CH ₂ C ₂ H ₃ O ₂ CMe ₂
259	18.1	M ⁺ - 2(CH ₂ C ₂ H ₃ O ₂ CMe ₂)
109	82.5	PhPH ⁺
78	22.1	C ₆ H ₆ ⁺
59	22.3	Me ₂ COH ⁺
43	99.7	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 111:

5c • BH₃ C₂₆H₄₂B₂O₄P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
502	11.6	M ⁺
501	27.7	M ⁺ - H
487	89.1	M ⁺ - BH ₃ - H
473	12.9	M ⁺ - 2BH ₃ - H
109	58.4	PhPH ⁺
78	19.3	C ₆ H ₆ ⁺
59	24.4	Me ₂ COH ⁺
43	100.0	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 112:

5e C₃₂H₄₆B₂O₄P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
578	1.3	M ⁺
563	12.8	M ⁺ - BH ₃ - H
435	22.6	M ⁺ - 2BH ₃ - CH ₂ C ₂ H ₃ O ₂ CMe ₂
109	36.0	PhPH ⁺
105	55.9	MeC ₆ H ₄ CH ₂ ⁺
78	18.3	C ₆ H ₆ ⁺
59	6.7	Me ₂ COH ⁺
43	55.3	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 113:

5f • BH₃ C₃₁H₄₅B₂O₄P₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
564	2.3	M ⁺ - BH ₃ - H
550	3.7	M ⁺ - 2BH ₃ - H
536	2.6	M ⁺ - CH ₃ - 2BH ₃
437	43.3	M ⁺ - 2BH ₃ - CH ₂ C ₂ H ₃ O ₂ CMe ₂
329	77.2	M ⁺ - 2BH ₃ - HPPhR [*]
214	78.0	HPPhCH ₂ PyrCH ₂ ⁺
107	100.0	Me ₂ Pyr ⁺
78	25.2	C ₆ H ₆ ⁺
43	85.3	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 114:

14 C ₂₄ H ₁₉ OP		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
354	71.1	M ⁺
353	100.0	M ⁺ - H
277	67.2	M ⁺ - C ₆ H ₅
201	13.2	Ph ₂ PO ⁺
183	13.9	Ph ₂ P ⁺ - 2H
152	63.2	Ph-Ph ⁺ - 2H
77	52.6	C ₆ H ₅ ⁺

Tabelle 115:

19 C ₁₉ H ₄₂ B ₂ O ₂ P ₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
386	32.6	M ⁺
385	24.2	M ⁺ - H
371	100.0	M ⁺ - H - BH ₃
357	7.7	M ⁺ - 2BH ₃ - H
243	94.6	M ⁺ - 2BH ₃ - C ₆ H ₁₂ PH
129	20.0	C ₆ H ₁₂ PCH ₂ ⁺
		C ₇ H ₁₃ O ₂ ⁺
115	90.1	C ₆ H ₁₂ PH ⁺
43	18.8	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 116:

20 C ₃₁ H ₄₅ B ₂ O ₄ P ₂		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
428	10.2	M ⁺
427	37.5	M ⁺ - H
413	71.5	M ⁺ - BH ₃ - H
399	11.4	M ⁺ - BH ₃ - CH ₃
385	80.8	M ⁺ - BH ₃ - CH ₃ - CH ₂
243	88.8	M ⁺ - BH ₃ - OTos
155	80.2	C ₇ H ₇ O ₂ S ⁺ (TosO ⁺)
115	100.0	C ₆ H ₁₂ PH ⁺
43	92.2	CHMe ₂ ⁺

Tabelle 117:

22 C ₁₉ H ₂₁ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
326	28.2	M ⁺
311	100.0	M ⁺ - CH ₃
267	13.5	M ⁺ - CO ₂ Me
185	17.8	Ph ₂ P ⁺
183	64.4	Ph ₂ P ⁺ - 2H
109	46.3	PhPH ⁺
108	57.6	PhP ⁺
81	53.6	C ₆ H ₉ ⁺

Tabelle 118:

25 C ₂₂ H ₄₅ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
372	3.2	M ⁺
328	19.2	M ⁺ - CO ₂ (=M1)
313	2.7	M1 - CH ₃
299	6.1	M1 - C ₂ H ₅
285	10.6	M1 - C ₃ H ₇
271	9.9	M1 - C ₄ H ₉
257	12.3	M1 - C ₅ H ₁₁
243	9.5	M1 - C ₆ H ₁₃
229	4.2	M1 - C ₇ H ₁₅
215	21.7	M1 - C ₈ H ₁₇
76	100.0	PMe ₃
44	79.2	CO ₂

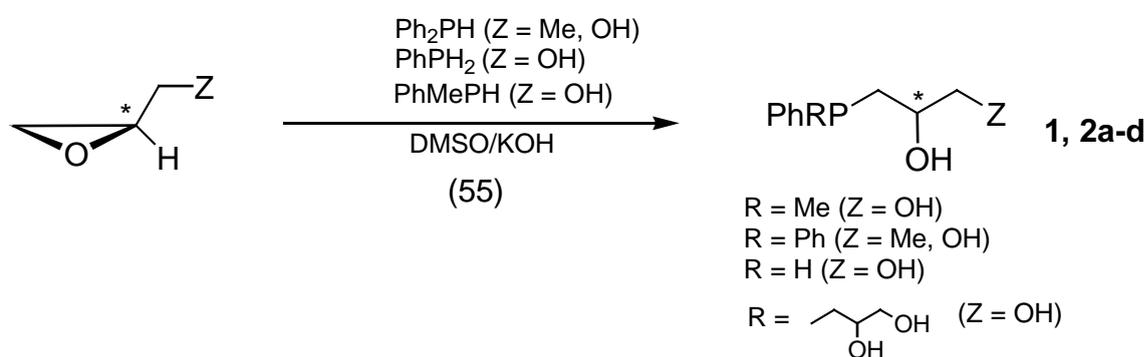
Tabelle 119:

26 C ₂₆ H ₅₃ O ₂ P		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Molekülonen / Fragmentionen
428	2.1	M ⁺
384	29.1	M ⁺ - CO ₂ (=M1)
369	3.0	M1 - CH ₃
355	4.7	M1 - C ₂ H ₅
341	3.7	M1 - C ₃ H ₇
327	9.0	M1 - C ₄ H ₉
313	10.2	M1 - C ₅ H ₁₁
299	8.2	M1 - C ₆ H ₁₃
285	7.9	M1 - C ₇ H ₁₅
271	4.7	M1 - C ₈ H ₁₇
257	4.5	M1 - C ₉ H ₁₉
243	17.3	M1 - C ₁₀ H ₂₁
76	100.0	PMe ₃
44	93.7	CO ₂

11 Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßte sich mit der Synthese chiraler Phosphane mit hydroxylierten Alkylresten.

Die nucleophile Ringöffnung chiraler Epoxide im superbasischen Medium DMSO/KOH erwies sich hierbei als eine effektive Methode. Die chiralen Phosphane **1**, **2a-d** wurden entsprechend Gleichung 55 in hohen Ausbeuten dargestellt.

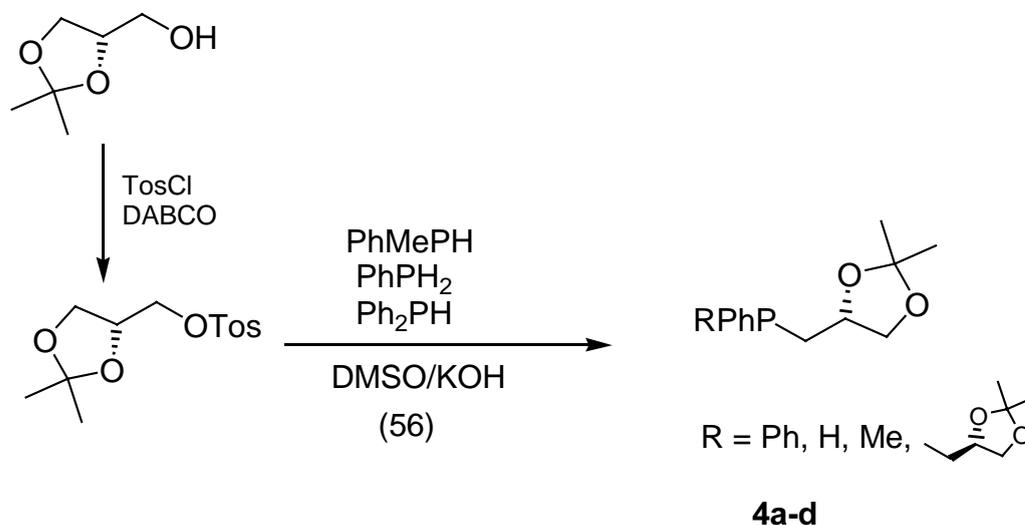


Die anschließende Umsetzung der Phosphane **2a** und **2d** mit Benzolboronsäure eröffnete einen neuen Zugang zu Phosphanen mit chiralen Dioxaborolansystemen (**3a**, **3b**), die aufgrund der Lewis-aciden Gruppierung in der Peripherie eine interessante Ligandenklasse darstellen. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Phosphans **3a** liegen der Dioxaborolanring und der über das Boratom hiermit verknüpfte Phenylring annähernd in einer Ebene.

Wasserlösliche Derivate des Phosphans **2a** mit Sulfonat- bzw. Guanidinium-Substituenten (**2e**, **2f**, **2g**) wurden durch Pd-katalysierte PC-Kupplungsreaktion von **2c** mit *m*-Iodphenylguanidin bzw. durch nucleophile Phosphinierung des entsprechenden sulfonierten Fluoraromaten erhalten. Auf diese Weise gelang der modulare Aufbau chiraler, wasserlöslicher Phosphane, die als Liganden für die asymmetrische Zweiphasenkatalyse von Interesse sind.

Für die isopropylidengeschützten Derivate der Phosphane **2a-d** wurde eine verbesserte Synthese entwickelt (Gl. 56). Das auf diese Weise zugängliche sekundäre Phosphan **2c** stellt ein wertvolles Synthone für den Aufbau weiterer tertiärer und ditertiärer Phosphane dar, wie durch die anschließende Überführung in wasserlösliche chirale Phosphane mit

polar substituierten Arylresten (**4e**, **4f**) gezeigt werden konnte. Als Aufbauprinzip wurde die Pd-katalysierte PC-Kupplungsreaktionen eingesetzt.

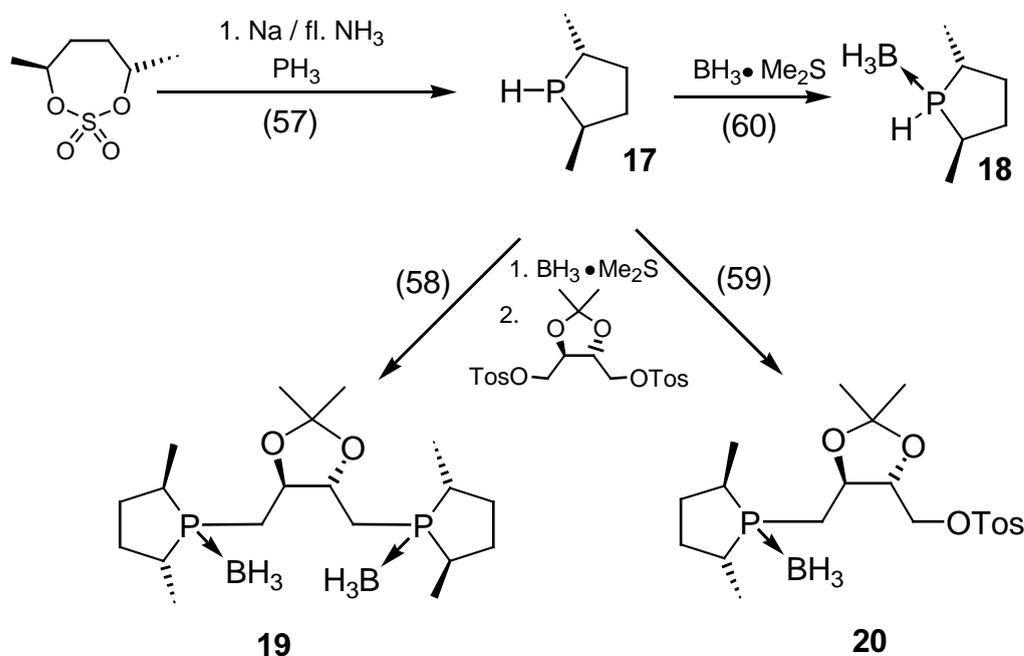


Ausgehend vom sekundären Phosphan **4c** gelang die Synthese C_2 -symmetrischer Diphosphate (**5a-g**) mit unterschiedlichem Ligandenrückgrat, die als Diastereomere Gemische anfielen. In drei Fällen (**5a**, **e**, **f**) wurden die Diastereomeren durch fraktionierende Kristallisation getrennt. Es gelang somit, sowohl P- als auch C-chirale ditertiäre Phosphate mit bis zu sechs Stereozentren in diastereomerenreiner Form zu erhalten.

Die Koordinationschemie dieser Liganden wurde am Beispiel einiger Pd(II)- sowie Rh(I)-Komplexe sowohl einzähniger als auch zweizähniger Phosphate (**2a**, **3a**, **4a**, **5a**, **5b**) untersucht. Detaillierte NMR-spektroskopische Messungen ermöglichten Aussagen über Komplexgeometrie, elektronische Eigenschaften der P-M-Bindung sowie das dynamische Verhalten beteiligter Coliganden (Norborene).

Für den Aufbau enantiomerenreiner Phospholansysteme wurden effektive Synthesestrategien entwickelt. Durch direkte Umsetzung von PH_3 mit dem cyclischen Sulfat **15** in $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$ konnte das enantiomerenreine Phospholan **17** erstmals dargestellt werden. Ausgehend von diesem Baustein können gezielt C_1 - und C_2 -symmetrische Diphosphate unter Variation des Ligandenrückgrats aufgebaut werden, wie an zwei Beispielen (**19**, **20**) exemplarisch gezeigt wurde. Mit **20** steht ein Baustein zur Verfügung, der die

systematische Darstellung unterschiedlicher Diastereomere gestattet; eine Analyse von matching und mismatching Effekten in katalytischen Prozessen wird somit ermöglicht. Strukturelle Parameter konnten über eine Röntgenstrukturanalyse des Phosphans **20** ermittelt werden.



Weitere elektronenreiche Phosphane mit sterisch anspruchsvollen Cyclohexylsubstituenten (**21**, **22**) wurden durch basenkatalysierte Addition von Ph_2PH bzw. PhPH_2 an ein Michael-System erhalten. Die Carbonsäureestergruppe ermöglicht hier eine weitere Derivatisierung, z.B. die Überführung in wasserlösliche Carboxylate. Die Addition verläuft stereoselektiv unter ausschließlicher Bildung diäquatorialer Konformere.

Ausgehend von PH_3 konnte mit der Phosphinoessigsäure **23** ein Synthon dargestellt werden, das den Aufbau elektronenreicher Phosphane mit langkettigen Alkylresten ermöglicht. Durch radikalinitiierte Addition von **23** an höhere terminale Olefine konnten Phosphane mit tensidischen Eigenschaften (**25**, **26**) dargestellt werden, die als Liganden für die micellare Zweiphasenkatalyse von Bedeutung sind.

Der letzte Teil der vorliegenden Dissertation war der Synthese wasserlöslicher phosphonierter Triphenylphosphanderivate gewidmet, in denen die polaren Substituenten über eine Methyleneinheit flexibel mit dem aromatischen Kern verknüpft sind (**31**, **32**). Diese peripher funktionalisierten Phosphane konnten durch eine Sequenz von „Arbuzov“- und „Hetero-Heck-Reaktionen“ dargestellt werden. Die Verfügbarkeit dieser Phosphane ermöglicht den systematischen Vergleich phosphonierter, carboxylierter und sulfonierter Triphenylphosphanderivate mit unterschiedlichem Substitutionsgrad und verschiedener Anknüpfung der polaren Gruppen. Zu diesem Zweck wurde anhand einer Modellreaktion die katalytische Aktivität der Pd-Komplexe der Phosphane **31** und **32** ermittelt. Beide Phosphane erwiesen sich als effektive Komplexliganden in der Pd-katalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion im Zweiphasensystem. Zu Vergleichszwecken wurden carboxylierte Derivate des Triphenylphosphans mit herangezogen, die eine deutlich geringere Aktivität als die Pd-Komplexe der Phosphane **31** und **32** zeigten.

In einer analogen, im Falle der wasserunlöslichen Phosphane **3a,b**, **4a,d** jedoch einphasig durchgeführten, Modellreaktion wurde die katalytische Aktivität der Phosphane **2a**, **2d**, **3a**, **3b**, **4a** und **4d** bestimmt. Die Palladium(0)-Komplexe der Dialkylarylphosphane **2d** und **4d** erwiesen sich in dieser Reaktion als inaktiv, der von **4a** abgeleitete Komplex zeigte eine dem Pd(TPPTS)₃ vergleichbare Aktivität.

12 Experimenteller Teil

12.1 Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, falls notwendig, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Stickstoff- oder Argon-Schutzgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^{162,163} gereinigt, getrocknet und mit Argon bzw. Stickstoff gesättigt. Die Ausgangsverbindungen wurden als Handelschemikalien der Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Jülich Fine Chemicals und Riedel-de-Haën bezogen.

12.2 Analytische Methoden

◆ NMR-Spektroskopie

Für die ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle wurde ein Jeol FX 90 Q NMR-Spektrometer (36.2 MHz) verwendet. Die Aufnahme der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker AC 250 (250.13 MHz, 62.90 MHz und 101.26 MHz) bzw. einem Bruker AMX 400 (400.13 MHz, 100.63 MHz, 161.98 MHz). Als externer Standard für die ³¹P-NMR-Spektroskopie diente 85 %ige Phosphorsäure, für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde Tetramethylsilan als interner Standard verwendet. Bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde, soweit möglich, auf das Lösungsmittel referenziert.

◆ Massenspektrometrie

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 311 A (70 eV).

◆ Polarimetrie

Die Drehwertmessungen wurden an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter durchgeführt.

◆ Elementaranalysen

Die Elementaranalysen der neu synthetisierten Verbindungen wurden an einem Perkin-Elmer 240B Elementar Analyzer (BUGH Wuppertal) sowie durch das Mikroanalytische Labor I. Beller, Göttingen durchgeführt.

◆ Röntgenstrukturanalysen

Die Datensammlung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens, unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm SHELXS-86¹⁶⁴ gelöst und mit SHELXL-93¹⁶⁵ verfeinert.

12.3 *Darstellung der Ausgangsverbindungen*

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

Ammoniak, Ammoniumchlorid, Benzolboronsäure, Boran-Dimethylsulfid-Komplex, *m*-Bromiodbenzol, Bromtrimethylsilan, 1-Butenoxid, *n*-Butyllithium, Chloressigsäure-Na-Salz, Cyclohexen-1-carbonsäuremethylester, 1,5-Cyclooctadien-palladium(II)-chlorid, 1-Decen, 1-Dodecen, Diazabicyclo[2.2.2.]-octan, 1,3-Dibrompropan, α, α' -Dibromxylol, *rac*- und (*S*)-(+)- 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, Diphenylchlorphosphan, (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O*-tosyl-2,3-isopropyliden-D-threitol, Ethylen-glykolditosylat, *rac*- und *R*-(+)-Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol), *o*- und *m*-Iodbenzylchlorid, Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid, Kaliumhexafluorophosphat, Kalium-*tert.*-butylat, Magnesiumsulfat, Morpholin, Palladium-(II)acetat, Phenyl-dichlorphosphan, Phosphan, Raney-Nickel, *p*-Toluolsulfonyl-chlorid, Triethylamin, Triethylphosphit, (*S,S*)-2,5-Hexandiol

12.3.1 Darstellung der Phosphane

Phenylphosphan ¹⁶⁶ PhPH₂

Die Darstellung von Phenylphosphan erfolgte durch Reduktion von Phenyldichlorphosphan mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether.

Ausbeute: 70 % d. Th.

Diphenylphosphan Ph₂PH

In einen Dreihalskolben wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 800 ml Ammoniak einkondensiert und innerhalb von 45 min 23 g (1 mol) Natrium hinzugefügt. Anschließend wurden 131.1 g (0.5 mol) Triphenylphosphan zugegeben, woraufhin sich die Lösung allmählich rot färbte. Es wurde ca. 1 h gerührt und dann im Verlauf von 45 min 53.5 g (1 mol) Ammoniumchlorid zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, so daß nach Verdampfen des Ammoniaks ein farbloser Rückstand übrigblieb, der in 500 ml Diethylether aufgenommen wurde. Über eine Umkehrfritte wurde abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 200 ml Ether gewaschen. Nach Abdestillieren des Ethers unter Normaldruck wurde der Rückstand abschließend über eine Vigreux-Kolonne (15 cm) im Vakuum (0.01 mbar, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) destilliert.

Ausbeute: 77.2 g (83 % d. Th.)

Phenylmethylphosphan PhMePH

In einen Dreihalskolben wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 800 ml Ammoniak einkondensiert und innerhalb von 45 min 23 g (1 mol) Natrium hinzugefügt. Anschließend wurden 131.1 g (0.5 mol) Triphenylphosphan zugegeben. Nach etwa einstündigem Rühren wurde der sich allmählich rot färbenden Lösung innerhalb von 45 min 26.7 g (0.5 mol) Ammoniumchlorid zugefügt. Nach einer weiteren halben Stunde wurden dann 71 g (0.5 mol) Methyljodid langsam zugetropft und erneut eine Stunde nachgerührt. Zu

dieser Lösung wurden wiederum 23 g (1 mol) Natrium gegeben, 1h gerührt sowie anschließend 53.5 g (1 mol) Ammoniumchlorid hinzugefügt. Nach Verdampfen des Ammoniaks über Nacht wurde der Rückstand in 500 ml Diethylether aufgenommen und über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die zurückbleibenden Salze wurden zweimal mit je 250 ml Ether gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt abschließend über eine Vigreux-Kolonnen (15 cm) destilliert (0.01 mbar, **XX** °C)

Ausbeute: 44.68 g (72 % d. Th.)

Phosphinoessigsäure (23)



In einen Dreihalskolben wurden bei -78 °C zunächst 250 ml Ammoniak einkondensiert und portionsweise 4.5 g (195 mmol) Natrium hinzugefügt. In diese Lösung wurde nun, ebenfalls portionsweise, Phosphan eingeleitet, wobei ein Überdruck von etwa 0,1 bar eingestellt wurde. Nach quantitativer Umsetzung des Natriums, welche anhand des spontan ablaufenden Farbwechsels der Reaktionsmischung von Tiefblau nach Gelb gut erkennbar ist, wurden 21.6 g (185 mmol) Chloressigsäure-Na-Salz über eine Feststoffbirne zugegeben und der Ansatz über Nacht rühren gelassen, wobei durch die allmähliche Erwärmung der Ammoniak entfernt wurde. Der zurückbleibende Feststoff wurde in ca. 150 ml Diethylether aufgenommen und mit 90 ml 3 M H_2SO_4 hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch fraktionierende Destillation (Sdp.: 74 – 76 °C, 0.01 mbar).

Ausbeute: 11.8 g (66 % d. Th.)

(*o*-Kaliumsulfonatophenyl)-phenylphosphan (E2)

In einem Schlenkkolben wurden 3.3 g (51.4 mmol) KOH in ca. 80 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt und 5.14 g (46.7 mmol) Phenylphosphan zugegeben. Nach etwa einstündigem Rühren wurde der tieforange Lösung 10.0 g (46.7 mmol) Kalium-

o-fluorbenzolsulfonat hinzugefügt und anschließend 4 Tage bei RT rühren gelassen. Nach vollständiger Umsetzung wurde zunächst das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und abfiltriert. Der verbleibende Feststoff enthielt noch geringe Mengen an tertiärem Phosphan als Verunreinigung, welche durch Umkristallisation aus wenig Wasser abgetrennt werden konnten.

Ausbeute: 10.2 g (72 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}KO_3PS$ (304.4)

ber.: C 47.35 % H 3.31 %

gef.: C 46.44 % H 3.40 %

12.3.2 Darstellung der Übergangsmetallverbindungen

Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) $Pd(PPh_3)_4$

Eine Suspension von 4.43 g (25 mmol) Palladium(II)-chlorid und 32.75 g (125 mmol) Triphenylphosphan in 300 ml Dimethylsulfoxid wurde im Ölbad auf ca. 160 °C erhitzt, wobei sich eine klare dunkelrote Lösung bildete. Diese wurde nach Entfernen des Ölbad weitere 15 min gerührt und anschließend mit 4.8 ml (100 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Beim Abkühlen bildet sich ein gelber Niederschlag, der über eine Umkehrfritte abgetrennt und zweimal mit je 30 ml Ethanol bzw. Diethylether gewaschen wurde. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man intensiv gelb gefärbte Kristalle.

Ausbeute: 27.0 g (94 % d. Th.)

Di- μ -chloro-bis-[(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-rhodium(I)]¹⁶⁷ $[C_7H_8RhCl]_2$

Die Umsetzung von Rhodium(III)-chlorid Trihydrat mit Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien) in Ethanol lieferte $[C_7H_8RhCl]_2$ in 80 %iger Ausbeute.

12.3.3 Darstellung der organischen Verbindungen

o- und *m*-Iodbenzylphosphonsäurediethylester

In einem Schlenkkolben wurden 60.2 g (362 mmol) bzw. 50.0 g (301 mmol) Triethylphosphit mit 61.0 g (242 mmol) *o*-Iodbenzylchlorid bzw. 59.3 g (200 mmol) *m*-Iodbenzylbromid versetzt und bei 120 °C 16 h gerührt. Überschüssiges Triethylphosphit wurde anschließend im Vakuum (60 °C, 0.01 mbar) abgezogen; die Iodbenzylphosphonsäurediethylester blieben in reiner Form zurück.

Ausbeuten: 84.0 g (98 % d. Th.) *o*-Iodbenzylphosphonsäurediethylester

70.0 g (99 % d. Th.) *m*-Iodbenzylphosphonsäurediethylester

12.4 Darstellung der Phosphane mit hydroxylierten Seitenketten

12.4.1 Darstellung von 1

Zu einer Suspension von 5 g (76 mmol) KOH in 50 ml Dimethylsulfoxid wurden zunächst 12.91 g (69.3 mmol) Diphenylphosphan gegeben und ca. 1 h gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 30 min 5.0 g (69.3 mmol) 1-Butenoxid zugetropft und eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 50 ml H₂O kam es zu einer allmählichen Phasentrennung. Die obere Phase wurde abgetrennt und im Vakuum fraktionierend destilliert. (Sdp.: ca. 200 °C, 0.01 mbar)

Ausbeute: 16.2 g (91.0 % d. Th.) *rac*-2-Hydroxybutyl-1-diphenylphosphan (**1**)

C₁₆H₁₉OP (258.30)

ber.: C 74.40 % H 7.41 %

gef.: C 74.13 % H 7.60 %

12.4.2 Darstellung von *rac*- und (*R*)-(-)-2a

Zu einer Suspension von 0.83 g (13.0 mmol) bzw. 4.90 g (77.0 mmol) KOH in 10 bzw. 50 ml Dimethylsulfoxid wurden 2.0 g (11.0 mmol) bzw. 12.6 g (67.5 mmol) Diphenylphosphan gegeben und etwa 1 h gerührt. Nach Zugabe von 0.90 g (12.0 mmol) *rac*-Glycidol bzw. 5.0 g (68.0 mmol) (*R*)-(+)-Glycidol, die zu einer allmählichen Entfärbung der orangefarbenen Lösung führte, wurden 10 bzw. 50 ml Wasser hinzugefügt und anschließend die Lösungsmittel im Vakuum (0.01 mbar) bei 70 °C entfernt. Der Rückstand wurde in 10 bzw. 50 ml Ethanol aufgenommen und mit konz. HCl neutralisiert. Der sich bildende Niederschlag (Kaliumchlorid) wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die zurückbleibenden Phosphane wurden durch Destillation im Vakuum (Ölbadtemperatur: 180 °C, 0.01 mbar) gereinigt.

Ausbeuten: 2.4 g (84.0 % d. Th.) *rac*-2,3-Dihydroxypropyl-1-diphenylphosphan (**2a**)

14.8 g (84.0 % d. Th.) (*R*)-(-)-2,3-Dihydroxypropyl-1-diphenylphosphan

C₁₅H₁₇O₂P (260.3)

ber.: C 69.22 % H 6.63 %

gef.: C 69.14 % H 6.63 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -19.4^\circ$ (c = 1.3, CH₂Cl₂)

12.4.3 Darstellung von [(*R,S*)_P,*R*_C]-2b

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise, wie für Verbindung **2a** beschrieben (s. o.) durchgeführt. 1.07 g (14.5 mmol) (*R*)-(+)-Glycidol wurden hierbei mit 1.8 g (14.5 mmol) Phenylmethylphosphan unter Verwendung von 1.05 g (16.5 mmol) KOH umgesetzt.

Ausbeute: 2.33 g (81 % d. Th.) [(*R,S*)_P,*R*_C]-2,3-Dihydroxypropyl-1-phenylmethylphosphan (**2b**)

C₁₀H₁₅O₂P (198.2) ber.: C 60.60 % H 7.63 %
 gef.: C 59.98 % H 7.67 %

12.4.4 Darstellung von *rac*- und [(*R,S*)_P,*R*_C]-2c

In analoger Weise, wie für die Verbindungen **2a** und **2b** beschrieben, wurden 2.0 g (18.2 mmol) bzw. 1.5 g (13.5 mmol) Phenylphosphan, 1.4 g (22.0 mmol) bzw. 1.0 g (15.7 mmol) KOH mit 1.48 g (20.0 mmol) *rac*-Glycidol bzw. 1.1 g (14.8 mmol) (*R*)-(+)-Glycidol umgesetzt.

Ausbeuten: 2.78 g (83 % d. Th.) *rac*-2,3-Dihydroxypropyl-1-phenyl-phosphan (**2c**)
 1.98 g (80 % d. Th.) [(*R,S*)_P,*R*_C]-2,3-Dihydroxypropyl-1-phenyl-phosphan

C₉H₁₃O₂P (184.2) ber.: C 58.69 % H 7.11 %
 gef.: C 58.43 % H 6.89 %

12.4.5 Darstellung von *rac*- und (*R,R*)-(-)-2d

Abweichend von den oben beschriebenen Synthesen der Verbindungen **2a-c** wurden die Reaktionen von 6.88 g (92.8 mmol) *rac*-Glycidol bzw. 2.22 g (30.0 mmol) (*R*)-(+)-Glycidol mit 4.62 g (42.0 mmol) bzw. 1.5 g (13.6 mmol) Phenylphosphan bei erhöhter Temperatur (80 °C) durchgeführt.

Ausbeuten: 8.35 g (77 % d. Th.) *rac*-Bis-(2,3-dihydroxypropyl)-1-phenylphosphan (**2d**)
 2.60 g (74 % d. Th.) (*R,R*)-(-)-Bis-(2,3-dihydroxypropyl)-1-phenylphosphan

$C_{12}H_{19}O_4P$ (258.3) ber.: C 55.80 % H 7.42 %

gef.: C 55.40 % H 7.18 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -11.0^\circ$ (c = 10, MeOH), -25.7° (Reinsubstanz)

12.4.6 Darstellung von *rac*-2,3-Dihydroxypropyl-1-phenyl-[3-(*N,N*-dimethyl-guanidino)phenyl]phosphan (2e, 2f)

Zu einer Lösung von 2.5 g (8.6 mmol) *m*-Iodphenyl-*N,N*-dimethylguanidin sowie 1.6 g (8.6 mmol) **2c** in 10 ml Acetonitril wurden 0.2 g (2 mol-%) $Pd(Ph_3P)_4$ gegeben und das Reaktionsgemisch auf 60 – 70 °C erhitzt. Nach dreistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (60 °C, 0.01 mbar), der verbleibende Rückstand in 20 ml *n*-Hexanol aufgenommen und anschließend mit 150 ml Diethylether versetzt. Der entstandene Niederschlag des gebildeten Kupplungsproduktes (Guanidiniumiodid) wurde abfiltriert, getrocknet und mit einem Überschuß wäßriger KOH umgesetzt. Die erhaltene wäßrige Lösung des Guanidins wurde dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1.8 g (55 % d. Th.) **2f**

$C_{18}H_{24}N_3O_2P \cdot 2.5 H_2O$ (390.4) ber.: C 55.45 % H 7.37 % N 10.78 %

gef.: C 55.70 % H 7.20 % N 10.62 %

12.4.7 Darstellung von 2g

Zu einer Suspension von 0.23 g (3.6 mmol) KOH in Dimethylsulfoxid wurden 1.0 g (3.3 mmol) (*o*-Kaliumsulfonatophenyl)phenylphosphan sowie 0.4 g (5.4 mmol) *rac*-Glycidol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 70 °C erhitzt, woraufhin es sich im Laufe von 3 h entfärbte. Anschließend wurden 5 ml Wasser zugefügt und mit konz. HCl neutralisiert. Die flüchtigen Anteile wurden nun bei 80 °C im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in Methanol aufgenommen. Der KCl-Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung abschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (65 % d. Th.) *rac*-2,3-Dihydroxypropyl-1-phenyl-[*o*-(kaliumsulfonato)-phenyl]phosphan (**2g**)

C ₁₅ H ₁₆ KO ₅ PS (378.4)	ber.: C 47.61 %	H 4.26 %
	gef.: C 47.95 %	H 4.78 %

12.5 Direkte und indirekte Derivatisierung der Verbindungen 2a und 2d

12.5.1 Darstellung von *rac*- und (*R*)-(+)-(2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolano-4-methyl)-diphenylphosphan sowie *rac*- und (*R,R*)-(-)-Bis(2-Phenyl-1,3,2-dioxa-borolano-4-methyl)phenylphosphan (**3a, 3b**)

Einer Suspension von 0.9 g (3.5 mmol) bzw. 1.47 g (5.6 mmol) *rac*-**2a** bzw. (*R*)-(-)-**2a** in 20 ml Dichlormethan wurden 0.42 g (3.5 mmol) bzw. 0.7 g (5.6 mmol) Benzolboronsäure, gelöst in Dichlormethan, zugefügt und etwa 1 h gerührt. Hierbei

kam es zur Bildung von klaren Lösungen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden die Rohprodukte zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeuten: 0.90 g (74 % d. Th.) *rac*-**3a**

1.49 g (77 % d. Th.) (*R*)-(+)-**3a**

$C_{21}H_{20}BO_2P$ (346.2)	ber.: C 72.85 %	H 5.82 %	P 8.95 %
	gef.: C 72.52 %	H 5.92 %	P 9.30 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +9.0^\circ$ (c = 2, Chloroform)

In analoger Weise wurden, unter Verwendung von 3.58 g (13.9 mmol) bzw. 1.06 g (4.1 mmol) des Phosphans **2d** (*rac*- bzw. (*R,R*)-(-)-Form) sowie 3.38 g (27.7 mmol) bzw. 1.0 g (8.2 mmol) Benzolboronsäure, die Verbindungen *rac*- bzw. (*R,R*)-(-)-**3b** dargestellt.

Ausbeuten: 4.6 g (77 % d. Th.) *rac*-**3b**

1.4 g (80 % d. Th.) (*R,R*)-(-)-**3b**

$C_{24}H_{25}B_2O_4P$ (430.0)	ber.: C 67.03 %	H 5.96 %
	gef.: C 66.59 %	H 6.07 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -13.8^\circ$ (c = 1.7, Benzol)

12.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphane mit isopropylidengeschützten 2,3-Dihydroxypropyl-Substituenten

Die entsprechende Menge an primärem bzw. sekundärem Phosphan (Phenylphosphan, Diphenylphosphan bzw. Phenylmethylphosphan) wurde jeweils zu einer Suspension von 1.1 eq KOH in Dimethylsulfoxid gegeben, etwa 1 h bei RT gerührt und die intensiv rot gefärbten Lösungen anschließend, innerhalb von 30 min mit den

stöchiometrischen Mengen *rac*- bzw. (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat versetzt. Nach ca. 8 h waren die Lösungen nur noch schwach gelb gefärbt; sie wurden nun mit Wasser versetzt und dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden öligen Rohprodukte wurden sorgfältig im Vakuum getrocknet (80 °C, 0.01 mbar, mind. 18h) und, sofern möglich, zur weiteren Reinigung im Vakuum fraktionierend destilliert (**4c**).

Darüber hinaus wurde die Verbindung **4c** zur weiteren Umsetzung sowie aufgrund der geringeren Oxidationsempfindlichkeit in das Boran-Addukt überführt, dessen elementaranalytische Daten der Übersichtlichkeit halber hier aufgeführt sind.

rac-4a: Ansatz: 5.0 g (27.0 mmol) Diphenylphosphan
7.7 g (27.0 mmol) *rac*-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat
1.9 g (29.6 mmol) KOH

Ausbeute: 6.5 g (80 % d. Th.)

(R)-(+)-4a: Ansatz: 2.5 g (13.4 mmol) Diphenylphosphan
3.85 g (13.4 mmol) (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat
1.0 g (14.7 mmol) KOH

Ausbeute: 3.1 g (77 % d. Th.)

$C_{18}H_{21}O_2P$ (300.3) ber.: C 71.98 % H 7.05 % P 10.31 %
gef.: C 71.71 % H 6.65 % P 9.76 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +14.5^\circ$ (c = 1, Benzol)

(R,R)-(+)-4d: Ansatz: 1.64 g (14.9 mmol) Phenylphosphan
8.53 g (29.8 mmol) (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat
2.16 g (33.9 mmol) KOH

Ausbeute: 4.1 g (81 % d. Th.)

$C_{18}H_{27}O_4P$ (338.4) ber.: C 63.89 % H 8.04 %

gef.: C 63.55 % H 7.81 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +32.8^\circ$ (Reinsubstanz)

[(*R,S*)_P,*R*_C]-4c: Ansatz: 5.04 g (45.8 mmol) Phenylphosphan

13.1 g (45.8 mmol) (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat

3.20 g (50.3 mmol) KOH

Ausbeute: 6.7 g (65 % d. Th.)

C₁₂H₁₇O₂P (224.2)

ber.: C 64.27 % H 7.64 %

gef.: C 63.83 % H 7.67 %

[(*R,S*)_P,*R*_C]-4c • BH₃

C₁₂H₂₀BO₂P (238.1)

ber.: C 60.54 % H 8.47 %

gef.: C 60.72 % H 8.31 %

[(*R,S*)_P,*R*_C]-4b: Ansatz: 1.08 g (8.7 mmol) Phenylmethylphosphan

2.49 g (8.7 mmol) (*R*)-(-)-2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-tosylat

0.63 g (9.6 mmol) KOH

Ausbeute: 1.48 g (71 % d. Th.)

C₁₃H₁₉O₂P (238.3)

ber.: C 65.53 % H 8.04 %

gef.: C 65.25 % H 7.91 %

12.5.3 Darstellung von zusätzlich funktionalisierten Derivaten des Phosphans 4a

2,3-*O*-Isopropylidenglyceryl-1-[*m*-(*N,N*-dimethylguanidinium)phenyl]phosphan Iodid (4e)

0.55 g (2.45 mmol) des sekundären Phosphans **4c** wurden zusammen mit 0.71 g (2.45 mmol) *m*-Iodphenyl-*N,N*-dimethylguanidin in 10 ml Acetonitril gelöst, 28 mg (1.0

12.6 *Darstellung von chiralen zweizähligen Phosphanen, ausgehend vom sekundären Phosphan 4c*

12.6.1 **Methode A: Nucleophile Phosphinierung im „superbasischen“ Medium DMSO/KOH**

Die entsprechende Menge des sekundären Phosphans **4c** wurde zu einer Suspension von 1.1 Äquivalenten KOH in Dimethylsulfoxid gegeben und das Reaktionsgemisch etwa 1 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.5 Äquivalenten des jeweiligen Alkyldihalogenids bzw. Alkylditosylats, ebenfalls in Dimethylsulfoxid langsam zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren bei RT (8 – 12 h) entfärbte sich die anfänglich intensiv orange gefärbte Lösung allmählich und wurde daraufhin mit etwa 50 % des Volumens an Wasser versetzt. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten und über Magnesiumsulfat getrockneten organischen Phasen vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Die zweizähligen Phosphane wurden zur Reinigung in ihre Bis-boran-Addukte überführt, da diese eine geringe Oxidationsempfindlichkeit und eine größere Tendenz zur Kristallisation zeigten. Auch die Trennung der entstandenen Diastereomere sollte auf diese Weise erleichtert werden. Elementaranalytische Daten, die sich auf diese Verbindungen beziehen, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit untenstehend mit aufgeführt.

(*S,S*)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis[(*R,R*)-2',3'-*O*-isopropyliden-glyceryl-1-phenylphosphino]butan (5a**)**

Ansatz: 15.3 g (68.2 mmol) **4c**

5.0 g (78 mmol) KOH

16.1 g (34.1 mmol) (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-toluolsulfonyl-2,3-isopropyliden-D-threitol

Ausbeute: 18.2 g (93 % d. Th.) **5a**

$C_{31}H_{44}O_6P_2$ (574.6)

ber.: C 64.79 % H 7.72 %

gef.: C 65.20 % H 7.63 %

(S,S)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis[(R,R)-2',3'-O-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]butan • 2BH₃ (5a • BH₃)

$C_{31}H_{50}B_2O_6P_2$ (602.3)

ber.: C 61.82 % H 8.37 %

gef.: C 61.52 % H 8.24 %

1,3-Bis-[(R,R)-2,3-O-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]propan (5b)

Ansatz: 1.84 g (8.2 mmol) **4c**

0.83 g (4.1 mmol) 1,3-Dibrompropan

0.60 g (9.4 mmol) KOH

Ausbeute: 1.56 g (78 % d. Th.) **5b**

$C_{27}H_{38}O_4P_2$ (488.5)

ber.: C 66.38 % H 7.84 %

gef.: C 66.28 % H 7.86 %

1,2-Bis-[(R,R)-2,3-O-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]ethan (5c)

Ansatz: 1.34 g (6.0 mmol) **4c**

1.14 g (3.0 mmol) Ethylenglykolditosylat

0.43 g (6.7 mmol) KOH

Ausbeute: 1.14 g (80 % d. Th.) **5c**

1,2-Bis-[(R,R)-2,3-O-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]ethan • 2BH₃ (5c • BH₃)

$C_{26}H_{42}B_2O_4P_2$ (502.2)

ber.: C 62.18 % H 8.43 %

gef.: C 61.85 % H 8.32 %

1,1-Bis-[(*R,R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]methan (5d)Ansatz: 1.96 g (8.7 mmol) **4c**

0.37 g (4.4 mmol) Dichlormethan

0.64 g (10.0 mmol) KOH

Ausbeute: 1.65 g (82 % d. Th.) **5d****1,1-Bis-[(*R,R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]methan • 2BH₃
(5d • BH₃)**C₂₅H₄₀B₂O₄P₂ (488.1)

ber.: C 61.51 % H 8.26 %

gef.: C 61.19 % H 8.34 %

12.6.2 Methode B: Nucleophile Phosphinierung von Alkyldihalogeniden mit Lithiumphosphiden

Die zunächst generierten Boranaddukte (s. u.) des sekundären Phosphans **4c** wurden in Diethylether vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit der stöchiometrischen Menge *n*-Butyllithium (1.6 m Lösung in Hexan) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde etwa 1 h nachgerührt und anschließend, ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, die entsprechende Menge des Alkyldihalogenids, gelöst in Diethylether, hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht weitergerührt, wobei es sich allmählich erwärmte. Zur Abtrennung der wasserlöslichen Bestandteile wurde nun dreimal mit Wasser (je 50 % des Lösungsmittelvolumens) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung bzw. zur Trennung der erhaltenen diastereomeren Boran-Addukte wurden die Rohprodukte aus Alkohol umkristallisiert.

1,2-Bis-[(*R,R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino)-methyl]-benzol•2BH₃ (5e • BH₃)Ansatz: 1.24 g (5.2 mmol) **4c • BH₃**3.25 ml (5.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lsg. in Hexan)

0.69 g (2.6 mmol) α,α' -Dibromxylol

Ausbeute: 1.17 g (78 % d. Th.) **5e** • **BH₃** (Diastereomerengemisch)

$C_{32}H_{46}B_2O_4P_2$ (578.3)

ber.: C 66.46 % H 8.02 %

gef.: C 66.31 % H 8.01 %

2,6-Bis-[(*R,R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino)-methyl]pyridin • 2BH₃ (5f** • **BH₃**)**

Ansatz: 1.05 g (4.4 mmol) **4c** • **BH₃**

2.80 ml (4.4 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lsg. in Hexan)

0.39 g (2.2 mmol) α,α' -Dichlorlutidin

Ausbeute: 0.93 g (73 % d. Th.) **5f** • **BH₃** (Diastereomerengemisch)

$C_{31}H_{45}B_2NO_4P_2$ (579.2)

ber.: C 64.28 % H 7.83 %

gef.: C 64.10 % H 7.77 %

1,3-Bis-[(*R,R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino]-2,2-dimethylpropan • 2BH₃ (5g** • **BH₃**)**

Ansatz: 1.98 g (8.3 mmol) **4c** • **BH₃**

3.3 ml (8.3 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lsg. in Hexan)

0.59 g (4.15 mmol) 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan

Ausbeute: 1.69 g (75 % d. Th.) **5g** • **BH₃** (Diastereomerengemisch)

$C_{29}H_{48}B_2O_4P_2$ (544.2)

ber.: C 64.00 % H 8.89 %

gef.: C 63.34 % H 8.51 %

12.7 Schutzgruppensynthesen

12.7.1 Einführung und Abspaltung der Boran–Schutzgruppen

Zur Einführung der Boran-Schutzgruppen wurde das jeweilige Phosphan (sekundär, tertiär oder ditertiär) mit der stöchiometrischen Menge Boran-Dimethylsulfid-Komplex (ca. 10.0 – 10.2 M Lösung in Dimethylsulfid) umgesetzt. Hierbei wurde das Phosphan teilweise in Reinsubstanz, gegebenenfalls auch gelöst in THF, eingesetzt. Nach zwei- bis vierstündigem Rühren wurde das überschüssige Dimethylsulfid sowie eventuell vorhandenes Lösungsmittel im Vakuum bei 80 °C entfernt. Alle Umsetzungen verliefen quantitativ.

Zur Abspaltung der Boran-Schutzgruppen wurden die jeweiligen Verbindungen in Reinsubstanz vorgelegt, mit einem 10- bis 20-fachen Überschuss an Morpholin versetzt und bei 70 °C 2 – 6 h gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wurde das überschüssige Morpholin sowie das entstandene Morpholin-Boran-Addukt im Vakuum bei 0.01 mbar und 80 °C entfernt.

12.7.2 Einführung und Abspaltung der Sulfid-Schutzgruppe

Die Überführung des zweizähligen Phosphans **5a** in das entsprechende Phosphansulfid erfolgte durch Umsetzung des Phosphans mit der stöchiometrischen Menge elementaren Schwefels in Benzol. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 16 h bei RT gerührt; hierbei bildete sich allmählich eine klare Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (80 °C, 0.01 mbar) erhielt man das Phosphansulfid als farblosen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

Ansatz: 1.77 g (3.1 mmol) **5a**

0.10 g (3.1 mmol) S₈

Ausbeute: 1.98 g (100 % d. Th.) **5a(S)**

C₃₁H₄₄O₆P₂S₂ (638.7)

ber.: C 58.29 % H 6.94 %

gef.: C 58.50 % H 7.01 %

Die Abspaltung des Schwefels erfolgte durch Reduktion mit Raney-Nickel in Methanol bei 60 – 70 °C über einen Zeitraum von 24 h.

12.7.3 Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen der Phosphane **4a**, **5a** und des Sulfids von **5a**

2.31 g (4.0 mmol) des zweizähligen Phosphans **5a**, 0.7g (2.3 mmol) **4a** bzw. 0.6 g (0.9 mmol) **5a(S)** wurden in ca. 10 ml THF vorgelegt, mit 10 (**5a**) bzw. 5 ml 2 M HCl versetzt und 16h bei 50 – 60 °C gerührt. Anschließend wurde mit wäßriger KOH neutralisiert und nach Phasentrennung die organische Phase vom Lösungsmittel befreit (70 °C, 0.01 mbar).

Ausbeute: 1.46 g (80 % d. Th.) (*S,S*)-2,3-dihydroxy-1,4-bis[(*R,R*)-2,3-dihydroxypropyl-1-phenylphosphino]butan (**5h**)

C₂₂H₃₂P₂O₆ (454.42)

ber.: C 58.14 % H 7.10 %

gef.: C 58.33 % H 7.65 %

Ausbeute: 0.5 g (82 % d. Th.) **2a**

$[\alpha]_D^{20} = -18.0^\circ$ (c = 10 in Dichlormethan)

Ausbeute: 0.4 g (82 % d. Th.) **5h(S)**

12.8 *Darstellung der Phosphinoessigsäuren*

12.8.1 **Darstellung von Phenylphosphinoessigsäure (24)**

In einen Dreihalskolben wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 100 ml Ammoniak einkondensiert und portionsweise 1.04 g (45.2 mmol) Natrium hinzugegeben. Anschließend wurden 5.0 g (45.4 mmol) Phenylphosphan langsam zugetropft. Die nach vollständiger Zugabe intensiv gelb gefärbte Lösung wurde 1 h nachgerührt und im Anschluß mit 4.66 g (40.0 mmol) Chloressigsäure-Na-Salz versetzt, das über eine Feststoffbirne zudosiert wurde. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der verbleibende Rückstand in 50 ml 2 M H_2SO_4 aufgenommen und dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 5.9 g (77 % d. Th.) **24**

Zur Überführung in das Natrium-Salz wurden 1.2 g (7.1 mmol) der Phenylphosphinoessigsäure in 5 ml Wasser digeriert und mit einer äquimolaren Menge (0.29 g) NaOH versetzt. Es bildete sich eine klare Lösung, die auf 50 % ihres Volumens eingeeengt wurde. Die Isolierung des Phenylphosphinoessigsäure-Na-Salzes erfolgte durch Umfällung aus 20 ml Ethanol sowie anschließender Trocknung im Vakuum.

Ausbeute: 1.2 g (90 % d. Th.)

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NaO}_2\text{P}$ (190.1)

ber.: C 50.54 % H 4.24 %

gef.: C 50.34 % H 4.15 %

12.8.2 Darstellung von 25 und 26

0.52 g (5.6 mmol) bzw. 0.90 g (9.8 mmol) Phosphinoessigsäure wurden vorgelegt, mit 1.59 g (11.3 mmol) 1-Decen bzw. 3.29 g (19.6 mmol) 1-Dodecen versetzt und die Reaktionsgemische auf 60 - 70 °C erwärmt. Zu Beginn der Umsetzung sowie nach ca. 4 h wurde eine Spatelspitze AIBN zugefügt. Nach 8 h wurde das Ölbad entfernt. Beim Abkühlen erhielt man einen farblosen Niederschlag, der abfiltriert und anschließend aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeuten: 1.96 g (93 % d. Th.) Bisdecylphosphinoessigsäure (**25**)

3.98 g (95 % d. Th.) Bisdodecylphosphinoessigsäure (**26**)

$C_{22}H_{45}O_2P$ (372.6)

ber.: C 70.92 % H 12.17 %

gef.: C 70.82 % H 11.95 %

$C_{26}H_{53}O_2P$ (428.7)

ber.: C 72.84 % H 12.46 %

gef.: C 72.65 % H 12.35 %

12.9 Darstellung von 21 und 22

Zu einer Lösung von 2.66 g (14.3 mmol) Diphenylphosphan bzw. 1.84 g (16.7 mmol) Phenylphosphan in je 20 ml Toluol wurden 2.00 g (14.3 mmol) bzw. 2.34 g (16.7 mmol) Cylohexen-1-carbonsäuremethylester gegeben. Nach Zugabe von jeweils 10 mol% (0.15 bzw. 0.17 g) Kalium-*tert.*-butylat wurden die leicht gelb gefärbten Reaktionsmischungen für 1 h auf ca. 70 °C erhitzt, anschließend mit 10 ml Wasser versetzt und mit 10 %iger HCl neutralisiert. Die Toluol-Phasen wurden abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte im Falle von Verbindung **21** durch Umkristallisation aus Methanol, im Falle der Verbindung **22** durch fraktionierende Destillation im Vakuum.

Ausbeuten: 2.6 g (56 % d. Th.) Cyclohexyl-1-diphenylphosphino-2-carbonsäuremethylester **21**

2.8 g (67 % d. Th.) Cyclohexyl-1-phenylphosphino-2-carbonsäuremethylester **22**

$C_{20}H_{23}O_2P$ (326.4) ber.: C 73.60 % H 7.10 %

gef.: C 73.39 % H 7.13 %

$C_{14}H_{19}O_2P$ (250.3) ber.: C 67.19 % H 7.65 %

gef.: C 66.94 % H 7.44 %

12.10 *Darstellung der chiralen Phosphanliganden mit Phosphan-systemen*

12.10.1 *Darstellung von (R,R)-2,5-Dimethylphosphan (17)*

In einem Dreihalskolben wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 300 ml Ammoniak einkondensiert und portionsweise 5.4 g (234 mmol) Natrium gelöst. Mit einem Überdruck von ca. 0.1 bar wurde nun, ebenfalls portionsweise, Phosphan zudosiert, bis die Lösung eine leichte Gelbfärbung annahm. Durch weiteres Einleiten von PH_3 wurde die Lösung mit Phosphan gesättigt und anschließend mit 21.1 g (117 mmol) cyclischem Sulfat (**15**) über eine Feststoffbirne umgesetzt. Nachdem der Ammoniak vollständig verdampft war, wurde der Rückstand in 300 ml Diethylether aufgenommen und 2 Tage bei RT rühren gelassen. Zur Aufarbeitung wurde zunächst vom entstandenen Natriumsulfat über eine Umkehrfritte abfiltriert, der zurückbleibende Feststoff gründlich mit dreimal 100 ml Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel anschließend bei Normaldruck abdestilliert. Fraktionierende Destillation, ebenfalls bei Normaldruck, lieferte 7.4 g des gewünschten enantiomerenreinen Produkts; dies entspricht einer Ausbeute von 54.5 %

Der zurückbleibende Feststoff enthielt neben Natriumsulfat auch das Zwischenprodukt der beschriebenen Synthese ((2*R*,5*S*)-Natrium-2-phosphinohex-5-ylsulfat (**16**)). Dieses konnte durch Extraktion des Feststoffes mit 200 ml Methanol isoliert werden.

12.10.2 Darstellung von 19

Zu einer Menge von 0.62 g (5.3 mmol) (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholan (**17**) wurden zunächst 0.53 ml einer 10 molaren Lösung von Boran-Dimethylsulfid-Komplex gegeben und etwa 2 h gerührt. Überschüssiges Dimethylsulfid wurde anschließend im Vakuum entfernt, 10 ml THF als Lösungsmittel hinzugegeben und der Ansatz auf –60 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 2.1 ml *n*-BuLi (2.5 m in Diethylether) wurde weitere 90 min nachgerührt und daraufhin eine Lösung von 1.25 g (2.65 mmol) (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-toluolsulfonyl-2,3-isopropyliden-D-threitol in 5 ml THF zugetropft. Nach erneutem zwölfstündigen Rühren wurde die Lösung dreimal mit 5 ml Wasser extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde abschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.90 g (88 % d. Th.) (*S,S*)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-
[(*R,R*)-2',5'-dimethylphospholan-1'-yl]butan • 2
BH₃ **19**

C₁₉H₄₂B₂O₂P₂ (386.1)

ber.: C 59.10 % H 10.96 %

gef.: C 58.66 % H 10.86 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +14.7^\circ$ (c = 1.7, Chloroform)

12.10.3 Darstellung von 20

Durch analoge Umsetzung von 1.00 g (2.12 mmol) (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-toluolsulfonyl-2,3-isopropyliden-D-threitol mit nur einem Äquivalent (*R,R*)-2,5-Dimethylphospholan (0.25 g, 2.12 mmol) läßt sich gezielt das einfache Substitutionsprodukt erzeugen. Die Aufarbeitung erfolgte in der in Kap. 12.10.2 beschriebenen Weise, das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.78 g (86 % d. Th.) (*S,S*)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1-[(*R,R*)-2',5'-dimethylphospholan-1'-yl]-4-(*p*-toluolsulfonyl)butan •BH₃ (**20**)

C₂₀H₃₄BPO₅S (428.3)

ber.: C 56.08 % H 8.00 % S 7.49 %

gef.: C 55.68 % H 7.87 % S 7.40 %

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +11.0^\circ$ (c = 0.78, Chloroform)

12.11 Darstellung der Phosphonatophosphane

12.11.1 Palladium-katalysierte Synthese von 28 und 29

Die *o*- bzw. *m*-Iodobenzylphosphonsäurediethylester wurden in sorgfältig entgastem Toluol vorgelegt, Triethylamin und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zugegeben und zuletzt die entsprechende Menge Diphenylphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischungen wurden auf 80 – 90 °C erwärmt und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Zur Aufarbeitung wurde den Ansätzen das gleiche Volumen an Wasser zugefügt und anschließend mit zusätzlich zweimal 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml einer 1 M Kaliumcyanid-

Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum (60 °C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Im Falle der *ortho*-Verbindung enthielt das erhaltene Rohprodukt geringe Mengen an Phosphanoxiden als Verunreinigungen. Um diese abzutrennen wurde das ölige Produkt mit einem geringen Überschuß an 1 M Boran-THF-Lösung umgesetzt. Nach Einengen des Ansatzes auf ca. 30 % wurde dieser über Nacht stehen gelassen, woraufhin das entstandene Phosphan-Boran-Addukt in reiner Form auskristallisierte.

***o*-Diphenylphosphinobenzylphosphonsäurediethylester • BH₃ (30):**

Ansatz: 15.7 g (44.3 mmol) *o*-Iodbenzylphosphonsäurediethylester

8.26 g (44.3 mmol) Diphenylphosphan

4.94 g (48.7 mmol) Triethylamin

≈ 500 mg Pd(PPh₃)₄ (≈ 1 mol%)

50 ml 1 M BH₃-THF-Lösung

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 11.3 g (60 % d. Th.) **30**

C₂₃H₂₉BO₃P₂ (426.2)

ber.: C 64.81 % H 6.86 %

gef.: C 64.78 % H 7.00 %

***m*-Diphenylphosphinobenzylphosphonsäurediethylester (29):**

Ansatz: 31.5 g (89.0 mmol) *m*-Iodbenzylphosphonsäurediethylester

16.6 g (89.1 mmol) Diphenylphosphan

9.9 g (98 mmol) Triethylamin

~ 1 g Pd(PPh₃)₄ (~ 1 mol%)

Reaktionsdauer: 4 h

Ausbeute: 33.0 g (90 % d. Th.) **29**

C₂₃H₂₆O₃P₂ (412.3)

ber.: C 67.00 % H 6.36 %

gef.: C 67.12 % H 6.39 %

12.11.2 Darstellung der Dinatriumphosphonate **31** und **32**

Zu den Lösungen der Verbindungen **28** und **29** in 30 ml Dichlormethan wurde die entsprechende Menge an Bromtrimethylsilan gegeben und die Ansätze jeweils 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Ethylbromid im Vakuum (50 °C, 0.01 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 30 ml Aceton gelöst und mit Wasser versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT, Abziehen des Lösungsmittels sowie des Hexamethyldisiloxans im Vakuum (50 °C, 0.01 mbar) verblieben die freien Phosphonsäuren als farblose Feststoffe.

Die *meta*-substituierte Verbindung wurde in 20 ml Wasser suspendiert und mit der entsprechenden Menge an 2 M NaOH versetzt, woraufhin sich eine klare Lösung bildete. Diese wurde auf 50 % ihres Volumens eingengt und das Produkt **32** aus 100 ml Ethanol umgefällt.

Im Falle der *ortho*-substituierten Verbindung wurde die freie Phosphonsäure mit 20 ml 2 M NaOH umgesetzt und zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen schied sich das Dinatriumsalz **31** in Form farbloser Kristalle ab.

Dinatrium-*o*-Diphenylphosphinobenzylphosphonat (31):

Ansatz: 2.5 g (6.1 mmol) *o*-Diphenylphosphinobenzylphosphonsäurediethylester
2.8 g (18 mmol) Trimethylbromsilan

Ausbeute: 1.72 g (68 % d. Th.) **31**

$C_{19}H_{16}Na_2O_3P_2 \cdot H_2O$ (418.3)

ber.: C 54.56 % H 4.34 %

gef.: C 55.03 % H 4.32 %

Dinatrium-*m*-Diphenylphosphinobenzylphosphonat (32):

Ansatz: 9.14 g (22.2 mmol) *m*-Diphenylphosphinobenzylphosphonsäurediethylester
10.2 g (66.5 mmol) Trimethylbromsilan
11.1 ml 2 M NaOH

Ausbeute: 6.0 g (68 % d. Th.) **32**

$C_{19}H_{16}Na_2O_3P_2$ (400.3)

ber.: C 57.01 % H 4.03 %

gef.: C 56.95 % H 4.35 %

12.12 Darstellung der Übergangsmetallkomplexe

12.12.1 Darstellung der Palladium(II)-Komplexe L_2PdCl_2 (6-8)

Die Phosphanliganden **2a** (1.46 g, 5.6 mmol), **3a** (0.42 g, 1.2 mmol) und **4a** (0.50 g, 1.66 mmol) wurde jeweils in 10 ml Dichlormethan gelöst und 0.80 g (2.8 mmol), 0.17 g (0.6 mmol) bzw. 0.24 g (0.83 mmol) 1,5-Cyclooctadien-Palladium(II)-chlorid hinzugefügt. Die Ansätze wurden 3 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum (50 °C, 0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Die Palladium-Komplexe blieben als gelbe bis orange-braune Feststoffe zurück.

Ausbeuten: 1.92 g (98 % d. Th.) **6**

0.43 g (83 % d. Th.) **7**

0.62 g (96 % d. Th.) **8**

6: $C_{30}H_{34}Cl_2O_4P_2Pd$ (697.9)

ber.: C 51.63 % H 4.91 %

gef.: C 50.99 % H 5.24 %

7: $C_{42}H_{40}B_2Cl_2O_4P_2Pd$ (869.7)

ber.: C 58.00 % H 4.64 %

gef.: C 57.82 % H 4.58 %

8 $C_{36}H_{42}Cl_2O_4P_2Pd$ (778.0)

ber.: C 55.58 % H 5.44 %

gef.: C 55.31 % H 5.28 %

12.12.2 Darstellung von **9**

Zu einer Lösung von 0.17 g (0.24 mmol) **6** in 15 ml Toluol wurden 0.22 g (1.06 mmol) Silber(I)perchlorat, gelöst in 5 ml Toluol, gegeben und die Reaktionsmischung 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, anschließend filtriert und das Filtrat auf 10 ml eingengt. Durch Zugabe von 10 ml Diethylether erhielt man einen Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.18 g (92 % d. Th.) Bis[(*R*)-(-)-2,3-dihydroxypropyl-1-diphenylphosphan]-palladium(II)diperchlorat (**9**)

$C_{30}H_{34}Cl_2O_{12}P_2Pd$ (825.9)

ber.: C 43.63 % H 4.15 %

gef.: C 43.65 % H 3.87 %

12.12.3 Darstellung der Rhodium(I)-Komplexe (**10-13**)

(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)[(*R*)-(-)-2,3-dihydroxypropyl-1-diphenylphosphan]-rhodium(I)chlorid (10**)**

Zu einer Suspension von 0.49 g (1.06 mmol) Di- μ -chloro-bis-[(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-rhodium(I) in 8 ml Methanol wurde eine Lösung von 0.55 g (2.12 mmol) des Phosphanliganden **2a** in 5 ml Methanol gegeben und die Reaktionsmischung 2 h gerührt. Der Reaktionsverlauf war mit einem Farbwechsel von gelb nach orange verbunden. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhielt den Rhodium(I)-Komplex als orange gefärbten Feststoff.

Ausbeute: 0.98 g (94 % d. Th.) **10**

$C_{22}H_{25}ClO_2PRh$ (490.8)

ber.: C 53.84 % H 5.13 %

gef.: C 53.32 % H 5.11 %

Rhodium(I)-Komplexe 11 und 12

Die Phosphanliganden **4a** und **5b** wurden in Aceton gelöst, die entsprechenden Mengen an $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ sowie Kaliumhexafluorophosphat hinzugefügt und die Reaktionsmischungen 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurden sie filtriert, auf ein Volumen von 5 ml eingengt und mit 20 ml Diethylether versetzt. Der sich daraufhin bildende Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt die Rhodium(I)-Komplexe als orangefarbene Pulver.

(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[(R)-(+)-2,3-O-isopropylidenglyceryl-1-diphenylphosphan]rhodium(I)hexafluorophosphat (11)

Ansatz: 1.00 g (3.33 mmol) **4a**

0.38 g (0.83 mmol) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$

0.31 g (1.67 mmol) Kaliumhexafluorophosphat

Ausbeute: 1.5 g (96 % d. Th.) **11**

$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Rh}$ (940.7)

ber.: C 54.90 % H 5.36 %

gef.: C 54.06 % H 5.33 %

(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)[1,3-bis{(R,R)-2,3-O-isopropylidenglyceryl-1-phenylphosphino}propan]rhodium(I)hexafluorophosphat (12)

Ansatz: 0.82 g (1.68 mmol) **5b**

0.39 g (0.84 mmol) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$

0.31 g (1.68 mmol) Kaliumhexafluorophosphat

Ausbeute: 1.32 g (98 % d. Th.) **12**

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Rh}$ (828.6)

ber.: C 49.29 % H 5.60 %

gef.: C 49.10 % H 5.58 %

12.13 *Bestimmung der katalytischen Aktivität am Beispiel einer „Suzuki-Kupplung“*

12.13.1 **Darstellung von *m*-Bromphenyldiphenylphosphanoxid**

Zu einer Lösung von 12.02 g (35.2 mmol) *m*-Bromphenyldiphenylphosphan in 20 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung 20 ml einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fiel als farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 11.4 g (91 % d. Th.)

12.13.2 **Darstellung der Palladium-Katalysatoren**

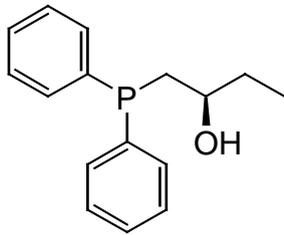
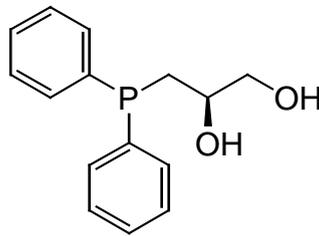
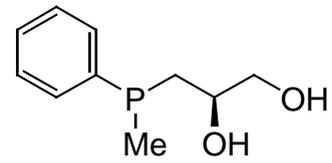
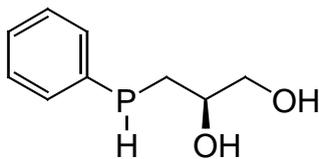
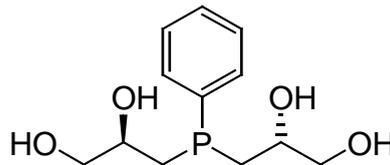
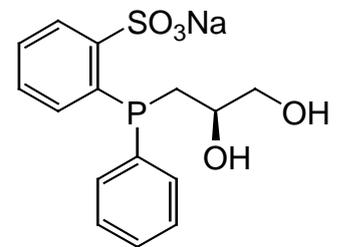
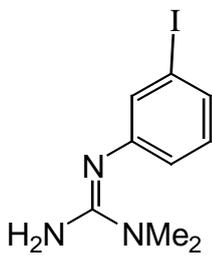
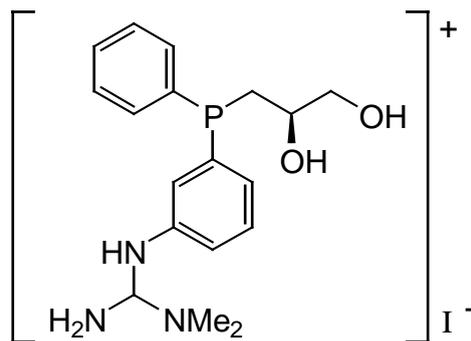
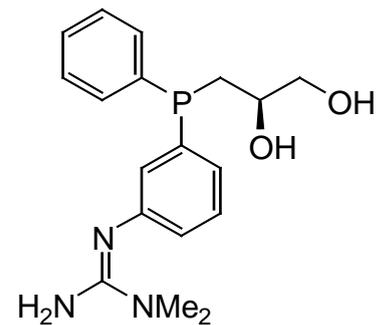
Zur Herstellung einer geeigneten Pd-Maßlösung wurden 0.225 g (1 mmol) Palladiumacetat in 100 ml Ethylenglykol gelöst; von dieser 0.01 M Lösung wurden dann entsprechende Mengen entnommen, mit Ethylenglykol auf ein Volumen von 5 ml aufgefüllt und mit 8 Äquivalenten des jeweiligen Phosphanliganden umgesetzt. Nach 30 minütigem Rühren wurde diese Lösung der Reaktionsmischung als Katalysatorlösung zugefügt und somit die Katalyse gestartet.

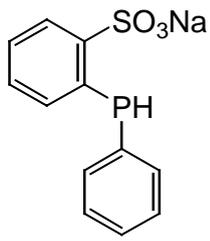
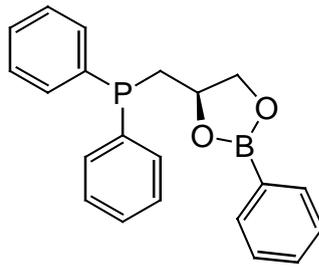
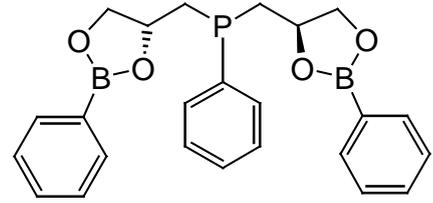
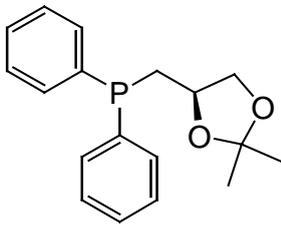
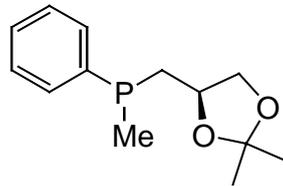
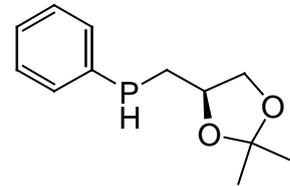
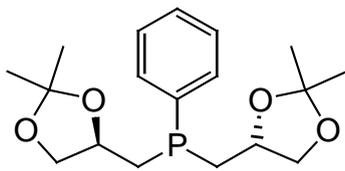
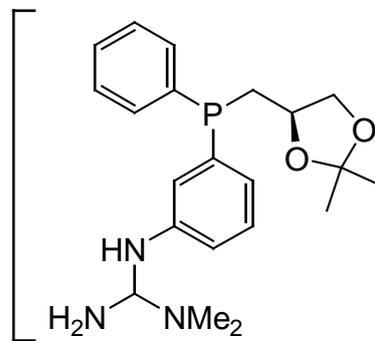
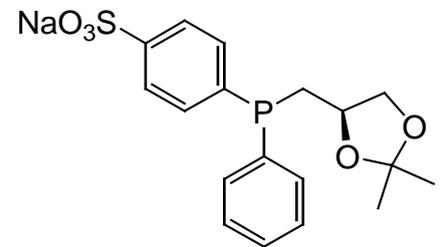
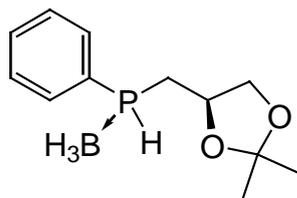
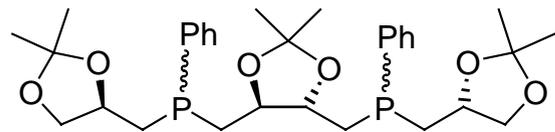
12.13.3 **Versuchsvorschrift für die „Suzuki-Kupplung von (*m*-Bromphenyl)diphenylphosphanoxid mit Benzolboronsäure**

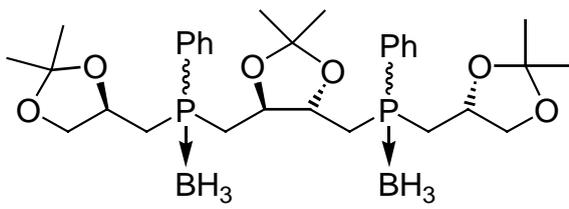
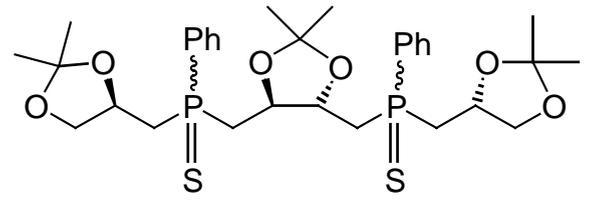
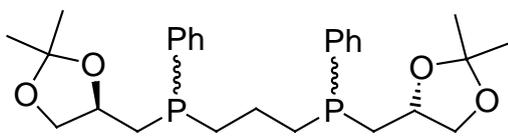
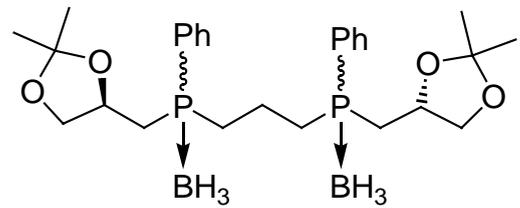
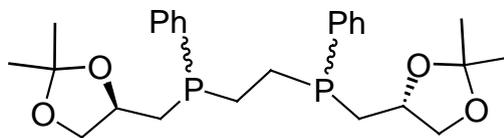
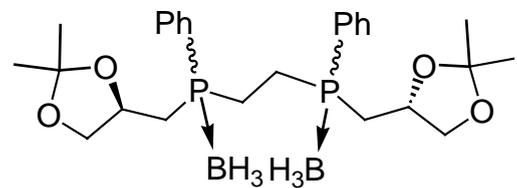
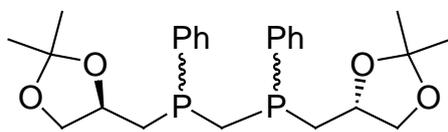
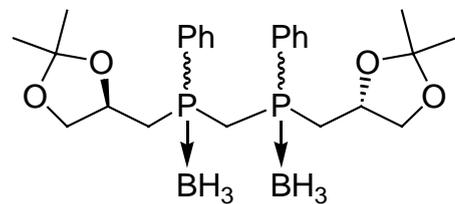
Die Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) (*m*-Bromphenyl)diphenylphosphanoxid, 0.38 g (3.1 mmol) Benzolboronsäure und 0.85 g (6.16 mmol) Kaliumcarbonat in 15 ml Toluol

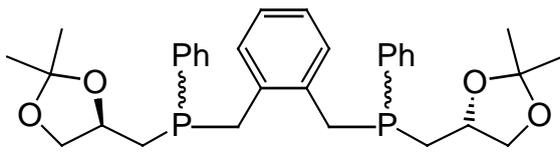
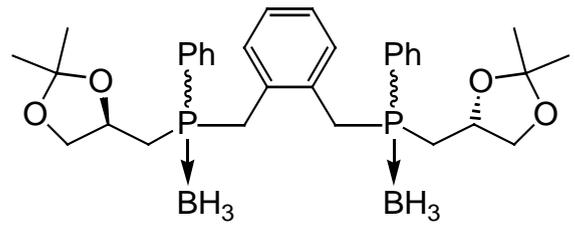
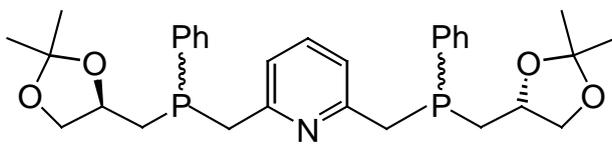
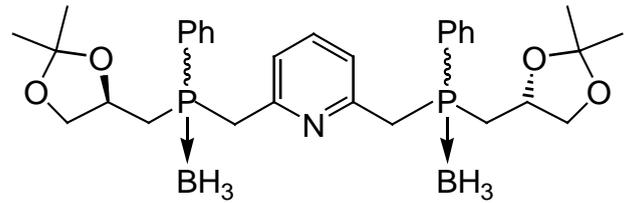
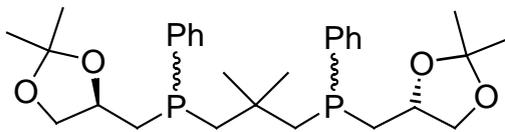
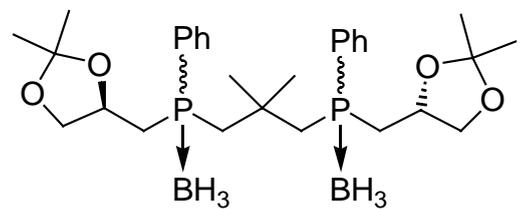
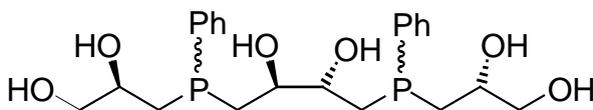
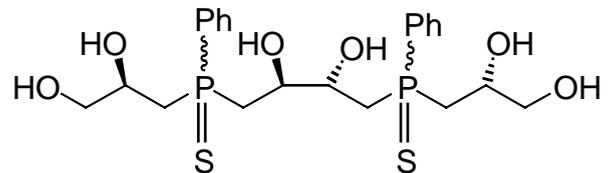
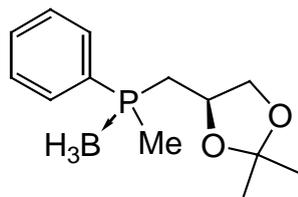
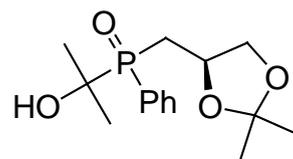
bzw. DME wurde sorgfältig von gelöstem Sauerstoff befreit, im Falle der wasserlöslichen Komplexkatalysatoren mit 10 ml Wasser versetzt und auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe der jeweiligen Katalysatorlösungen gestartet. Im weiteren Verlauf wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung die Konzentrationen des Edukts und des Produkts bestimmt (s. Kap. 6).

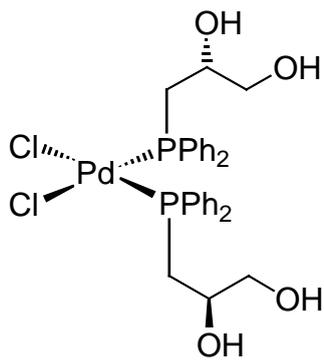
13 Verzeichnis der Verbindungen

**1****2a****2b****2c****2d****2g****E1****2e****2f**

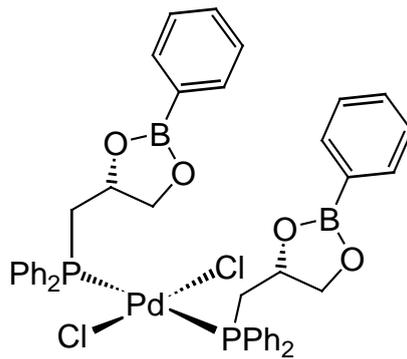
**E2****3a****3b****4a****4b****4c****4d****4e****4f****4c • BH₃****5a**

**5a • BH₃****5a(S)****5b****5b • BH₃****5c****5c • BH₃****5d****5d • BH₃**

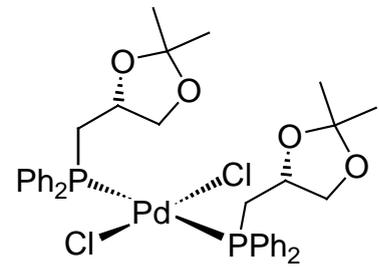
**5e****5e • BH₃****5f****5f • BH₃****5g****5g • BH₃****5h****5h(S)****4b • BH₃****4g**



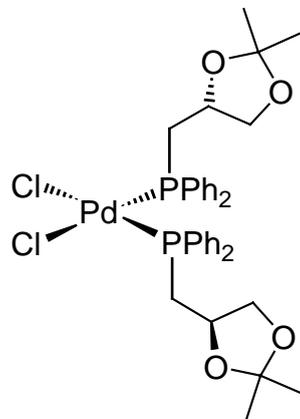
6



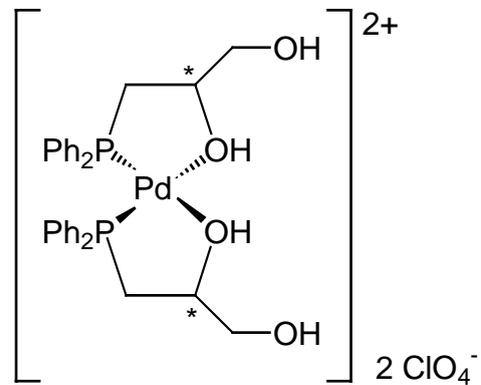
7



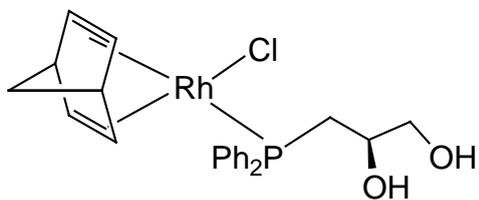
trans-8



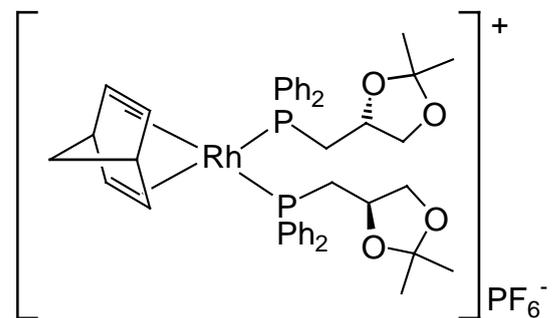
cis-8



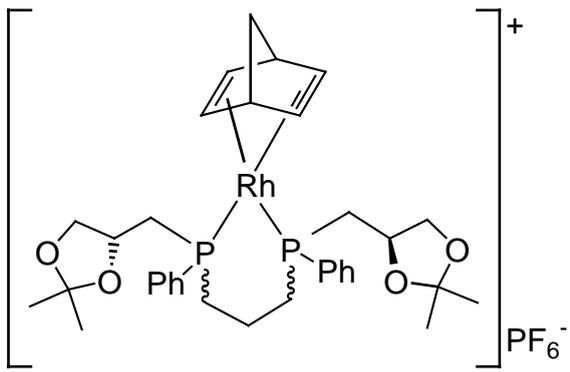
9



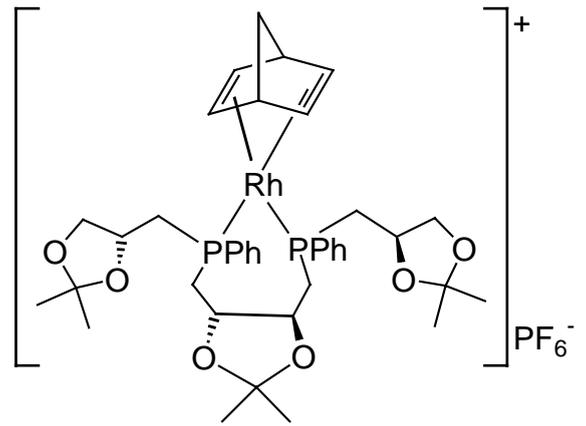
10



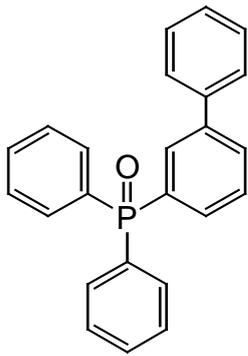
11



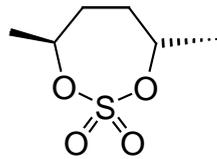
12



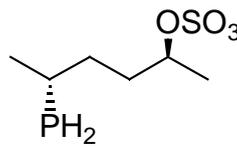
13



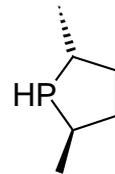
14



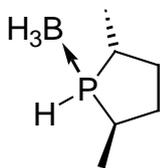
15



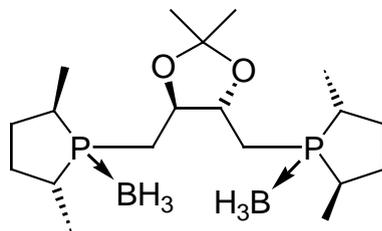
16



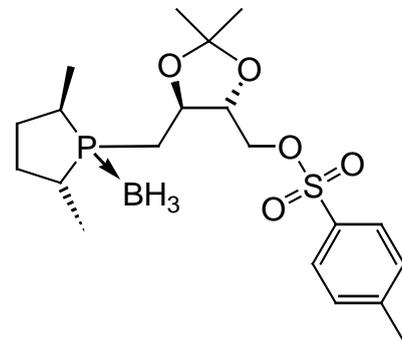
17



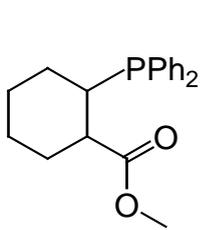
18



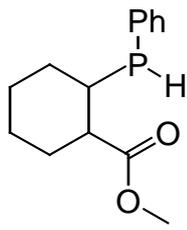
19



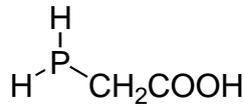
20



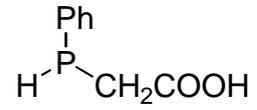
21



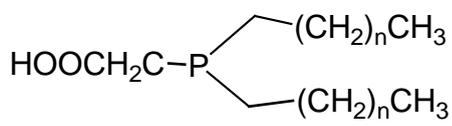
22



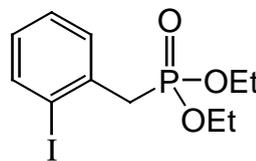
23



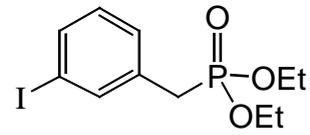
24



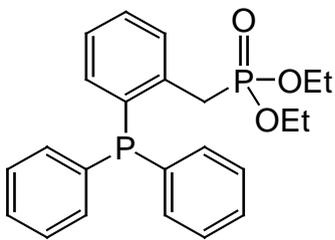
25: n = 8
26: n = 10



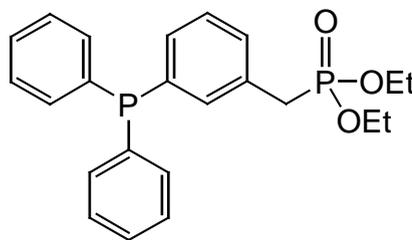
27a



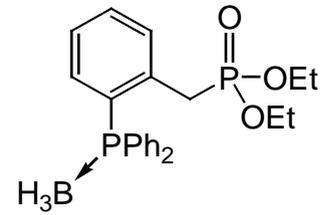
27b



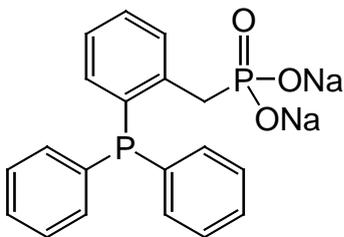
28



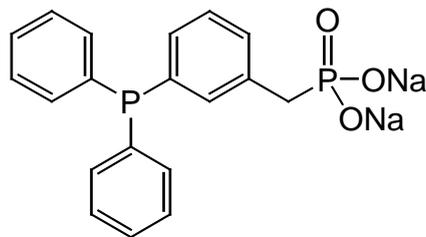
29



30



31



32

14 Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Osborne, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc A* **1966**, 1711
- [2] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1968**, 1445
- [3] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034
- [4] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 481
- [5] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429
- [6] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4053
- [7] H. Takahashi, T. Morimoto, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1987**, 855
- [8] G. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 1466
- [9] H. Brunner, F. Prester, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 401
- [10] A. Kinting, H. Krause, M. Capka, *J. Mol. Catal.* **1985**, 33, 215
- [11] R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 249
- [12] R. Selke, H. Pracejus, *J. Mol. Catal.* **1986**, 37, 213
- [13] S. Saito, Y. Nakamura, Y. Morita, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 5284
- [14] D. Sinou, D. Lafont, G. Descotes, T. Dayrit, *Nouv. J. Chim.* **1983**, 7, 291
- [15] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953
- [16] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299
- [17] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535
- [18] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van der Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3081
- [19] G. Zassinovich, F. Grisoni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, C24
- [20] T. Hayashi, K. Kanehira, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4417
- [21] M. J. Burk, A. Pizzano, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 250
- [22] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518
- [23] T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4351
- [24] T. Hayashi, K. Kanehira, T. Hagihara, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 113

- [25] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27
- [26] A. Börner, A. Klessm, R. Kempe, D. Heller, J. Holz, W. Baumann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 767
- [27] J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1997**, 983
- [28] a) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 408
b) B. Cornils, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 1136
- [29] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Bd. 2*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1996**
- [30]
- [31] a) L. Lecomte, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1989**, 52, L21
b) L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* **1989**, 8, 542
- [32] C. Lensink, J. G. de Vries,
- [33] F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg Chem* **1996**, 35, 4103
- [34] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99
- [35] a) W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21
b) V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 841
- [36] a) E. Renaud, R. B. Russel, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 403
b) R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1983**, 2, 1138
- [37] F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 275
- [38] A. Heßler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem* **1997**, 62, 2362
- [39] H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2325
- [40] a) D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9295

- b) M. Beller, J. G. E. Krauter, A. Zapf, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 793
- [41] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482
- [42] a) E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570
b) E. Kuntz, *French Patent* 2314190, **1975** [C. A. **1977**, 101944n]
- [43] a) A. Köckritz, A. Weigt, M. Kant, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, 117, 287
b) T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6717
- [44] P. Machnitzki, *Dissertation*, BUGH-Wuppertal, **1999**
- [45] F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg Chem* **1996**, 35, 4103
- [46] a) O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1097
b) M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W. S. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2257
- [47] a) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Catalysis Today* **1998**, 42, 413
b) O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69
- [48] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117
- [49] W. A. Herrmann, *Hoechst High Chem Magazin* **1992**, 13, 15
- [50] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner, O. Schumann, *Ann* **1962**, 659, 49
- [51] K. Issleib, R. Reischel, *Chem. Ber.* **1964**, 98, 2086
- [52] K. Issleib, H.-M. Möbius, *Chem. Ber.* **1961**, 64, 102
- [53] H. Kagan, M. Tahar, J. C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 42, 5959
- [54] H. Brunner, A. Sicheneder, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5
- [55] G. Muller, D. Sainz, *J. Organomet. Chem* **1995**, 495, 103
- [56] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1922
- [57] J. G. Hill, K. B. Sharpless, C. M. Exon, R. Regenye, *Org. Synthesis* **1984**, 63, 66
- [58] K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svara, N. Weferling, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 203

- [59] E. N. Tsvekhov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, 198
- [60] S. Harder, J. H. van Lenthe, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 116, 2508
- [61] H. Fujimoto, I. Hataue, N. Koga, T. Yamasaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 5339
- [62] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem* **1977**, 142, 171
- [63] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 674
- [64] R. Descheneaux, J. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2299
- [65] A. Börner, J. Ward, K. Kortius, H. B. Kagan, *Tetrahedron Asymm.* **1993**, 4, 2219
- [66] E. Vincent, L. Verdonck, G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta* **1980**, 36A, 699
- [67] T. Schaefer, R. Sebastian, R. W. Schurko, F. E. Hruska, *Canad. J. Chem.* **1993**, 71, 1384
- [68] E. Kuntz, *French Patent* 2314190, **1975** [C. A. **1977**, 101944n]
- [69] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 85
- [70] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588
- [71] M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73
- [72] P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029
- [73] P. Machnitzki, M. Tepper, K. Wenz, O. Stelzer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 158
- [74] R. A. Corral, O. O. Orazi, M. F. de Petruccelli, *Chem. Comm.* **1970**, 570
- [75] D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5315
- [76] A. Heßler, *Dissertation*, BUGH-Wuppertal, **1996**
- [77] K. Rettig, *Diplomarbeit*, BUGH-Wuppertal, **1995**
- [78] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Asymm.* **1993**, 4, 10, 2229
- [79] T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1138
- [80] T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 395

- [81] T. Hayashi, N. Kawamura, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7876
- [82] S. Toyota, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1168
- [83] K. Narasaka, H. Sakurai, T. Kato, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1990**, 1271
- [84] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799
- [85] B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 345
- [86] B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653
- [87] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 2, 1
- [88] H. Shimanouchi, N. Saito, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 1239
- [89] H. Brunner, H. Leyerer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 369
- [90] H. Brunner, T. Rückert, *Monatsh. Chem.* **1998**, 129, 339
- [91] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**
- [92] L. Lecomte, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1989**, 52, L21
- [93] L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* **1989**, 8, 542
- [94] S. Ahland, J. Chatt, N. R. Davies, *J. Chem. Soc.* **1958**, 264
- [95] O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 99
- [96] P. Dierkes, P. W. N. M. van der Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519
- [97] D. Gleich, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1999**, 18, 21, 4354
- [98] K. Issleib, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 107
- [99] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Omozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244
- [100] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9075
- [101] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5116
- [102] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**
- [103] gNMR V4.1.0, Ivory Soft, Cherwell Scientific Publishing, **1998**

- [104] A. T. Hutton, C. P. Morley, *Comprehensive Coordination Chemistry Vol 5*, Pergamon Press, Oxford, New York, Frankfurt, Sao Paulo, Tokyo, Sydney, **1987**
- [105] F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson, *Struct. Bonding* **1983**, 55, 153
- [106] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 727
- [107] S. O. Grim, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 56
- [108] A. W. Versteuft, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1501
- [109] N. W. Alcock, A. W. G. Platt, P. G. Pringle, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 128, 215
- [110] A. W. G. Platt, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1193
- [111] S. O. Grimm, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 56
- [112] B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2976
- [113] G. Baliman, H. Motschi, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 23, 191
- [114] T. Bartik, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 343
- [115] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335
- [116] J. A. Rahn, M. S. Holt, M. O'Neill-Johnson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1316
- [117] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 221
- [118] A. Immirzi, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 25, L41
- [119] E. G. Finer, R. K. Harris, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, **1971**
- [120] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1916
- [121] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 727
- [122] K. Wenz, *Diplomarbeit*, BUGH-Wupopertal, **1998**
- [123] O. A. Gansow, B. Y. Kimura, *Chem. Comm.* **1970**, 1621
- [124] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2397
- [125] K. Vrieze, H. C. Volger, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 185
- [126] I. Toth, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, 12, 1506
- [127] M. Michalik, T. Freier, M. Schwarze, R. Selke, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, 33, 835
- [128] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4307

- [129] E. M. Campi, P. S. Elmes, W. R. Jackson, R. J. Thompson, J. A. Weingold, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 393
- [130] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**
- [131] F. E. Meyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473
- [132] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 10, 434
- [133] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, Chapter 2*, Wiley, New York, **1994**
- [134] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345
- [135] R. Schmid, E. A. Broger, M. Cereghetti, Y. Cramer, J. Foricher, M. Lalonde, R. K. Mueller, M. Scalone, G. Schoettel, U. Zutter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 131
- [136] M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 629
- [137] B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron Asym.* **1991**, 2, 51
- [138] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703
- [139] T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13529
- [140] M. Studer, S. Burkhardt, *Chem. Comm.* **1999**, 1727
- [141] M. J. Burk, T. G. P. Harper, J. R. Lee, C. Kalberg, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4963
- [142] K. Tani, K. Suwa, T. Yamagata, S. Otsuka, *Chem. Lett.* **1982**, 265
- [143] K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 203
- [144] M. J. Burk, A. Pizzano, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 250
- [145] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518
- [146] M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10125
- [147] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653
- [148] K. B. Sharpless, Y. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7538

- [149] B. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 655
- [150] S. Roßenbach, *Diplomarbeit* BUGH-Wuppertal, **1998**
- [151] K. Kottsieper, *Diplomarbeit*, BUGH-Wuppertal, **1999**
- [152] B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 143
- [153] K. Issleib, R. Kuemmel, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3331
- [154] L. Lavenot, M. H. Bortoletto, A. Roucoux, C. Larpent, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* **1996** 509, 9
- [155] E. Paetzold, A. Kinting, G. Oehme, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 725
- [156] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 69
- [157] C. E. McKenna, J. Schmidhauser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 739
- [158] C. J. Salomon, E. Breuer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6759
- [159] L. Ernst, *Org. Magn. Res.* **1977**, 9, 1, 35
- [160] W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 103
- [161] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4324
- [162] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**
- [163] D. D. Perrin, W. F. L. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, **1966**
- [164] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1986**
- [165] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**
- [166] M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3519
- [167] R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, London, **1965**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
1.1	Entwicklung der asymmetrischen Katalyse.....	1
1.2	Polar modifizierte Phosphanliganden.....	4
1.3	Problemstellung.....	6
2	Synthese und Charakterisierung von Phosphanen mit hydroxy- lierten Seitenketten.....	8
2.1	Synthese der Verbindungen 1, 2a-d	8
2.2	Charakterisierung der Phosphane 1, 2a-d	12
2.3	Synthese der wasserlöslichen Derivate 2e, 2f und 2g	15
2.4	Charakterisierung der wasserlöslichen Derivate 2e, 2f und 2g	19
3	Derivatisierung der Phosphane 2a und 2d.....	23
3.1	Synthese der Phosphane mit Dioxaborolan-Ringsystemen (3a, 3b).....	23
3.2	Charakterisierung der Phosphane 3a und 3b	25
3.3	Röntgenstrukturanalyse von 3a	29
4	Synthese und Charakterisierung von Phosphanen mit Dioxolan- gruppen.....	34
4.1	Synthese der Phosphane 4a-d	34
4.2	Charakterisierung der Phosphane 4a - 4d	36
4.3	Synthese der wasserlöslichen Derivate 4e und 4f	39
4.4	Charakterisierung der Phosphane 4e und 4f	41
4.5	Röntgenstrukturanalyse von 4g	43
4.6	Synthese der zweizähligen Phosphane 5a-g	47
4.7	Versuche zur Diastereomerentrennung am Beispiel der ditertiären Phosphane 5a, 5e und 5f	53
4.8	Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen.....	58

4.9	Charakterisierung der Phosphane 5a-g	59
5.	Koordinationschemie einiger ausgewählter Phosphane	65
5.1	Synthese und Charakterisierung der Palladium(II)-Komplexe 6-9	65
5.2	Synthese und Charakterisierung der Rhodium(I)komplexe 10-13	71
6	Katalytische Aktivität der Pd-Komplexe der Phosphane 2a, 2d,3a, 3b, 4a und 4d	77
7	Chirale Phospholansysteme	80
7.1	Synthese der chiralen Phosphanliganden mit Phospholangruppen	81
7.2	Charakterisierung der Phosphane 16 – 20	85
7.3	Röntgenstrukturanalyse von 20	87
8	Phosphane mit sperrigen und unpolaren Resten	91
8.1	Phosphane mit carboxylierten Cyclohexylresten.....	91
8.2	Phosphane mit tensidischen Eigenschaften	93
9	Phosphane mit Benzylphosphonatgruppen	99
9.1	Synthese der Diphenylphosphinobenzylphosphonate 31 und 32	100
9.2	Charakterisierung der Phosphane 28 - 32	102
9.3	Bestimmung der katalytischen Aktivität der Phosphane 31 und 32 in der Zweiphasen-Suzuki-Kupplung	104
10	Tabellen	108
10.1	NMR-spektroskopische Daten.....	108
10.2	Massenspektrometrische Daten	181
11	Zusammenfassung	190
12	Experimenteller Teil	194
12.1	Arbeitsmethoden	194
12.2	Analytische Methoden	194
12.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	195

12.3.1	Darstellung der Phosphane	196
12.3.2	Darstellung der Übergangsmetallverbindungen	198
12.3.3	Darstellung der organischen Verbindungen	199
12.4	Darstellung der Phosphane mit hydroxylierten Seitenketten.....	199
12.4.1	Darstellung von 1	199
12.4.2	Darstellung von <i>rac</i> - und (<i>R</i>)-(-)- 2a	200
12.4.3	Darstellung von [(<i>R,S</i>) _P , <i>R</i> _C]- 2b	200
12.4.4	Darstellung von <i>rac</i> - und [(<i>R,S</i>) _P , <i>R</i> _C]- 2c	201
12.4.5	Darstellung von <i>rac</i> - und (<i>R,R</i>)-(-)- 2d	201
12.4.6	Darstellung von 2e und 2f	202
12.4.7	Darstellung von 2g	203
12.5	Direkte und indirekte Derivatisierung der Verbindungen 2a und 2d	203
12.5.1	Darstellung von <i>rac</i> - und (<i>R</i>)-(+)- 3a sowie <i>rac</i> - und (<i>R,R</i>)-(-)- 3b ..	203
12.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphane mit isopropylidengeschützten 2,3-Dihydroxypropyl-Substituenten	204
12.5.3	Darstellung von zusätzlich funktionalisierten Derivaten des Phosphans 4a	206
12.6	Darstellung von chiralen zweizähligen Phosphanen, ausgehend vom sekundären Phosphan 4c	208
12.6.1	Methode A: Nucleophile Phosphinierung im „superbasischen“ Medium DMSO/KOH	208
12.6.2	Methode B: Nucleophile Phosphinierung mit Lithiumphosphiden..	210
12.7	Schutzgruppensynthesen.....	212
12.7.1	Einführung und Abspaltung der Boran–Schutzgruppen	212
12.7.2	Einführung und Abspaltung der Sulfid-Schutzgruppe	212
12.7.3	Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen der Phosphane 4a , 5a und des Sulfids von 5a	213

12.8	Darstellung der Phosphinoessigsäuren	214
12.8.1	Darstellung von 24	214
12.8.2	Darstellung von 25 und 26	215
12.9	Darstellung von 21 und 22	215
12.10	Darstellung der chiralen Phosphanliganden mit Phospholansystemen	216
12.10.1	Darstellung von 17	216
12.10.2	Darstellung von 19	217
12.10.3	Darstellung von 20	218
12.11	Darstellung der Phosphonatophosphane.....	218
12.11.1	Palladium-katalysierte Synthese von 28 und 29	218
12.11.2	Darstellung der Dinatriumphosphonate 31 und 32	220
12.12	Darstellung der Übergangsmetallkomplexe.....	221
12.12.1	Darstellung der Palladium(II)-Komplexe L_2PdCl_2 (6-8).....	221
12.12.2	Darstellung 9	222
12.12.3	Darstellung der Rhodium(I)-Komplexe 10-13	222
12.13	Bestimmung der katalytischen Aktivität am Beispiel einer „Suzuki-Kupplung“	224
12.13.1	Darstellung von <i>m</i> -Bromphenyldiphenylphosphanoxid.....	224
12.13.2	Darstellung der Palladium-Katalysatoren.....	224
12.13.3	Versuchsvorschrift für die „Suzuki-Kupplung von (<i>m</i> -Bromphenyl)diphenylphosphanoxid mit Benzolboronsäure	224
13	Verzeichnis der Verbindungen	226
14	Literaturverzeichnis.....	233