

**Synthese von Aminosäurephosphanen und  
Darstellung von Derivaten des Triphenylphosphans  
durch palladiumkatalysierte P-C- Kupplung**

**INAUGURAL- DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

angefertigt im Fachbereich Naturwissenschaften II

der Bergischen Universität- Gesamthochschule Wuppertal

von

**Michael Tepper**

Wuppertal 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1994 bis Dezember 1999 im Fach Anorganische Chemie im Fachbereich 9, Naturwissenschaften II, der Bergischen Universität- Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer**

für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas und für seine Anregungen bei der Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W.S. Sheldrick, Ruhr- Universität Bochum, Herrn Prof. Dr. E. Herdtweck, Technische Universität München, sowie Herrn Dr. P. Machnitzki danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau Ilka Polanz gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung bei der Benutzung des AC-250 NMR- Gerätes und für zahllose Aufnahmen von NMR- Spektren mit dem ARX- 400- Instrument.

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

Ferner danke ich meinen Forschungspraktikanten Peter Paplewski, Thomas Nickel, Stefan Roßenbach und Andre Hansen sowie allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische Chemie und insbesondere meinen Laborkollegen für das freundschaftliche Arbeitsklima.

## Abstract

The first section of this work was dedicated to the development of nucleophilic phosphination reactions on aromatic fluoro compounds. Phosphino- derivatives of the  $\alpha$ -amino acids phenylglycine and phenylalanine have been obtained by reaction of the potassium- salts of 2-, or 4-fluorophenylglycine- or alanine respectively with  $KPPh_2$  using DME as solvent. The x-ray structural analysis of **1** reveals the bulky nature of the  $PPh_2$ - substituent in *ortho* position to the amino acid substituent and the betaine type structure in the  $\alpha$ -amino acid moiety of **1**. Derivatives of 2-diphenylphosphino-phenylglycine **1**, bearing N-, O-, P- protecting groups have been synthesised and investigated. N-acetyl protected amino acid **9** was accessible by reaction of **1** with  $Ac_2O$  in good yields. The methylester **10** was obtained by using equimolar amounts of  $HC(OMe)_3/CF_3COOH/MeOH$ . Due to the low solubility of **1** in solvents like toluene its reaction with sulphur failed, the phosphine oxide **11** was easily accessible by oxidation of **1** with  $H_2O_2$ .

A new synthetic approach to the aldehyde **15** has been developed using acetal protected 2-fluorobenzaldehyde and  $KPPh_2$ . **15** was obtained in 85 % overall yield. Base catalysed reaction of the aldehyde **15** with  $HP(O)(OMe)_2$  and  $HP(O)Me_2$  afforded the  $\alpha$ -hydroxy-phosphonic acid compound **16** and the phosphine oxide **17**. The analogous  $\alpha$ -amino-phosphonic acid and phosphanoxide have been obtained by reaction of the aldimine **18** with  $HP(O)(OEt)_2$  and  $HP(O)Me_2$ . Wittig reaction of **15** with  $Ph_3P=CHCO_2Me$  yielded the cinnamic ester **22**. The alkali metal salts of the cinnamic acid **23** show an unusual high solubility in water ( $> 500$  g **23** in 1000 g  $H_2O$  at ambient temperature).

Using  $KO^tBu/DME$  as deprotonation agent twofold arylation of 2-pyridylphosphine with  $F-C_6H_4-SO_3K$  was possible and afforded ligand **24** with a surprisingly low solubility in water. The molecular structure of **24** has been determined by x-ray structural analysis.

The second part of this work was concerned with the development of new synthetic methodologies for derivatives of triphenylphosphine bearing +M/ +I substituents like OH,  $NH_2$ , alkyl which were not accessible by nucleophilic phosphination of fluoro aromatic compounds. Prompted by literature reports a novel type of catalytic P-C cross coupling reaction was discovered. Reaction of secondary phosphines ( $PhPHR$ ,  $R= Ph, CH_3$ ) with functionalized iodo aromatic compounds in presence of catalytic amounts of  $Pd(OAc)_2$  afforded tertiary phosphines bearing a wide range of different substituents. The reaction was found to be independent of the electronic nature of the substituents. A multitude of triphenylphosphine derivatives (*(o, m, p)*- $Ph_2PC_6H_{(4-n)}-R_n$ ,  $R= CH_3, NH_2, OH, CO_2Me, CH_2OH, NHC(NH_2)_2^+$ ) and heteroaromatic substituted phosphines have been synthesised in excellent yields. By arylation of primary phosphines ( $RPH_2$ ,  $R= aryl, alkyl$ ) with one equivalent of the iodo compound secondary phosphines could be obtained selectively. Arylation reactions with secondary phosphines were catalysed by using 0.01 to 0.1 mol%  $Pd(OAc)_2$ . For the corresponding reactions with  $PhPH_2$  and other primary phosphines a palladium(0) complex formed by  $Pd_2(dba)_3$  with equimolar amounts of a chelating ligand like *dppp* has been employed. Using this method triphenylphosphine ligands bearing hydrophilic guanidinium moieties have been obtained by reaction of iodophenylguanidines with  $PhRPH$  ( $R= H, Ph$ ) in excellent yields. The structure of the guanidinium phosphines has been revealed by structural analysis and multinuclear NMR- spectroscopy including  $^{15}N$ -NMR- spectroscopy.

## Liste der verwendeten Abkürzungen:

Ac	Acetyl	d. Th.	der Theorie
Ac <sub>2</sub> O	Acetanhydrid	EA	Elementaranalyse
ber.	berechnet	entspr.	entspricht
Boc	<sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCO- Rest	Et	Ethyl
Bu	n-Butyl	gef.	gefunden
Bz	Benzyl	INEPT	Insensitive Nuclei by Polarisation Transfer
Cbz	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OCO- Rest	m/e	Masse zu Ladungs- Ver- hältnis
COD	1,5-Cyclooctadien	Me	Methyl
COSY	Correlated Spectroscopy	<sup>n</sup> J <sub>ij</sub>	Kopplung der Kerne i und j über n Bindungen
δ	chemische Verschiebung	Ph	Phenyl
d	Dublett	q	Quartett
dba	Dibenzylidenacetone	qt	Quintett
Δδ	Differenz der chemischen Verschiebungen	RT	Raumtemperatur
dd	Dublett von Dubletts	t	Triplett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer	Θ	Impulswinkel DEPT- NMR
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	<sup>t</sup> Bu	t-Butyl
DME	1,2-Dimethoxyethan	TFA	Trifluoressigsäure
DMF	N,N-Dimethylformamid	THF	Tetrahydrofuran
DMSO	Dimethylsulfoxid	TPP	Triphenylphosphan
dppp	1,3-Diphenylphosphino- propan	ÜM	Übergangsmetall
		w <sub>1/2</sub>	Linienbreite eines NMR- Signals bei halber Intensität

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Einleitung und Problemstellung

1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung	6

## 2. Darstellung von Triphenylphosphanderivaten durch nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten

2.1.	Theorie der nucleophilen Phosphinierung	8
2.2.	Darstellung von Phosphino- Derivaten der $\alpha$ -Aminosäuren Phenylglycin und Phenylalanin	11
2.2.1.	$\alpha$ -(2- bzw. 4-Diphenylphosphinophenyl)glycin	11
2.2.2.	P- chirale Derivate des Phosphino-Phenylglycins	17
2.2.3.	$\alpha$ -methylierte Phenylglycinderivate	18
2.2.4.	2- bzw. 4-Diphenylphosphino-phenylalanin	20
2.3.	Derivate von $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinophenyl)glycin <b>1</b>	23
2.3.1.	Darstellung N- geschützter Derivate von <b>1</b>	24
2.3.2.	Darstellung O- geschützter Derivate von <b>1</b>	26
2.3.3.	Darstellung des Phosphanoxids von <b>1</b>	27
2.3.4.	Der PdCl <sub>2</sub> - Komplex von <b>1</b>	28
2.3.5.	Umsetzung von <b>1</b> mit [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub>	29
2.3.6.	Versuche zur Auftrennung von <b>1</b> in die Enantiomeren	31
2.4.	2-Diphenylphosphino-benzaldehyd <b>15</b> als vielseitiges Syntheton zur Darstellung hydrophiler Triphenylphosphanderivate	33
2.4.1.	Vierkomponentenreaktion nach Ugi	35
2.4.2.	Darstellung von Triphenylphosphanderivaten mit $\alpha$ -Amino- bzw. $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäure- Substituenten	37
2.4.3.	Darstellung von 2-Diphenylphosphino-zimtsäure	43
2.5.	Umsetzung primärer Arylphosphane mit Fluoraromaten	45

## 3. Beschreibung der Versuche: Darstellung von Phosphanen durch Pd- katalysierte P-C- Kupplung

3.1.	Umsetzungen mit Diphenylphosphan	59
------	----------------------------------	----

3.1.1.	Reaktion von Ph <sub>2</sub> PH mit Jodbenzolderivaten	59
3.1.2.	Synthese enantiomerenreiner Phosphino-benzoesäureamide	65
3.1.3.	Reaktion von Ph <sub>2</sub> PH mit heterocyclischen Jodverbindungen	67
3.2.	Reaktion von 1,3-Bis-phenylphosphinopropan mit 2-Jodanilin	69
3.3.	Reaktion von primären Phosphanen mit Aryljodiden	71
3.3.1.	Arylierung von PhPH <sub>2</sub>	71
3.3.2.	Arylierung von 2-Butylphosphan	76
<b>4.</b>	<b>Darstellung von "Guanidiniumphosphanen" durch Pd- katalysierte P-C- Kupplung</b>	<b>81</b>
<b>5.</b>	<b>Ausgewählte Daten der hergestellten Verbindungen</b>	
5.1.	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	93
5.2.	Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen	98
5.2.1.	Ausgewählte, spektroskopische Daten von wichtigen, synthetisierten Eduktverbindungen	99
5.2.2.	Ausgewählte Daten der synthetisierten Phosphane	108
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	
6.1.	Arbeitsmethoden	153
6.2.	Darstellung von ausgewählten Eduktverbindungen	153
6.3.	Synthese von Phosphino-aminosäuren und ihrer Derivate	159
6.4.	Synthese von <b>15</b> und daraus abgeleiteten Derivaten	164
6.5.	Darstellung von tert. Phosphanen durch nucleophile Phosphinierung	168
6.6.	Darstellung funktionalisierter Phosphane durch Umsetzung von Jod aromaten unter Palladium- Katalyse	169
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>184</b>
<b>8.</b>	<b>Liste der dargestellten Verbindungen</b>	<b>189</b>
<b>9.</b>	<b>Literaturliste</b>	<b>192</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

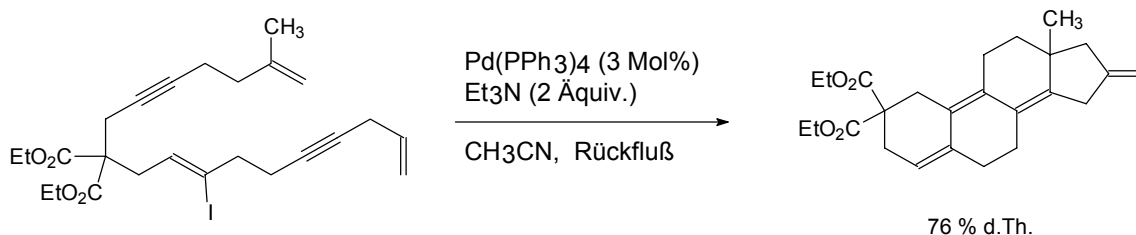
### 1.1. Einleitung

Katalytische Prozesse sind in der chemischen Synthesepaxis von entscheidender Bedeutung <sup>1</sup>. Katalysatoren senken die energetische Aktivierungsschwelle, die während einer chemischen Reaktion von den Ausgangsstoffen zu den Produkten hin überwunden werden muß. Dies führt zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Sind bei einer chemischen Reaktion mehrere Produkte möglich, so bewirkt ein Katalysator oftmals, daß eines dieser Produkte selektiv gebildet wird. Deshalb sind katalytisch geführte Prozesse für die technische Realisierung von chemischen Reaktionen aus Gründen der Produktselektivität, Energieeinsparung und Reaktionsbeschleunigung von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung.

Je nachdem, ob die als Katalysator wirkende Substanz mit den Reaktanden eine Phase bildet oder in diesen ungelöst vorliegt, wird zwischen Homogen- bzw. Heterogenkatalyse unterschieden. Die Homogenkatalyse <sup>2</sup> ist der Heterogenkatalyse <sup>3</sup> häufig überlegen, da sich der Homogenkatalysator auf einfache Weise abwandeln („tunen“) und sich auf die jeweiligen Reaktion optimieren läßt. Da bei der Verwendung von Heterogenkatalysatoren das eigentliche Reaktionsgeschehen auf der Katalysatoroberfläche stattfindet, sind solche Prozesse diffusionskontrolliert. Heterogenkatalytische Prozesse bedürfen deshalb höherer Reaktionstemperaturen.

Als Homogenkatalysatoren kommen Komplexverbindungen der Übergangsmetalle zur Anwendung <sup>4</sup>. Hier können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der als Katalysator dienenden Verbindung durch Variation der verwendeten Liganden gezielt verändert werden. Mit Hilfe solcher "maßgeschneiderten" Katalysatoren können chemische Reaktionen in die gewünschte Richtung gelenkt und hinsichtlich des Umsatzes optimiert werden.

Auf dem Gebiet der organischen Synthese spielen Palladium- Phosphankomplexe als Katalysatoren eine wichtige Rolle. Sie ermöglichen Umsetzungen, die auf herkömmlichen Wegen nur schwer durchzuführen oder nicht realisierbar sind.

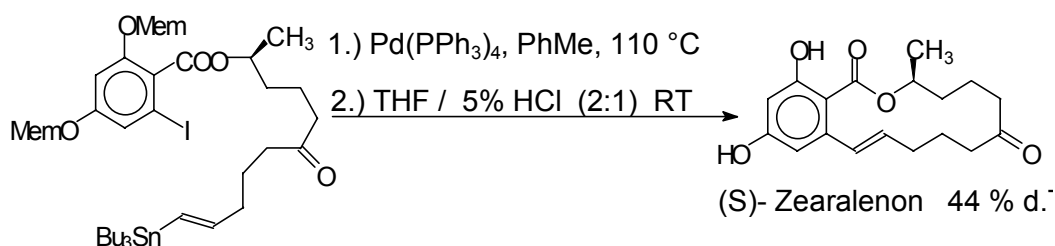


Gl. 1: „Domino“- Heck- Reaktion von Negishi et al. <sup>9</sup>

Zu nennen sind hier die Heck- Reaktion <sup>5</sup>, die Sonogashira <sup>6</sup>- Reaktion sowie die Stille <sup>7</sup>- und Suzuki <sup>8</sup>- Kupplung.

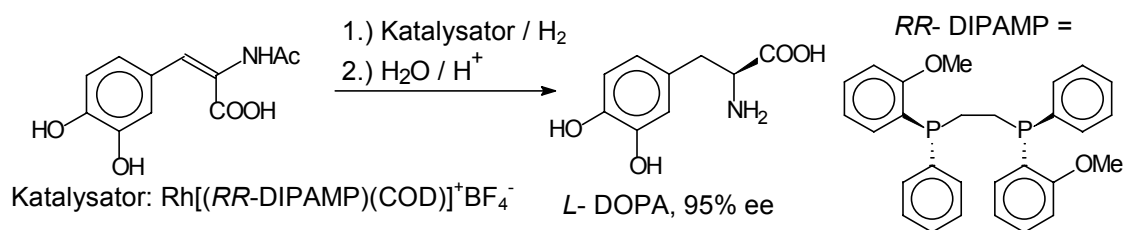
In der in Gl. 1 skizzierten Reaktion <sup>9</sup> bewirkt der Palladiumkatalysator die Bildung eines Steranderivates durch sukzessive Cyclisierung der Ausgangsverbindung, einem substituierten Malonester.

Ein weiteres Beispiel für den vorteilhaften Einsatz von Palladium- Phosphankomplexen ist die aus Gründen der Entropie nur schwer zu realisierende Cyclisierung von kettenförmigen Edukten zu großen Ringen. Die Synthese der 14- gliedrigen Makrolidverbindung (S)- Zearalenon läßt sich palladiumkatalysiert durch intramolekular erfolgende Kupplung des Vinylstannansystems mit dem Jodaromaten <sup>10</sup> realisieren.



Gl. 2: Die Synthese von (S)- Zearalenon, Stille et al.

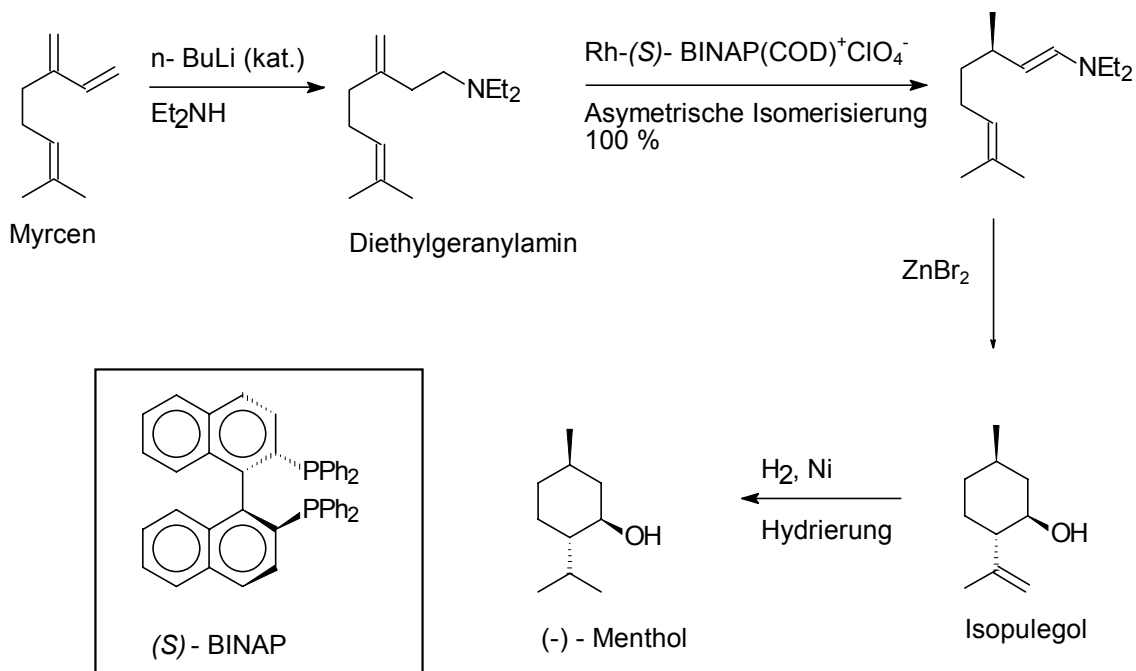
Eine interessante Anwendung der Homogenkatalyse ist die enantioselektive Synthese <sup>11</sup> chiraler Moleküle. Als Träger der chiralen Information in den verwendeten, katalytisch wirkenden Komplexverbindungen dienen enantiomerenreine Liganden. Während des Reaktionsverlaufs bilden das prochirale Edukt und der enantiomerenreine Katalysator einen Metallkomplex, der als Diastereomerenpaar vorliegt. Eines dieser beiden Diastereomeren reagiert schneller zum Endprodukt ab. Als Konsequenz dieser unterschiedlichen Umsatzgeschwindigkeiten überwiegt eines der beiden Produktenantimere im Reaktionsprodukt. Ein technisch bedeutsames Beispiel hierfür ist die enantioselektive Hydrierung der 3,4-Dihydroxy-acetamido-zimtsäure zu L-DOPA, einer  $\alpha$ -Aminosäure mit therapeutischer Bedeutung bei der Behandlung der Parkinson- Erkrankung <sup>12</sup>.



Gl. 3: Enantioselektive Hydrierung von Acetamido-zimtsäurederivaten



Ein weitere elegante Anwendung der enantioselektiven Katalyse mit chiralen ÜM-Phosphankomplexen ist die technische Synthese von (-)-Menthol<sup>13</sup>, bei der ausgehend von dem achiralen Trien Myrcen drei Stereozentren nacheinander kontrolliert aufgebaut werden.

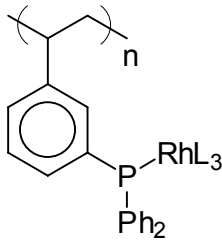


Gl. 4: Der Takasago- Prozess zur Darstellung von (-) - Menthol

Bei dieser asymmetrischen Isomerisierung wird ein chiraler Rhodiumkomplex verwendet, der die chirale Induktion durch einen enantiomerenreinen, axial-chiralen Phosphanliganden vermittelt. Dieser Phosphanligand ist das von Noyori für eine Vielfalt unterschiedlicher, enantioselektiver Katalyseprozesse eingesetzte Binaphthyl-derivat **BINAP**<sup>14</sup>.

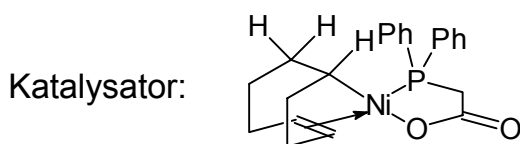
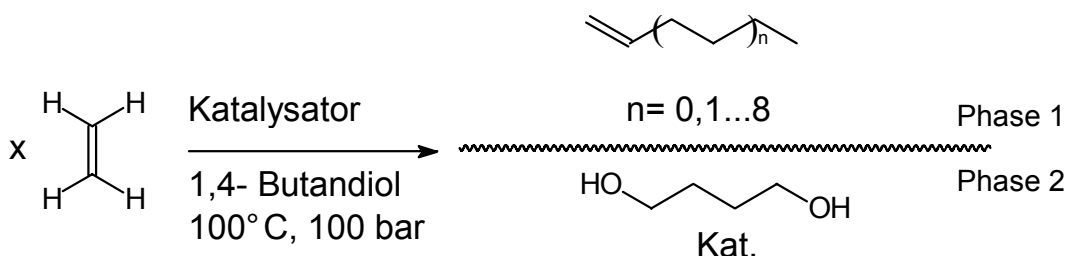
Ein Problem für die technische Anwendung der Homogenkatalyse ist die oftmals nur schwer zu realisierende Separierung von Katalysator und Produkt<sup>15</sup>. Die hierzu benötigten Prozeßschritte umfassen thermische Trennverfahren wie Destillation oder Rektifikation, die in der technischen Praxis aus Zeit- und Kostengründen gerne vermieden werden. Die vollständige Abtrennung des Katalysators vom Produkt ist insbesondere immer dann von Wichtigkeit, wenn darauf Wert gelegt wird, besonders reine Substanzen zu gewinnen oder der Austrag an teuren Katalysatorbestandteilen mit hohem wirtschaftlichen Schaden einhergeht. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteil der Homogenkatalyse zu beheben.

Der Ansatz, Liganden über kovalente Bindungen an polymere Trägermaterialien zu binden und das Metall auf diese Weise zu immobilisieren, führte zur Synthese von



festen Katalysatormaterialien, die im Vergleich mit Homogenkatalysatoren vergleichbarer Struktur eine deutliche Aktivitätsminderung aufwiesen. Bei derartigen Polymerkontakten kann im Langzeitversuch ein ständiger Verlust an Metallbeladung („leaching“) nachgewiesen werden<sup>16</sup>.

Ein anderes, weitaus erfolgreicherer Konzept basiert auf der Immobilisierung des Katalysators durch Trennung der Edukt/ Produktphase und Katalysatorphase in einem flüssigen Zweiphasensystem. Ein mit hydrophilen Substituenten versehener Phosphanligand verleiht dem katalytisch aktiven Metallkomplex die gewünschte Wasserlöslichkeit. Zur Reaktion werden organische Phase und wäßrige Katalysatorphase innig miteinander vermischt. Nach Beendigung der Umwandlung werden Produkt und Katalysator in einfacher Weise durch eine Phasentrennung voneinander separiert. Der Austrag an Katalysatormetall mit dem Produkt ist in diesem Verfahren nicht nachzuweisen<sup>16</sup>. Das Prinzip der Zweiphasenkatalyse wurde erstmalig von Keim et al.<sup>17</sup> zur industriellen Produktion eines Gemisches von linearen C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenen angewendet. Bei diesem, unter dem Namen SHOP („Shell Higher Olefins Process“) bekannt gewordenen Verfahren, wird der Katalysator in 1,4-Butandiol als polarer Phase gelöst.

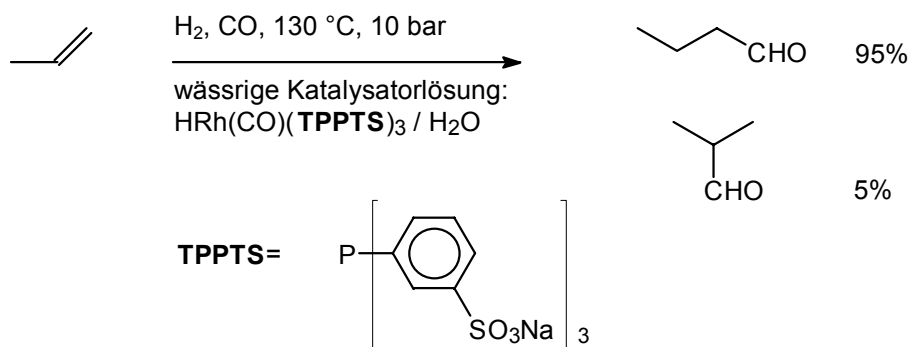


Gl. 5: SHOP- Prozess

Durch Einpressen von Ethen in die Katalysatorphase bei ca. 100 °C und 100 bar kommt es zur Ethenoligomerisation unter Bildung von linearen C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>- Alkenen. Die erhaltenen Olefine bilden aufgrund ihres unpolaren Charakters eine zweite Flüssigphase und lassen sich in einfacher Weise abtrennen. Der industriell ver-

wendete Katalysator entsteht durch Reaktion von  $\text{Ni(COD)}_2$  mit Diphenylphosphinoessigsäure<sup>18</sup>.

Eine andere technisch durchgeführte Synthese, die nach dem Prinzip der Zweiphasenkatalyse arbeitet, ist die Hydroformylierung von Propen nach dem Ruhrchemie / Rhône- Poulenc- Verfahren<sup>19</sup>.



Gl. 6: Das Ruhrchemie/ Rhône- Poulenc- Verfahren

Der Ligand des in diesem Verfahren verwendeten Rhodiumkatalysators wird durch Direktsulfonierung von Triphenylphosphan mit Oleum dargestellt. Verbunden mit den oxidierenden Eigenschaften des Oleums kommt es bei der Darstellung des TPPTS-Liganden in nicht unerheblichem Ausmaße zur unerwünschten Bildung von Phosphanoxiden und -sulfiden. Die vollständige Abtrennung des Phosphans von seinen Oxidationsprodukten ist nur mit Hilfe der aufwendigen Gelfiltrationschromatographie möglich<sup>20</sup>.

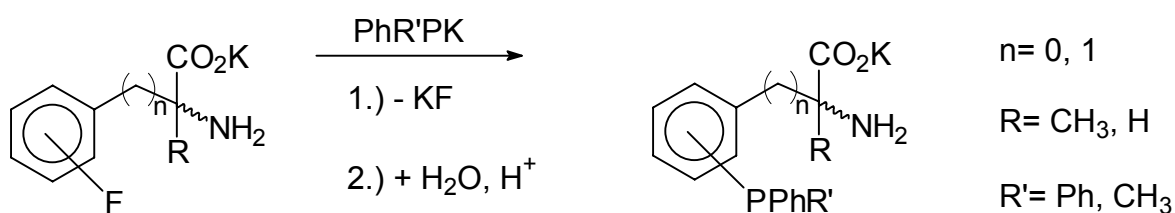
Eine Alternative zu der Direktsulfonierung von Triphenylphosphan ist die Arylierung von  $\text{PH}_3$  oder primären bzw. sekundären Arylphosphanen mit sulfonierten Fluorbenzolen im superbasischen<sup>21</sup> Medium  $\text{DMSO}/\text{KOH}$ <sup>22</sup>. Diese vielseitig anwendbare Methode liefert die *ortho*- und *para*-substituierten Triphenylphosphanderivate, die durch elektrophile Sulfonierung nicht zugänglich sind. Durch die milderen Reaktionsbedingungen und die Abwesenheit von starken Oxidationsmitteln können die gewünschten, sulfonierten Triphenylphosphanderivate frei von Oxidationsprodukten synthetisiert werden.

## 1.2 Problemstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neuartige Synthesestrategien zum Aufbau von funktionalisierten Triphenylphosphanderivaten entwickelt werden.

Das Hauptinteresse des ersten Teils der Arbeit galt der Entwicklung der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten mit Alkalimetallorganophosphiden. Dieses Verfahren wurde an ausgewählten Beispielen bereits im Rahmen der Diplomarbeit erfolgreich zur Synthese neuartiger Triphenylphosphanderivate angewendet.

- Es sollte untersucht werden, inwieweit sich dieses Verfahren zur Darstellung von Phosphinoderivaten der  $\alpha$ -Aminosäuren Phenylglycin und Phenylalanin anwenden ließ.
- Durch Synthese geeigneter Fluoraryl- $\alpha$ -aminosäuren und deren Umsetzung mit Kaliumorganophosphiden sollten Derivate des Phenylalanins und Phenylglycins mit unterschiedlichen Phosphinogruppen ( $\text{Ph}_2\text{P}$  bzw.  $\text{PhR}'\text{P}$ ) und Aminosäureresten ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) dargestellt werden.



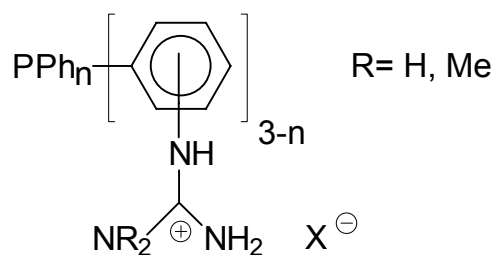
Gl. 7: Darstellung von Phosphino- $\alpha$ -aminosäuren

- Die „Aminosäurephosphate“ sollten durch selektive Einführung von O- und N-Schutzgruppen modifiziert werden, die in Hinblick auf einen Einbau in Proteinstrukturen von Bedeutung waren.
- Es sollten Versuche zur Trennung der als Enantiomergemisch anfallenden „Aminosäurephosphate“ mit Hilfe von optisch aktiven Palladium(II)-Komplexen durchgeführt werden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit war der Entwicklung neuartiger Syntheseverfahren zur Darstellung von Derivaten des Triphenylphosphans mit +M-Effekt-Substituenten (z.B. OH, NH<sub>2</sub>) gewidmet.

- Besonderes Interesse galt dabei der Entwicklung von metallkatalysierten Arylierungsreaktionen an Phenyl- und Diphenylphosphan.

• Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Forschungsvorhabens waren insbesondere Aminoderivate des Triphenylphosphans als potentielle Ausgangsverbindungen für die Synthese kationischer Phosphane mit Guanidiniumsubstituenten von Interesse. In diesem Zusammenhang sollten weitere, ergiebige Verfahren für die Synthese dieser, als Katalysatorkomponente bedeutsamen, wasserlöslichen Phosphane entwickelt werden.



Die im Verlauf dieser Arbeit neu synthetisierten Phosphane sollten mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden eingehend untersucht und charakterisiert werden. Diese Untersuchungen sollten an repräsentativen Beispielen durch Röntgenstrukturanalysen ergänzt werden.

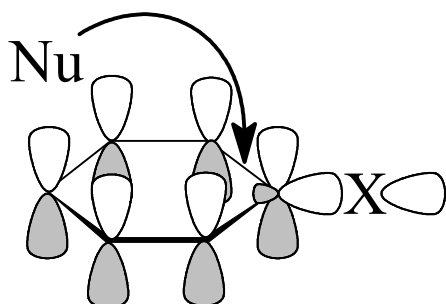
## 2. Beschreibung der Versuche

### 2. Darstellung von funktionalisierten Triphenylphosphan- Derivaten durch nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten

#### 2.1. Die nucleophile Phosphinierung aromatischer Halogenverbindungen

Die Reaktionsmechanismen, die bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am gesättigten  $sp^3$ - hybridisierten Kohlenstoffatom als bewiesen gelten ( $S_N2$ -,  $S_N1$ - Reaktionsmechanismus) sind auf aromatische Systeme nicht übertragbar. In Analogie zum  $S_N1$ - Reaktionsmechnismus müßten sich Phenylkationen als Zwischenprodukte bilden, die extrem instabil sind. (Hydridaffinitäten ( $R^+ + H^- \rightarrow RH$ ):  $CH_2=CHCH_2^+$ :  $\Delta H^\circ = -1071 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>23</sup>,  $Ph^+$ :  $\Delta H^\circ = 1247 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>24</sup>).

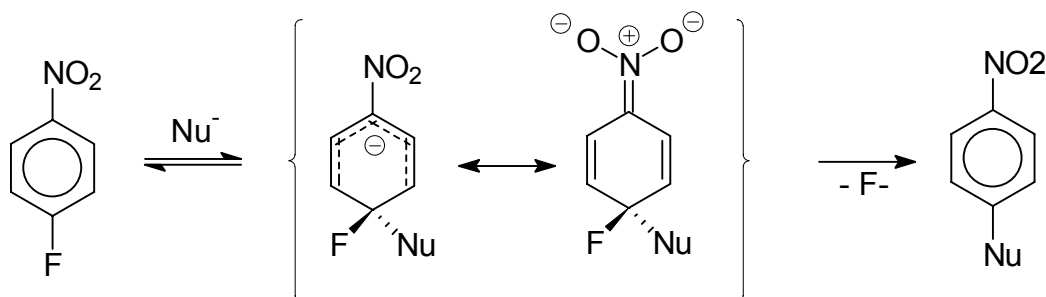
Ein zum  $S_N2$ - Mechanismus analoger Rückseitenangriff eines sich nähernden Nucleophils ist wegen der Geometrie am aromatischen Ring unmöglich, da das  $\pi$ -



Orbital parallel zur Ringebene eine Annäherung an das Kohlenstoffatom verhindert. Überdies ist die mit einem solchen Reaktionsmechanismus verbundene Inversion am betrachteten Kohlenstoffatom undenkbar. Zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen wurden für den Ablauf nucleophiler Substitutionsreaktionen am Benzolring gefunden.

- Im sogenannten Additions- Eliminierungs- Mechanismus<sup>25</sup> ( $S_N2_{Ar}$ ) erfolgt im ersten Schritt der Angriff des Nucleophils auf das LUMO des aromatischen Systems. Da die Bindungsbildung ohne die Verdrängung eines bereits vorhandenen Substituenten erfolgt, bewirkt die zusätzlich entstehende Bindung die Aufhebung der Aromatizität am Benzolring. Es kommt zur Ausbildung einer cyclischen, dem Pentadienylanion isoelektronischen Zwischenstufe (siehe Gl. 8). Die Elektronendichte im HOMO derartiger Pentadienylanionen ist vor allen Dingen an den Kohlenstoffatomen lokalisiert, die *ortho*- bzw. *para*- ständig zum Substitutionsort sind. Dies hat zur Folge, daß die Zwischenprodukte durch Elektronenakzeptor- Substituenten ( $NO_2$ ,  $CN$ ,  $COR$ ) in diesen Positionen stabilisiert werden. Im Falle des von Nitrogruppen stabilisierten Anions gelang die Isolierung der gebildeten Zwischenprodukte, die als Meisenheimer-

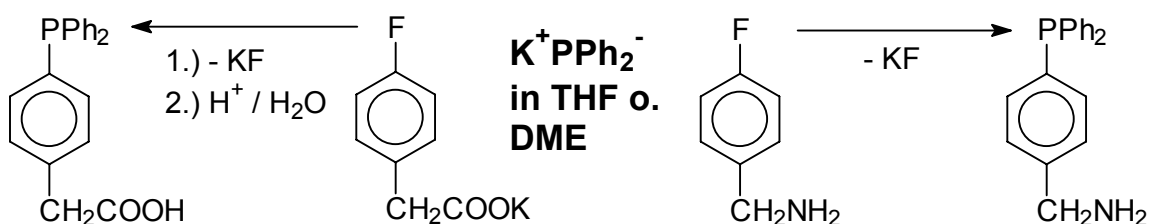
Komplexe <sup>26</sup> bezeichnet werden. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Rearomatisierung des Systems unter Abspaltung der Abgangsgruppe.



Gl. 8: Aromatische Substitution am aktivierten Aromaten -- Meisenheimer- Komplex

Die Natur der Abgangsgruppe beeinflusst das Reaktionsgeschehen in charakteristischer Weise, die sich von der vergleichbaren  $S_N2$ - Substitutionsreaktion am gesättigten Kohlenstoffatom unterscheidet. Hier ist Bindungsstärke zwischen dem  $sp^3$ - hybridisierten Kohlenstoffatom und der Abgangsgruppe der bestimmende Faktor für die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion. Bei  $S_{N2Ar^-}$  Reaktionen ist die Bildung des Meisenheimer- Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies führt bei  $S_{N2Ar^-}$  Reaktionen zu einer umgekehrten Reihenfolge in der Reaktivität der als Abgangsgruppe betrachteten Halogene mit  $F > Cl > Br > I$ <sup>27</sup>. Die große Elektronegativität des Fluors bewirkt eine starke Polarisierung der C-X- Bindung und begünstigt so den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Substitutionsreaktion, die Bildung des Meisenheimer Komplexes.

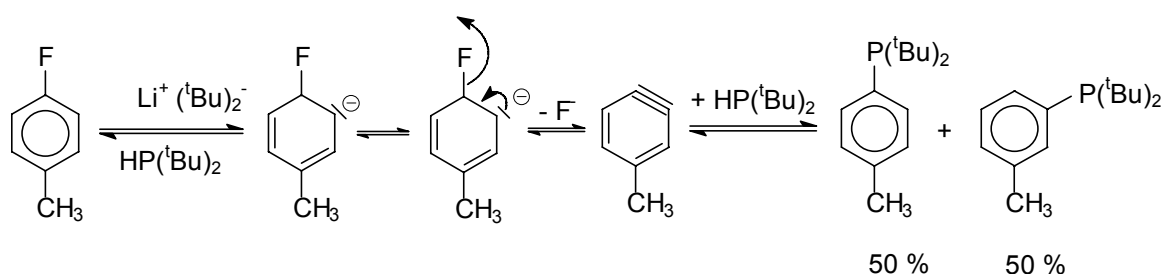
Als weiteres Argument für die beobachtete Reaktivitätsabfolge der Halogene als Abgangsgruppe für die  $S_{N2Ar^-}$  Reaktion gilt die für Fluor minimale sterische Wechselwirkung mit einem sich nähernden Nucleophil. Bereits in früheren Arbeiten <sup>28</sup> konnte gezeigt werden, daß Triphenylphosphanderivate mit einer Vielzahl von Substituenten wie bspw.  $COOH$ ,  $CH_2COOH$ ,  $CN$  und  $CH_2NH_2$  durch Umsetzung von Fluoraromaten mit Kalium- bzw. Lithiumdiphenylphosphid als Nucleophil in guten Ausbeuten dargestellt werden können.



Gl. 9: Reaktion von 4- Fluorbenzyl-amin bzw. -carboxylat mit  $KPPh_2$

Die Anwendbarkeit dieser Reaktion ist beschränkt auf Fluoraromaten, die durch elektronenziehende Substituenten eine Aktivierung in oben beschriebenem Sinne erfahren. Fluoraromaten mit **+I**- und / oder **+M**- Effekt- Substituenten (z.B. CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) können durch nucleophile Phosphinierung nicht in die gewünschten Triphenylphosphanderivate überführt werden. So führt das Erhitzen von 2-, 3- und 4-Fluortoluol mit Lithiumdiphenylphosphid in THF selbst innerhalb von fünf Tagen zu keiner Reaktion im Sinne der Bildung von Diphenyl-tolylphosphan. Als Hauptprodukt bei dieser Reaktion entsteht das durch nucleophile Ringöffnungsreaktion von THF mit dem Phosphidanion gebildete 4-Hydroxybutyl-diphenylphosphan <sup>28b</sup>.

- Ist das zur Reaktion verwendete Phosphidanion stark basisch, so kommt es zur Deprotonierung am Aromaten gefolgt von der Abspaltung des Halogen- Substituenten. Unter  $\beta$ - Eliminierung entsteht eine hochreaktive Arinzwischenstufe <sup>29</sup> mit formaler Dreifachbindung. Im vorliegenden Beispiel <sup>30</sup> (Gl. 10) wird das Di-<sup>t</sup>butylphosphan nachfolgend von dem gebildeten Arin ohne erkennbare Selektivität addiert. Im Sinne einer Eliminierungs- Additions- Reaktion erfolgt die Bildung eines 1:1- Gemisches der beiden stellungsisomeren Tolylphosphane.



Gl. 10: Verlauf der nucleophilen Phosphinierung nach dem Arinmechanismus

- Der Verlauf der nucleophilen aromatischen Substitution von Fluoraromaten mit Alkalimetallphosphiden ist von der Wahl des verwendeten Gegenkations stark abhängig. Lithiumphosphide weisen einen hohen kovalenten Bindungsanteil auf <sup>31</sup> und liegen auch in Lösung häufig in Form von oligomeren Aggregaten vor <sup>32</sup>. Die als "rein ionogen" zu beschreibenden Kaliumphosphide <sup>33</sup> erwiesen sich daher als die geeigneteren Reagenzien. Bei Vergleichsexperimenten reagieren Kaliumorganophosphide schneller als die entsprechenden Lithiumderivate.
- Durch die Verwendung von inerten, dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie DME, Diglyme oder THF konnte die Reaktionsgeschwindigkeit der Phosphinierungsreaktionen deutlich gesteigert werden. Die Nucleophilie der verwendeten Phosphid-



anionen ist stark vom Ausmaß der Solvatation bestimmt. Alkalimetallkationen werden in dipolar aprotischen Lösungsmitteln stark solvatisiert<sup>34</sup>. Die solvatisierten Kationen und die Phosphidanionen sind nicht mehr assoziiert, wodurch die Reaktivität der Anionen in hohem Maße gesteigert wird. Die Bereitschaft zum Ausbilden von Solvens- Kationkomplexen wird bei der Verwendung von Lösungsmitteln wie DME oder Di- bzw. Triglyme durch Chelateffekte noch zusätzlich verstärkt. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb ausschließlich DME- Lösungen von Kaliumorganophosphiden zur nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten verwendet. Diese Lösungen wurden auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt: 1.) durch Reaktion von Kaliummetall mit dem Phosphan in DME als Lösungsmittel und 2.) durch Deprotonierung des Phosphans mit Hilfe von Kalium-<sup>t</sup>butylat, gelöst in DME.

## 2.2. Darstellung von Phosphino- Derivaten der $\alpha$ -Aminosäuren Phenylglycin und Phenylalanin.

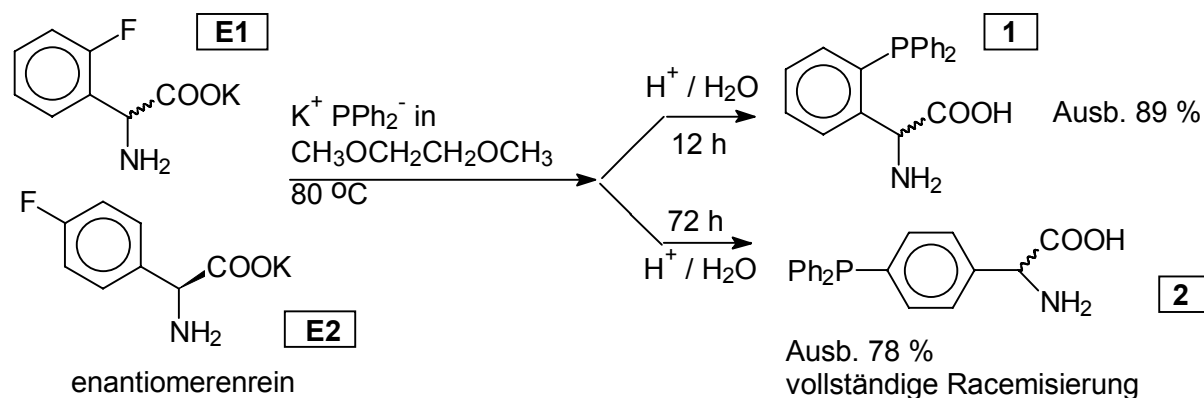
### 2.2.1. $\alpha$ -(2- bzw. 4-Diphenylphosphinophenyl)glycin

Die in Gl. 9 (S. 9) gezeigten Umsetzungen von 4-Fluorbenzylamin und Kalium-4-fluorphenylacetat zu den entsprechenden Triphenylphosphanderivaten legen nahe, diese Reaktion auch auf  $\alpha$ -(2- bzw. 4-Fluorphenyl)glycin anzuwenden, da diese Aminosäure die Strukturmerkmale Benzylamin und Phenylelessigsäure gleichermaßen aufweist.

Nicht in der Natur vorkommende  $\alpha$ -Aminosäuren mit substituierten aromatischen Resten sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Ein besonderes Interesse an diesen nicht natürlichen Aminosäuren besteht in Hinblick auf deren Verwendbarkeit als Enzyminhibitoren<sup>35</sup>, sowie für das Design neuartiger Proteinstrukturen mit ungewöhnlichen Eigenschaften<sup>36</sup>.

Über Phosphino- Derivate der  $\alpha$ -Aminosäuren Phenylglycin und Phenylalanin lagen bislang keine Literaturdaten vor. Phosphansulfide dieser  $\alpha$ -Aminosäuren wurden 1996<sup>37</sup> mit Hilfe einer Palladium- katalysierten P-C- Kupplungsreaktion aus O-Tri-fluormethansulfonyl- Derivaten des Tyrosins dargestellt. Die käuflichen  $\alpha$ -Aminosäuren  $\alpha$ -(2-Fluorphenyl)- und  $\alpha$ -(4-Fluorphenyl)glycin **E1**, **E2** lassen sich durch KOH-Lösungen in Methanol in die kristallwasserfreien Kaliumsalze überführen und mit Kalium-diphenylphosphid in DME zu den entsprechenden, phosphinierten Produkten

**1** und **2** umsetzen (Gl. 11). Die hierbei erforderlichen Reaktionszeiten unterscheiden sich für beide Stellungsisomere in signifikanter Weise. Die vollständige Umsetzung des *para*- Isomeren (**E2**→**2**) benötigt ca. 3 Tage Reaktionszeit; die analoge Reaktion des *ortho*- Produktes erfolgt innerhalb von 12 h (**E1**→**1**). Die unterschiedliche räumliche Entfernung des -I- Substituenten -CH(COOK)NH<sub>2</sub> zum Reaktionsort und der damit zu erwartende Aktivierungsunterschied machen diese Beobachtung plausibel. Die  $\alpha$ -Aminosäuren **1** und **2** fallen nach dem Ansäuern des wässrig aufgearbeiteten Reaktionsansatzes als farblose Feststoffe aus, die nur wenig Neigung zeigen in Gegenwart von Luftsauerstoff zu den entsprechenden Phosphanoxiden zu reagieren. Bei längerem Einwirken von Tageslicht kommt es jedoch zu einer partiellen Zersetzung unter Bildung von Produkten unbekannter Zusammensetzung.



Gl. 11: Darstellung von **1** und **2**

Die  $\alpha$ -Aminosäuren **1** und **2** zeigen eine deutlich geringere Wasserlöslichkeit als der unsubstituierte Grundkörper. Durch den stark hydrophoben, aromatischen Ph<sub>2</sub>P-Rest ist die Löslichkeit von **1** und **2** in reinem Wasser außerordentlich gering. Wie auch beim Phenylglycin zu beobachten, steigt die Löslichkeit im sauren bzw. basischen Medium stark an, wobei sich die Ammonium- bzw. die Carbonsäuresalze bilden, die für die Erhöhung der Wasserlöslichkeit verantwortlich gemacht werden können. **1** kann als Natriumsalz bzw. als Hydrochlorid in Wasser gelöst werden, wobei Lösungen mit einem Gehalt von ca. 20 Gew. % Substanz problemlos bereitet werden können.

Die Werte für die chemische Verschiebung  $\delta_P$  von substituierten Triphenylphosphanderivaten im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum sind ein wertvoller Hinweis auf die Stellung des Substituenten im Phenylring. Die *meta*- und *para*- substituierten Phosphane zeigen im

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum einen Wert für die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$ , der nur wenig von dem des unsubstituierten Triphenylphosphans abweicht [ $\text{PPh}_3$   $\delta_{\text{P}} = -6.0$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>38</sup>, (*m*-Tolyl) $_3\text{P}$   $\delta_{\text{P}} = -5.3$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>39</sup>, (*p*-Tolyl) $_3\text{P}$   $\delta_{\text{P}} = -8.0$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>39</sup>]. Die *ortho*- substituierten Derivate hingegen zeigen eine charakteristische Hochfeldverschiebung [(*o*-Tolyl)- $\text{PPh}_2$  (**29**)  $\delta_{\text{P}} = -11.2$  ppm ( $\text{DMSO-D}_6$ ), (*o*-Tolyl) $_3\text{P}$   $\delta_{\text{P}} = -30.2$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>39</sup>]. Diese Hochfeldverschiebung wird durch die sterische Kompression und der damit verbundenen, erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom (" $\gamma$ - Effekt") erklärt<sup>40</sup>. Die Werte für die chemischen Verschiebungen der dargestellten  $\alpha$ -Aminosäuren **1** und **2** belegen mit den gemessenen Werten  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{1}) = -9.6$  ppm bzw.  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{2}) = -1.3$  ppm (Lsgm.:  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{NH}_3$ ) die *ortho*- bzw. *para*- Stellung des Aminosäuresubstituenten bezüglich des  $\text{PPh}_2$ - Restes.

Da jeweils nur ein Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des Rohproduktes zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktion im Sinne einer  $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{AR}}$ - Reaktion abläuft und der Arin- Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden kann.

Im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **1** können neben der charakteristischen Dublettresonanz des Methinprotons ( $\delta_{\text{H}} = 5.6$  ppm,  $^4J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz) die Signale für die Protonen am aromatischen Ring zum ergänzenden Strukturbeweis herangezogen werden. Bedingt durch die magnetische Inäquivalenz der beiden Phenylringe werden für die zehn Protonen dieser Reste zwei komplizierte Multiplettsignale beobachtet. Die  $^1\text{H}$ - Signale für die vier Protonen im zweifach substituierten Phenylring werden bei einer Feldstärke von 500 MHz<sup>41</sup> gut voneinander separiert beobachtet. Die Konnektivität der H- Atome konnte durch ein HH- korrelierendes NMR- Experiment ermittelt werden. Die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HH}}$  bzw.  $^4J_{\text{HH}}$  betragen für alle vier beobachteten Protonen 7.6 bzw. 1.0 Hz.

Durch ein ergänzendes CH- COSY- Experiment können für **1** alle Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum eindeutig zugeordnet werden.

Das *ortho*- bzw. *para*- Substitutionsmuster der dargestellten Phosphane **1** bzw. **2** wird durch die Anzahl der Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum belegt. Im Falle von **2** werden acht Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet; für **1** sind 10 Signale nachweisbar. Diese Signale sind teilweise durch die Spin- Spin- Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ - Atomkern ( $I = \frac{1}{2}$ , Häufigkeit 100%) in charakteristischer Weise

zu Dublett- Signalen aufgespalten (Triphenylphosphan:  $^1J_{CP} = 10.5$  Hz,  $^2J_{CP} = 19.7$  Hz,  $^3J_{CP} = 6.8$  Hz,  $^4J_{CP} = 0.3$  Hz) <sup>42</sup>.

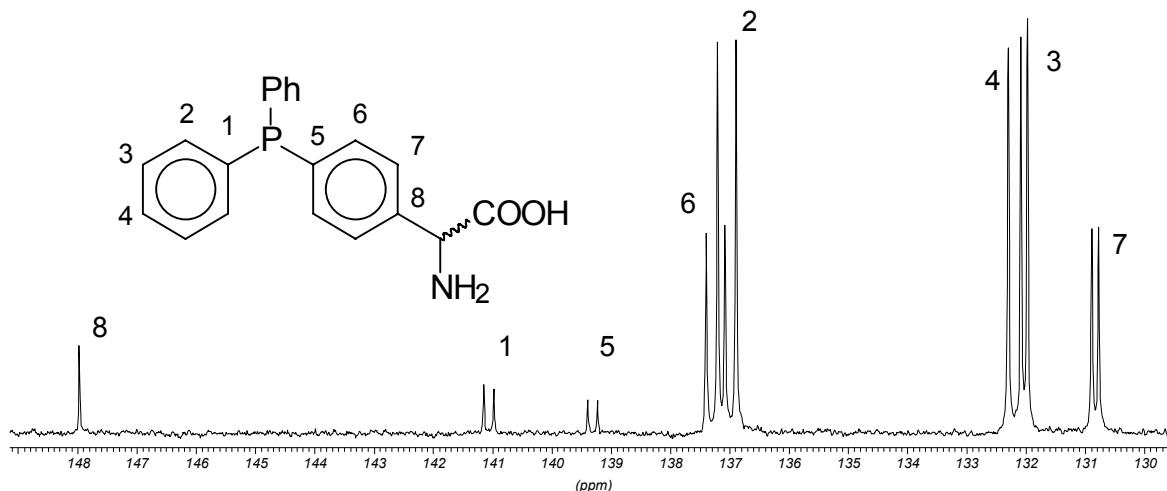


Abb. 1:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **2**: Signale der aromatischen Kohlenstoffatome

Das Chiralitätszentrum in direkter Nachbarschaft zur  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Gruppe bewirkt die Inäquivalenz der beiden Phenylringe dieser Gruppierung. Im Falle der *ortho*-substituierten Verbindung **1** wird dies im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes für die Kohlenstoffatome der  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Gruppe deutlich.

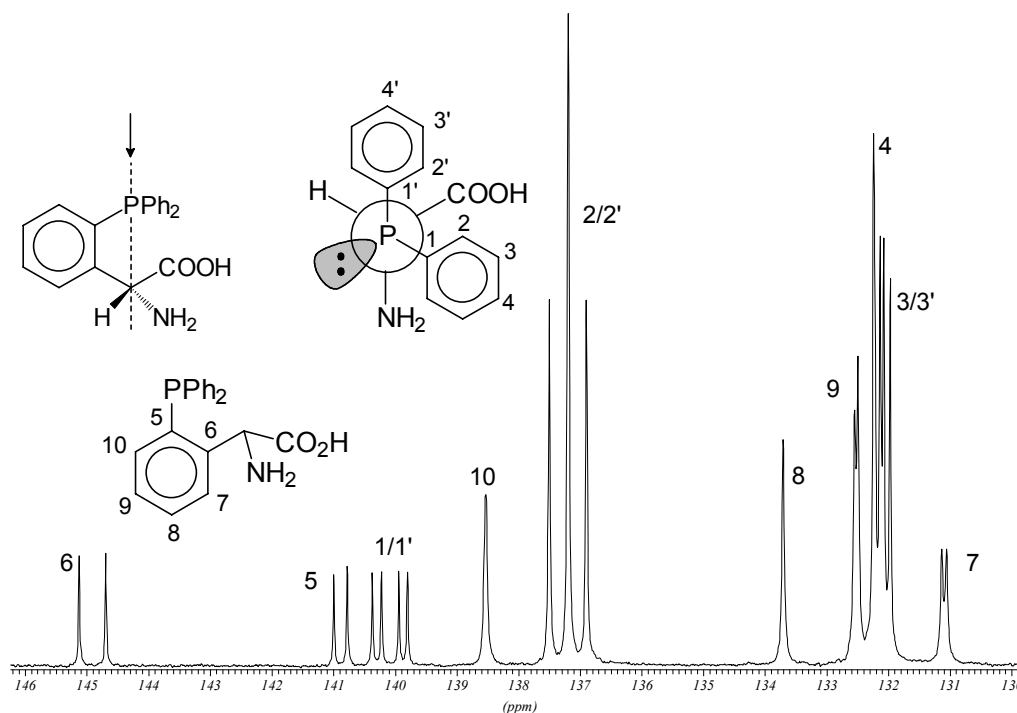


Abb. 2:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **1**: Signale der aromatischen Kohlenstoffatome, diastereotope Phenylringe in **1**, Newmann- Projektion entlang der gedachten P-C- Achse (---) in Pfeilrichtung.

Der doppelte Signalsatz kann für die Kohlenstoffatome 1, 2 und 3 im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** wegen der großen Signalseparierung gut beobachtet werden (siehe Abb. 2). Bei den zusammengehörenden  $^{13}\text{C}$ - Signalenpaaren im  $\text{PPh}_2$ - Rest (z.B. 1/1') sind die Werte der jeweiligen Kopplungskonstanten  $^n\text{J}_{\text{CP}}$  ( $n=1,2,3$ ) fast gleich groß. Das vorliegende Datenmaterial gestattet keine Zuordnung der beiden  $^{13}\text{C}$ - Signale eines Signalpaars auf die Atompositionen innerhalb des einen oder anderen Phenylrestes (1,2,3,4 bzw. 1',2',3',4').

Die Identifizierung und Zuordnung der *ipso*- Kohlenstoffatome 1 bzw. 1', 5 und 6 leitet sich aus der unterstützenden Aufnahme von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT- Spektren und dem Vergleich der Kopplungskonstanten ( $^2\text{J}_{\text{CP}} > ^1\text{J}_{\text{CP}}$ )<sup>42</sup> ab.

Der Aminosäure- Substituent zeigt einen interessanten Einfluß auf die Größe der beobachteten Kopplungen  $^n\text{J}_{\text{CP}}$  ( $n= 2,3$ ) im zweifach substituierten Phenylring. Die Kohlenstoffatome C6 und C7 koppeln stark mit dem  $^{31}\text{P}$ - Atom, für die  $^{13}\text{C}$ - Atome auf der entgegengesetzten Seite des Rings (C10, C9) werden nur sehr kleine Kopplungskonstanten beobachtet (z.B. *ortho*- Positionen in **1**: C6:  $^2\text{J}_{\text{CP}}= 26.9$  Hz, C10:  $^2\text{J}_{\text{CP}}= 0$  Hz ). Dieser Effekt findet seine Deutung in der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom relativ zur Ebene des zweifach substituierten, aromatischen Ringsystems. Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung dieses Elektronenpaares (hoher s-Orbital- Anteil) ist in der bevorzugten Konformation des Moleküls das Elektronenpaar in Richtung auf den Substituenten orientiert. Zahlreiche Beispiele<sup>43</sup> (s. Abb. 3) belegen einen verstärkenden Effekt für Kohlenstoff-Phosphor- Kopplungen in Richtung des freien Elektronenpaares.

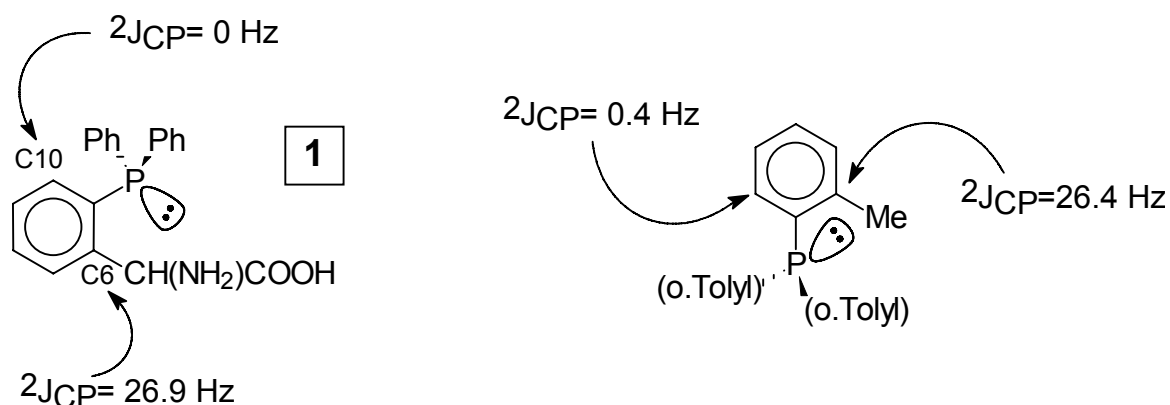


Abb. 3: bevorzugte Konformation von **1**, Literaturbeispiel  $(2\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$

Wird das freie Elektronenpaar in eine P- Elementbindung einbezogen (z.B. durch Bildung eines Phosphanoxids), so sollte dies einen deutlichen Effekt auf die Größe

der entsprechenden Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{PC}$  haben. Tatsächlich werden bei dem Phosphanoxid von **1** (Verbindung **11**) Kopplungskonstanten vergleichbarer Größe (C6:  ${}^2J_{CP}$  = 6.9 Hz bzw. C10:  ${}^2J_{CP}$  = 9.1 Hz) für die in *ortho*- Position befindlichen  ${}^{13}\text{C}$ -Atome beobachtet.

Um Informationen über den Einfluß der *ortho*-ständigen Aminosäuregruppe auf die Geometrie des Triphenylphosphangerüsts zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **1** durchgeführt. Durch Kristallisation von **1** in wäßrigem Methanol konnten von dieser Verbindung Kristalle erhalten werden, die sich als geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erwiesen. Die Analyse der Strukturdaten belegt das Vorhandensein von zwei Äquivalenten Wasser pro Formeleinheit der  $\alpha$ -Aminosäure im kristallinen Zustand <sup>44</sup>.

Die beiden Enantiomeren von **1** sind in der Elementarzelle des racemischen Produktes zu gleichen Anteilen enthalten (Raumgruppe *Pbca*). Der Aminosäurerest liegt in der Betainstruktur vor. Dies wird durch die (fast) identischen Bindungslängen C(122)-O(121) = 124.9(4) pm, C(122)-O(122) = 124.8(4) pm sowie den Bindungswinkel O(122)-C(122)-O(121) = 117.2(4)° nahegelegt. Weiterhin wird für die Länge der CN- Bindung C(121)-N(121) = 150.4(4) pm ein für die Betain- Struktur von Aminosäuren typischer <sup>45</sup> Wert ermittelt.

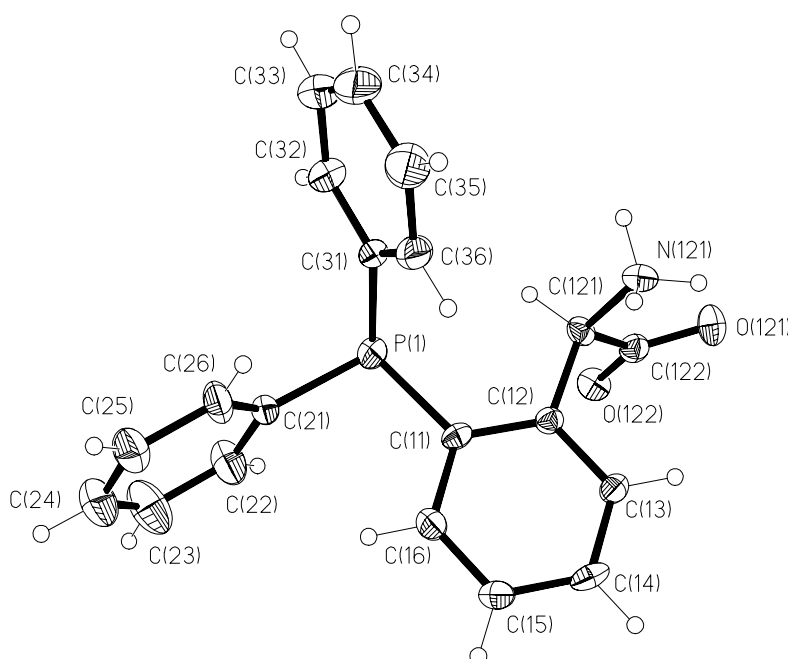


Abb. 4: Festkörperstruktur von **1**, Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Moleküle von  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden innerhalb des Kristallverbands durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung der  $\text{NH}_3^+$ -Kationen, Carboxylat-Anionen und Wassermoleküle zusammengehalten.

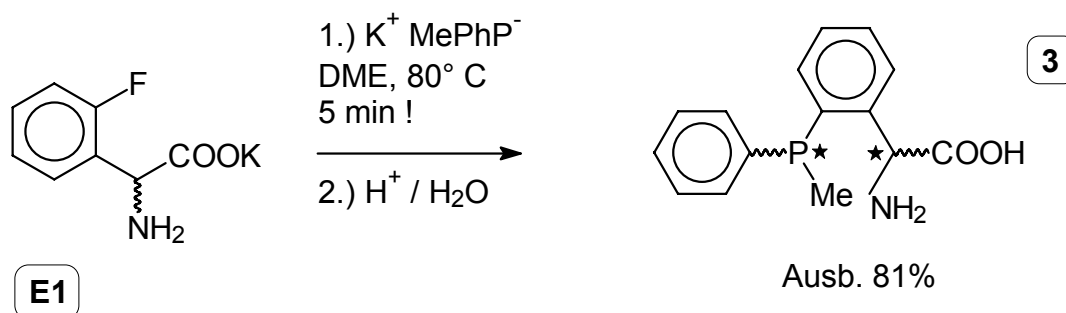
Als Resultat der sterischen Wechselwirkung zwischen der Aminosäuregruppe und dem Phenylring [C(3N)] (N= 1-6) sind die P-C- Bindungslängen P-C(11)= 184.9(4) pm und P-C(31)= 184.8(4) pm sowie der Bindungswinkel C(11)-P-C(31)= 104.4(2)° im Vergleich zu den für  $\text{Ph}_3\text{P}$  gemessenen Daten etwas vergrößert ( $\angle$  C-P-C= 102.8°, P-C= 183.1 pm<sup>46</sup>).

Für das Triphenylphosphangerüst von **1** wird eine "Propeller"- Konformation ermittelt ( $\text{C}_3$ - Lokalsymmetrie).

Bei der Synthese der  $\alpha$ -Aminosäure **2** wurde enantiomerenreines (*D*)- $\alpha$ -(4-Fluorphenyl)glycin (**E2**) ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -138 \pm 2^\circ \text{ c} = 1$  in 1m HCl) eingesetzt. Nach der Reaktion konnte im erhaltenen Produkt **2** polarimetrisch kein Enantiomerenüberschuß mehr nachgewiesen werden, was auf eine vollständige Racemisierung am Methin- Kohlenstoffatom hinweist. Das acide Verhalten der  $\alpha$ - ständigen Protonen ist insbesondere bei solchen Aminosäuren ausgeprägt, bei denen Substituenten die sich an dieser Position ausbildende negative Ladung stabilisieren<sup>47</sup>. Die Racemisierung erfolgt durch eine im Gleichgewicht stattfindende Deprotonierung an der benzyllischen Position während des Reaktionsablaufs. Durch die stark basischen Reaktionsbedingungen ( $\text{Ph}_2\text{P}^-$ ) wird die Ausbildung einer achiralen Carbanion- Zwischenstufe begünstigt. Dies hat den Verlust der stereochemischen Einheitlichkeit von Produkt und Edukt während der Reaktion zur Folge<sup>48</sup>.

### 2.2.2. P- chirale Derivate des Phosphino-phenylglycins

Die Reaktion von **E1** mit dem stärker basischen und nucleophilen Kalium-methylphenylphosphid in DME erfolgte bei 80 °C innerhalb von 5 min. Im Verlauf der Reaktion wird im Molekül ein zweites Chiralitätszentrum (P- Atom) aufgebaut. Die entstehende  $\alpha$ - Aminosäure **3** fällt in Form eines 1:1- Diastereomergemisches an. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum der Verbindung werden zwei Signale mit  $\delta_{\text{P}} = -38.6$  ppm und  $-39.5$  ppm für die beiden Diastereomeren im Intensitätsverhältnis 1:1 beobachtet.

Gl. 12: Darstellung von **3**

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ist kompliziert, da für alle Kohlenstoffatome ein doppelter Signalsatz zu beobachten ist. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/ Wasser (3:1) gelang es, das Diastereomere mit dem  $^{31}\text{P}$ -Signal  $\delta_{\text{P}} = -39.5$  ppm auf 95% anzureichern. Sowohl die Anzahl der Signale als auch die Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegen die in Gl. 12 gezeigte Struktur.

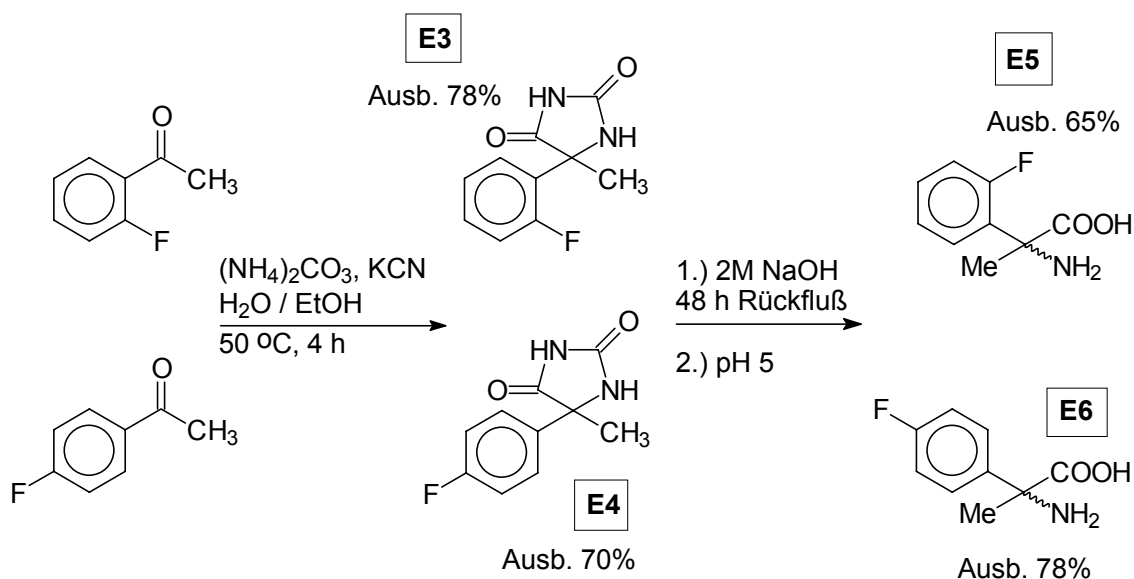
Im Massenspektrum von **3** dominiert der Basispeak mit  $m/e = 44$  ( $\text{CO}_2^-$  Ion). Als Signal der größten Masse wird  $m/e = 229$  beobachtet. Dieses Signal entsteht durch Decarboxylierung des Molekülions von **3** (Molmasse:  $273.27 \text{ g mol}^{-1}$ ) und legt eine leicht erfolgende Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nahe. Tatsächlich ist die Verbindung nur bei  $-40^\circ \text{C}$  unbegrenzt lagerbar. Bei Raumtemperatur und insbesondere bei Lichtzutritt erfolgt innerhalb von zwei Wochen eine deutliche Zersetzung des Phosphans **3**. Das durch Decarboxylierung entstandene Produkt 2-(Methylphenylphosphino)-benzylamin kann im Gemisch der Zersetzungsprodukte über die negative Intensität des  $^{13}\text{C}$ -Signals der gebildeten  $\text{CH}_2$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-Spektrum (Pulswinkel  $\Theta = 135^\circ$ ) nachgewiesen werden.

### 2.2.3. $\alpha$ -methylierte Phenylglycinderivate

Enantiomerenreine Aminosäurephosphate sind potentiell interessante Liganden für die enantioselektive Zweiphasenkatalyse. Die Experimente zur Darstellung von **2** zeigten, daß die nucleophile Phosphinierung von enantiomerenreinem  $\alpha$ -(Fluorphenyl)glycin unter vollständiger Racemisierung von Edukt und Produkt verläuft. Zur Darstellung von enantiomerenreinen Phosphanen mit Phenylglycinteilstruktur muß die



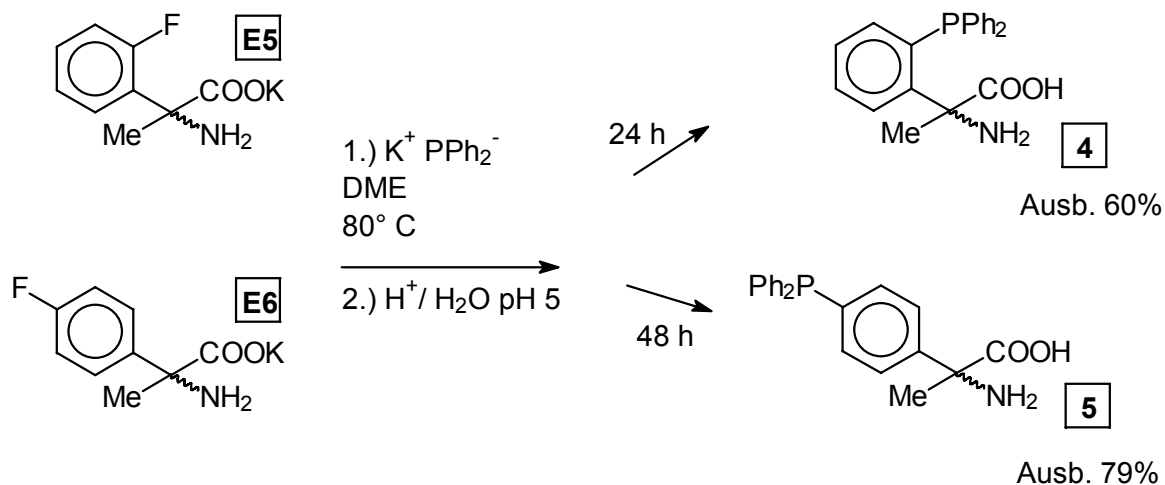
Möglichkeit für eine Racemisierungsreaktion am  $\alpha$ - Kohlenstoffatoms unterbunden werden. Die Synthese konfigurationsstabiler  $\alpha$ -Aminosäuren gelingt durch die formale Substitution des benzyliischen Protons z.B. mit einer Methylgruppe. Als Edukte für die Synthese dieser  $\alpha$ - methylierten Aminosäuren wurden die Kaliumsalze des  $\alpha$ -(2- bzw. 4-Fluorphenyl)- $\alpha$ -methylglycins (**E5** und **E6**) eingesetzt, die nicht kommerziell verfügbar sind und deshalb synthetisiert wurden. Mit Hilfe der Bucherer-Henze- Synthese<sup>49</sup> konnten die gewünschten Aminosäuren ausgehend von 2- bzw. 4-Fluoracetophenon dargestellt werden. Als Zwischenprodukte fielen hierbei die 5-(Fluorphenyl)-5-methyl-hydantoinne (**E3** und **E4**) an, die alkalisch verseift wurden. Die in der Racemform anfallenden Aminosäuren **E5** und **E6** werden bei dieser Reaktion in befriedigenden Ausbeuten erhalten. Durch anschließende N-Acylierung mit Acetanhydrid und Salzbildung mit (S)-(+)-2-Hydroxymethylpyrrolidin ((S)-Prolinol) ist es möglich, N-Acetyl-**E5** in die beiden Enantiomeren aufzutrennen<sup>50</sup>.



Gl. 13: Darstellung der  $\alpha$ - methylierten Aminosäuren **E5** und **E6**

Die Kaliumsalze der  $\alpha$ -methylierten Fluorphenylglycine (**E5** und **E6**) lassen sich in zufriedenstellenden Ausbeuten zu den Aminosäurephosphanen **4** und **5** umsetzen (s. Gl. 14, S. 20). Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signale von **4** und **5** bestätigen mit  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{4}) = -13.7$  ppm ( $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$ ) und  $\delta(\mathbf{5}) = -1.7$  ppm ( $\text{DMSO-}d_6$ ) das erwartete Substitutionsmuster. Verglichen mit **1** ist der Effekt des sterisch anspruchsvolleren Chiralitätszentrums von

**4** auf die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Inäquivalenz der C- Atome im  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Substituenten erstaunlich klein.



Gl. 14: Darstellung von **4** und **5**

Für die *ipso*- Kohlenstoffatome des  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Restes von **4** werden zwei Dublettsignale mit einer Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{C}} = 2.0$  Hz beobachtet (Meßfrequenz: 100.6 MHz). Auch der Signalabstand für die inäquivalenten *ortho*- Kohlenstoffatome im  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Rest von **4** ist mit 4.8 Hz bemerkenswert klein. Bei der  $\alpha$ -Aminosäure **1** werden Signaldifferenzen  $\Delta\delta_{\text{C}}$  mit zehnfach größeren Werten beobachtet. Die  $^{13}\text{C}$ - Signalpaare für die *meta*- und *para*- ständigen Kohlenstoffatome der diastereotopen Phenylreste von **4** sind innerhalb der experimentellen Linienbreiten nicht aufgelöst und bilden ein verbreitertes Signal.

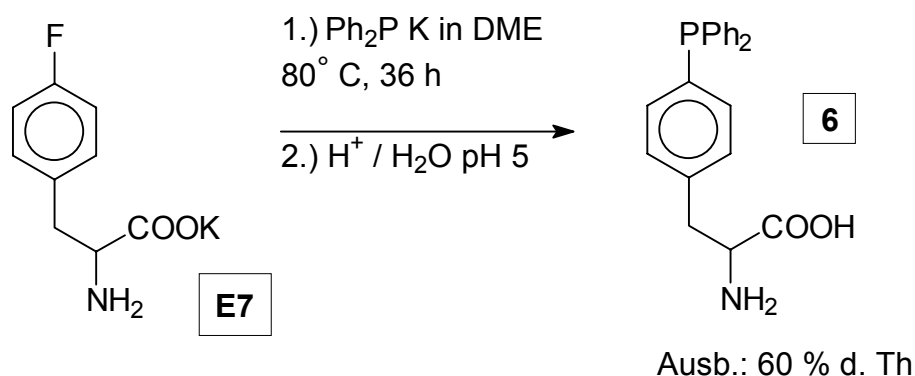
Im Gegensatz zu **2** läßt sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **5** ein Einfluß des *para*-ständigen und damit weit entfernten Chiralitätszentrums noch gut nachweisen. So lassen sich die Signalpaare der inäquivalenten *ipso*- und *ortho*- ständigen Kohlenstoffatome im  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Rest mit einer Frequenzdifferenz  $\Delta\delta_{\text{C}}$  von jeweils 1.7 Hz nebeneinander beobachten (Meßfrequenz: 100.6 MHz).

#### 2.2.4. 2- bzw. 4-Diphenylphosphino-phenylalanin:

Wie unter 2.1. berichtet, erfolgt die nucleophile Phosphinierung der drei stellungs-isomeren Fluortoluole mit  $\text{Ph}_2\text{PK}$  nicht in gewünschtem Sinne. Für die signifikante Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist der **+I**- Effekt der Methylgruppe verant-

wortlich. Die erfolgreichen Umsetzungen von Fluor- benzylaminen und -phenylacetaten zeigen indes, daß die Substitution eines Protons der Methylgruppe durch einen elektronenziehenden Substituenten den Aromaten in hinreichender Weise aktiviert, um die nucleophile Phosphinierung innerhalb einer praktikablen Reaktionszeit zu gewährleisten. Im 2- bzw. 4-Fluorphenylalanin ist die Seitenkette um ein weiteres Kohlenstoffatom verlängert und es war deshalb zu erwarten, daß die Umsetzung von Alkalimetallorganophosphiden unter Bildung von Phosphinoderivaten des Phenylalanins ausbleibt oder nur mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit abläuft.

Die Umsetzung des Kaliumsalzes von käuflichem 4-Fluor-phenylalanin **E7** mit Kalium-diphenylphosphid verläuft in der Tat nur sehr langsam. Die Reaktion von **E1** mit  $\text{Ph}_2\text{PK}$  unter Bildung von **1** verläuft etwa um den Faktor 3 rascher als die analoge Reaktion von **E7** zu **6**. 4-Diphenylphosphino-phenylalanin **6** kann nach ca. 36 h Reaktionszeit in einer Ausbeute von 60 % isoliert werden.



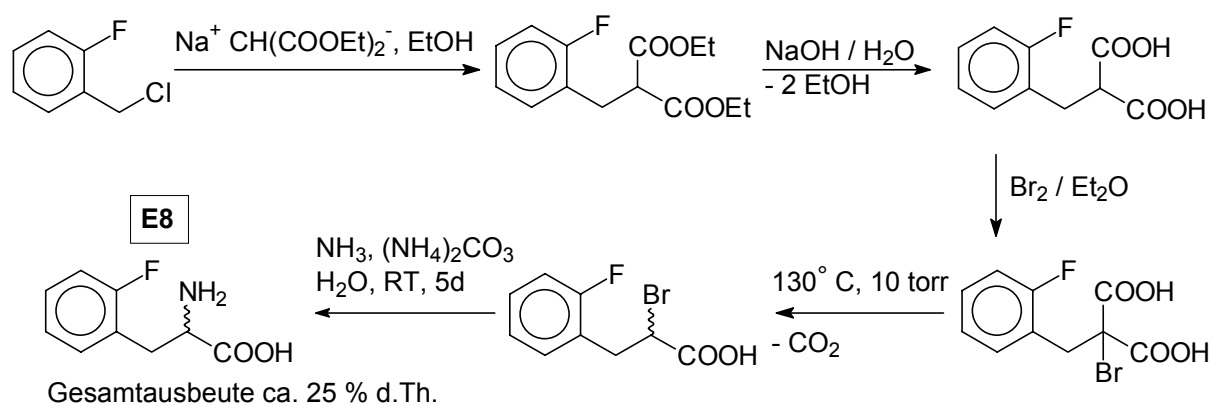
Gl. 15: Darstellung von **6**

Wie für Derivate des Phenylalanins zu erwarten, zeigen die Protonen der Methylengruppe in **6** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das typische Achtlinienmuster des AB-Teils eines ABM-Spinsystems ( $\text{CH}_2=$  AB-Teil,  $\text{CH}=\text{M}$ -Teil). Die Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  der diastereotopen Methylenprotonen beträgt 0.10 ppm. Im Massenspektrum von **6** tritt der ausgeprägte Molpeak bei ( $m/e= 349, 100\%$ ) auf. Bei den anderen, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Aminosäurephosphanen konnten keine oder nur intensitätsschwache Molpeaks beobachtet werden. In den Massenspektren dieser Verbindungen treten Fragmentationenpeaks auf, die sich durch Decarboxylierung der Molekülonen bilden. Dies deutet darauf hin, daß **6** eine geringere Neigung zur  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aufweist als die vorstehend beschriebenen Aminosäuren **1** bis **5**.

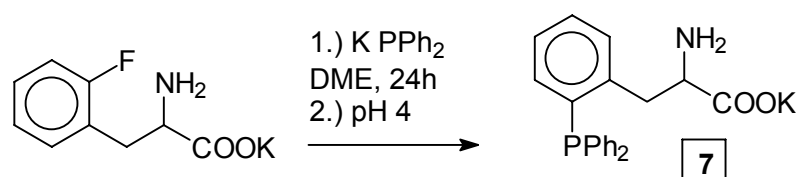
Das zu **E7** analoge 2-Fluor-phenylalanin **E8** war zu Beginn der hier beschriebenen Arbeit käuflich nicht zu erwerben und wurde durch eine Mehrstufensynthese<sup>51</sup>, ausgehend von 2-Fluorbenzylchlorid dargestellt.

Zunächst wurde die 2-Fluorbenzylmalonsäure synthetisiert, die anschließend mit elementarem Brom in  $\alpha$ - Position substituiert wurde. Nachfolgende thermische Decarboxylierung und Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  lieferte die gewünschte Aminosäure **E8** in einer bescheidenen Gesamtausbeute von 25% (bezogen auf 2-Fluorbenzylchlorid).

Das Fluoratom im Kaliumsalz der Aminosäure **E8** wird durch Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid nucleophil substituiert.



Gl. 16: Darstellung von **E8**



Gl. 17: Darstellung von **7**

Ebenso wie bei **6** und **E8** werden die  $^1\text{H}$ - Signale der Methylenprotonen von **7** in Form eines Achtlinienmusters beobachtet, das für den AB- Teil eines ABM-Spinsystems ( $\text{CH}_2 = \text{AB}$ ,  $\text{CH} = \text{M}$ ) charakteristisch ist. Die  $^1\text{H}$ - Resonanz des Methinprotons in **7** wurde als nicht aufgelöstes Multiplettsignal nachgewiesen. Eine Kopplung der  $\text{CH}_2$ - Protonen mit dem  $^{31}\text{P}$ - Kern von **7**, sowie eine Kopplung dieser Protonen mit dem  $^{19}\text{F}$ - Atom in **E8** kann innerhalb der Linienbreiten des  $^1\text{H}$ - NMR-Spektrums nicht registriert werden.

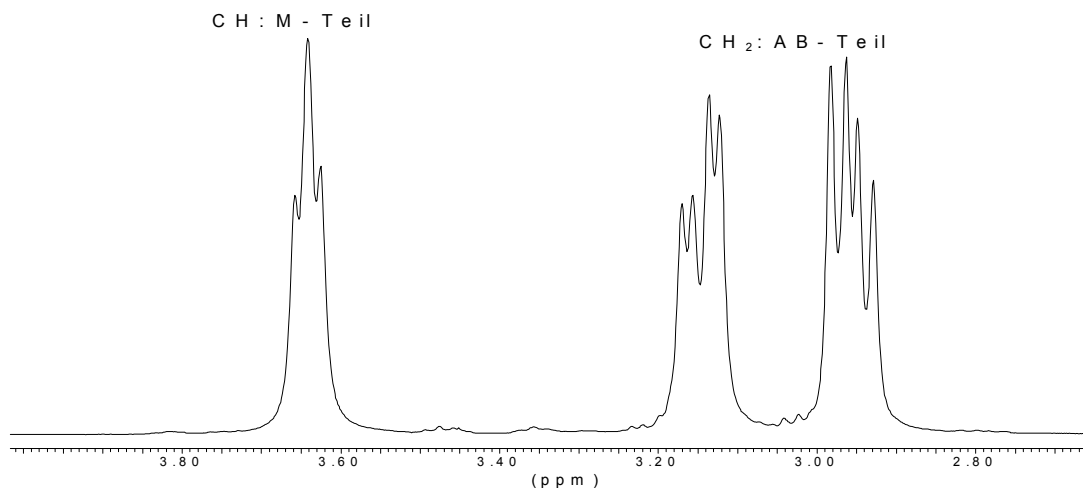


Abb. 5:  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **7**: ABM- Spinsystem  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Verglichen mit **1** sollte der Einfluß des Chiralitätszentrums auf die Separierung der  $^{13}\text{C}$ - Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Rest von **7** durch die größere, räumliche Entfernung deutlich verringert sein. Die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum gemessenen Werte für die chemische Inäquivalenz dieser Kohlenstoffatome bestätigen die Vorhersage. Interessanterweise kann bei dem Phenylalaninderivat **7** noch eine deutliche Differenz für die chemischen Verschiebungen der inäquivalenten, *para*- ständigen Kohlenstoffatome 4 bzw. 4' beobachtet werden.

Tabelle 1: Chemische Inäquivalenz der  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Reste im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **1** und **7**

Kohlenstoffatome	$\Delta\delta$ ( <b>1</b> ) [ppm]	$\Delta\delta$ ( <b>7</b> ) [ppm]
	$n = 0$	$n = 1$
1 / 1'	0.425	0.093
2 / 2'	0.302	0.154
3 / 3'	0.162	0.071
4 / 4'	0.000	0.051

### 2.3 Derivate von 2-Diphenylphosphino-phenylglycin **1**

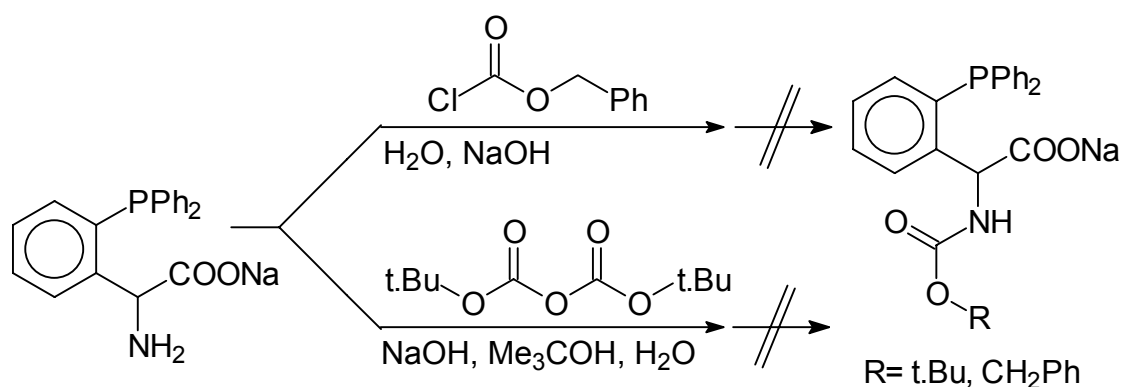
Aminosäurephosphate vom Typ **1** und **4** sind vielversprechende Liganden für die Anwendung in der Zweiphasenkatalyse, da sie im sauren und basischen Bereich eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen. Die *ortho*- ständige Phosphinogruppe bewirkt eine

starke Bindung zu kataklytisch aktiven  $d^8$ -Metallen wie Pd(II) oder Rh(I), die durch  $\pi$ -Rückbindungseffekte stabilisiert werden. Mit der Aminosäurefunktion von **1** bzw. **4** ist der Ligand zusätzlich mit einer schwach koordinierenden Aminogruppe ausgestattet, so daß die Bildung von stabilen Sechsring-Chelatkomplexen möglich ist. Die mit ihrem P,N-Donorpaar als "hemilabil" <sup>52</sup> bezeichneten Hybridliganden stellen in einem katalytischen Prozess am Metall eine potentiell freie Koordinationsstelle <sup>53</sup> zur Verfügung. Darüber hinaus wäre eine chirale Induktion durch das Asymmetriezentrum der Aminosäure während eines katalytischen Prozesses denkbar.

Eine interessante Anwendung ist der Einbau von Aminosäurephosphanen in eine Proteinkette. Über ein derartiges Phosphino-Protein gelang unlängst <sup>54</sup> die Darstellung einer rhodiumbeladenen Eiweißstruktur. Zur gezielten Darstellung von Proteinen ist es notwendig, N- bzw. O-geschützte Derivate der Aminosäuren zu synthetisieren, um eine unkontrollierte Eigenkondensation während der Synthese zu verhindern. Die Versuche zur Darstellung von Aminosäurederivaten wurden exemplarisch mit **1** durchgeführt, da diese Verbindung am leichtesten zugänglich ist.

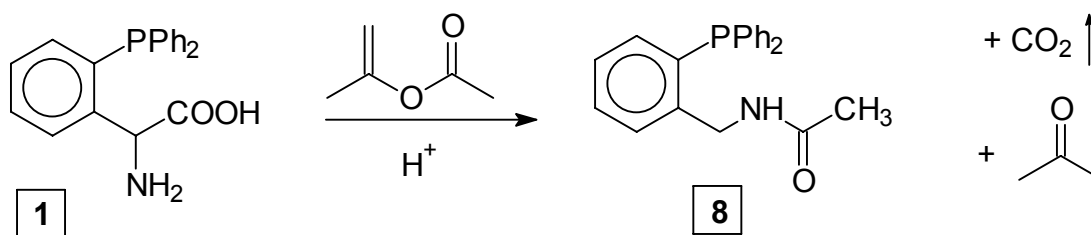
### 2.3.1. Darstellung N-geschützter Derivate von **1**

Die Umsetzung der Alkalimetallsalze des 2-Diphenylphosphino-phenylglycins (**1**) mit Chlorameisensäurebenzylester <sup>55</sup> oder Pyrokohlensäure-bis-<sup>t</sup>-butylester <sup>56</sup> unter alkalischen Bedingungen ergaben nicht die gewünschten N-Cbz- bzw. N-Boc-Derivate von **1**. In beiden Fällen konnte die unveränderte Aminosäure aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden.



Gl. 18: Umsetzung von **1** mit Cbz-Cl und Boc<sub>2</sub>O

Die säurekatalysierte Umsetzung von **1** mit dem milden Acetylierungsreagenz Isopropenylacetat lieferte bei 80 °C überraschenderweise das decarboxylierte Produkt: N-Acetyl-2-diphenylphosphino-benzylamin **8**.

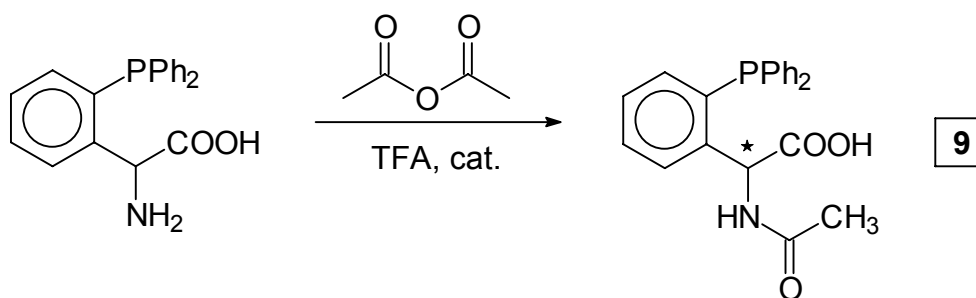


Gl. 19: Reaktion von **1** mit Isopropenylacetat

Das erhaltene Phosphan **8** erwies sich mit einer unabhängig synthetisierten Probe identisch. Diese wurde durch säurekatalysierte Umsetzung von 2-Diphenylphosphino-benzylamin mit Acetanhydrid in fast quantitativer Ausbeute dargestellt.

Die Struktur des durch Decarboxylierung entstandenen Phosphans **8** wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT- Spektrum ( $\Theta = 135^\circ$ ) durch das Auftreten eines Signals belegt, das eine negative Intensität aufweist ( $\text{CH}_2$ :  $\delta_{\text{C}} = 42.4$  ppm). Darüber hinaus wird im Tieffeldteil des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums nur ein Signal mit einer, für Carbonsäurederivate typischen chemischen Verschiebung beobachtet ( $\delta_{\text{C}} = 169.5$  ppm).

Wird die Acetylierungsreaktion unter mildereren Bedingungen (ca. 40 °C, saure Katalyse mit Trifluoressigsäure) mit Acetanhydrid durchgeführt, so kann das gewünschte N-Acetyl- Derivat **9** in 75 % Ausbeute erhalten werden.



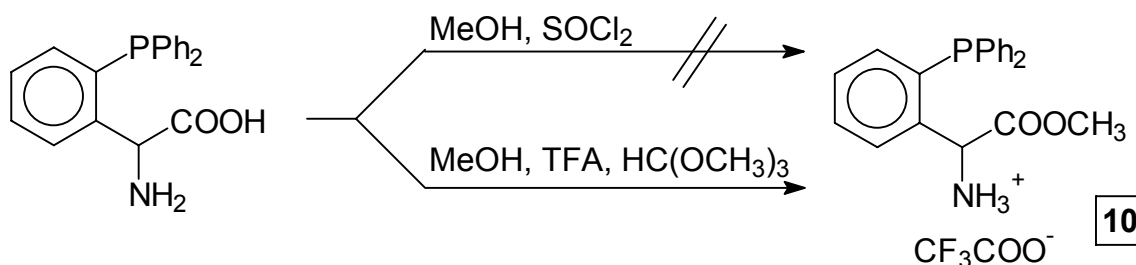
Gl. 20: Darstellung von **9**

Im Gegensatz zu **8** treten bei **9** zwei Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum auf, die eine für Carbonsäurederivate charakteristische Tieffeldlage aufweisen ( $\delta_{\text{C}} = 175.0$  ppm, 176.7 ppm). Neben dem Nachweis der Resonanz für die Methylgruppe ( $\delta_{\text{C}} = 24.3$  ppm) ist das alleinige Auftreten von Signalen mit positiver Intensität im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-

Spektrum ( $\Theta = 135^\circ$ ) ein Beweis für die Struktur von **9**. Der Einfluß des intakten Chiralitätszentrums  $-\text{C}^*\text{H}(\text{COOH})\text{NHAc}$  zeigt sich überdies in der Signalverdoppelung für die aromatischen Kohlenstoffatome der inäquivalenten Phenylreste im  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Substituenten.

### 2.3.2. Darstellung O-geschützter Derivate von **1**

Die gängige Methode zur direkten Darstellung von  $\alpha$ -Aminosäuremethylester-hydrochloriden ist die Umsetzung von  $\alpha$ -Aminosäuren mit Thionylchlorid in absolutem Methanol<sup>57</sup>. Die Anwendung dieser Methode auf **1** liefert ein Produkt, das mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_p = +43$  ppm ( $\text{D}_2\text{O}$ ) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Phosphanoxid von **1** identifiziert werden kann. Die Abwesenheit von Signalen mit der für Methylgruppen charakteristischen Hochfeldlage im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß keine Veresterungsreaktion erfolgte. Auch die säurekatalysierte Umsetzung von **1** mit Dimethylsulfid in absolutem Methanol führt nicht zur Umsetzung im gewünschten Sinne. Das Methylestersalz von **1** kann hingegen durch Reaktion mit MeOH und Orthoameisensäuretrimethylester in Gegenwart eines Äquivalents Trifluoressigsäure in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Gl. 21: Darstellung von **10**

Neben einem Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_p = -13.3$  ppm ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )) ist im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **10** ein Signal mit  $\delta_F = -73.1$  ppm zu beobachten. Das Signal des Methylrestes der Estergruppierung wird sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\delta_H = 3.34$  ppm) als auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_C = 49.8$  ppm) von **10** in einer für MeO-Reste charakteristischen Signallage nachgewiesen (MeOH:  $\delta_H = 3.31$  ppm,  $\delta_C = 49.0$  ppm). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im Trifluoracetatanion kann nicht mit Hilfe eines  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimentes nachgewiesen werden, da es zu intensitäts-

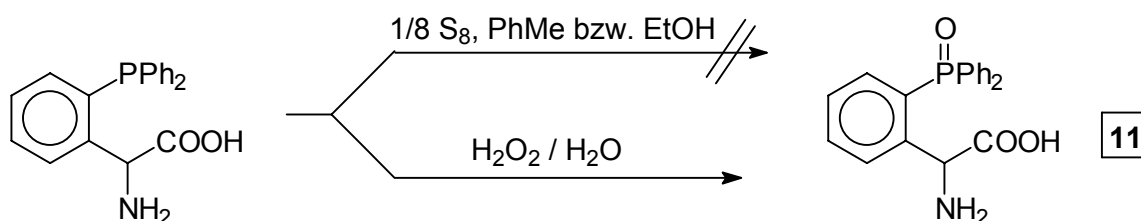


schwach ist. Im  $^{13}\text{C}$ -DEPT- Experiment ( $^{19}\text{F}$ ,  $\Theta = 90^\circ$ ) konnte die  $^{13}\text{C}$ -NMR- Resonanz der  $\text{CF}_3$ - Gruppe jedoch selektiv in Form eines Quartettsignals mit  $\delta_{\text{C}} = -118.1$  ppm und einer Kopplung  $^1J_{\text{CF}} = 292.6$  Hz nachgewiesen werden. Für die inäquivalenten C-Atome der diastereotopen Phenylringe des  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Restes von **10** treten im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum Signalpaare auf.

### 2.3.3. Darstellung des Phosphanoxids von **1**

Das bei den Versuchen zur Darstellung von **10** gebildete Phosphanoxid wurde auf unabhängige Weise synthetisiert. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension von **1** unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% versetzt. Die Reaktion erfolgte exotherm innerhalb weniger Sekunden und das gebildete Phosphanoxid **11** geht vollständig in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **11** in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Darstellung des entsprechenden Phosphansulfids gelang nicht. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- spektroskopische Untersuchung der auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmten Suspensionen von **1** mit äquimolaren Mengen an elementarem Schwefel zeigte, daß selbst nach längerer Reaktionsdauer kein Umsatz im Sinne einer Phosphansulfidbildung stattgefunden hatte.



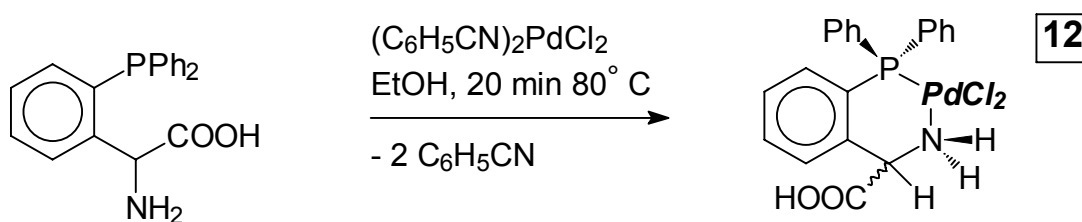
Gl. 22: Darstellung des Phosphanoxids **11**

Die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  von **11** ( $\delta_{\text{P}} = +42.7$  ppm ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )) ist mit dem  $\delta_{\text{P}}$ -Wert des strukturell verwandten Phosphanoxids der 2-Diphenylphosphinophenyllessigsäure ( $\delta_{\text{P}} = +38.7$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )) vergleichbar. Der Bereich der chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  für die aromatischen Kohlenstoffatome von **11** ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR durch eng beieinanderliegende Resonanzen charakterisiert. Die vollständige Zuordnung gelang durch Vergleich mit den entsprechenden Daten des Triphenylphosphanoxids<sup>58</sup> und denen des Phosphanoxids der 2-Diphenylphosphino-

phenylelessigsäure. **11** zeigt im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **1** eine nahezu unbegrenzte Löslichkeit im neutralen, wässrigen Medium.

### 2.3.4. Palladium(II)- Komplex von **1**

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid mit einem Äquivalent **1** führt zur Freisetzung der zwei koordinativ gebundenen Äquivalente Benzonitril unter Bildung eines Palladium(II)-komplexes, dem die Chelatstruktur **12** zugeordnet werden kann.



Gl. 23: Darstellung des PdCl<sub>2</sub>- Komplexes **12**

Der ockerfarbene Komplex fällt während des Erhitzens aus und kann nach dem Abkühlen in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden. Der Komplex ist in allen gängigen (deutierten) Lösungsmitteln schwer löslich, kann jedoch mit Dimethylfomamid in Lösung gebracht werden. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>1</sup>H-NMR- Spektren belegen, daß in festem **12** ein Äquivalent Ethanol gebunden ist. Das Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum bei δ<sub>P</sub>= 16.6 ppm (Koordinationsverschiebung Δδ<sub>P</sub>= 25.9 ppm) zeigt eine starke Verbreiterung (Halbwertsbreite w<sub>1/2</sub>= ≈50 Hz). Bemerkenswerterweise lassen sich im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum die diastereotopen NH- Protonen in Form verbreiteter Signale mit δ<sub>H</sub>= 4.33 und 4.82 ppm nebeneinander nachweisen. Diese verbreiterten NH- Resonanzen repräsentieren den nicht aufgelösten AB- Teil eines ABMX- Spinsystems (A,B= NH<sub>2</sub>; M= CH(NH<sub>2</sub>)COOH; X= <sup>31</sup>P) und liefern einen Hinweis auf die in Gl. 23 skizzierte Struktur. Durch die Fixierung des Stickstoffatoms an das Palladiumatom wird die Inversion am N- Atom der Aminogruppe unterdrückt, die im nicht koordinierten **1** rasch abläuft und zur Äquilibrierung der beiden H- Atome führt. Das Proton im -CH(COOH)NH<sub>2</sub>- Fragment wird in Form eines nicht aufgelösten Multiplettsignals beobachtet (δ<sub>H</sub>= 4.16 ppm).

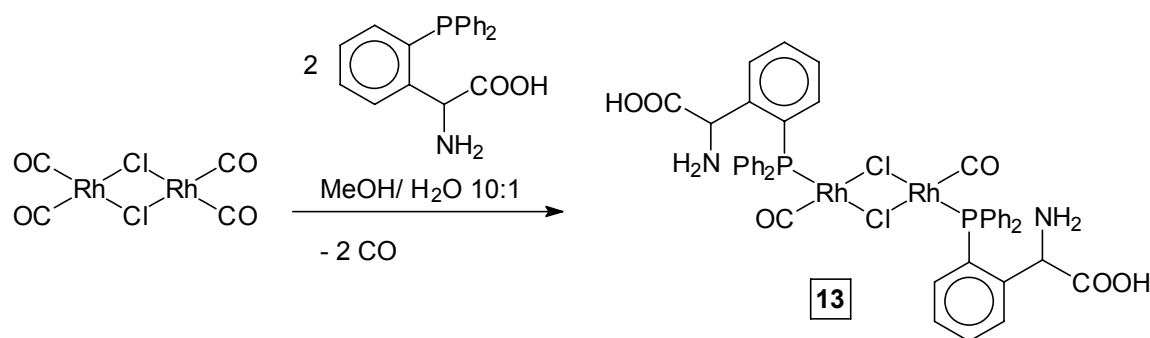
Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum von **12** belegt ebenfalls die Koordination von **1** an das PdCl<sub>2</sub>- Fragment. Infolge der Koordination des P- Atoms an das Palladium werden

die  $^{13}\text{C}$ - Signale im Aromatenbereich auf charakteristische Weise verändert. Die durch ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT- Experiment leicht zu identifizierenden zwei Signale für die quaternären Kohlenstoffatome in den diastereotopen Phenylresten zeigen eine starke Veränderung der spektralen Parameter verglichen mit dem freien Liganden **1**. So sind die  $^1\text{J}_{\text{CP}}$ - Kopplungskonstanten mit 63.1 bzw. 57.0 Hz signifikant vergrößert (**1**:  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 8.9$  bzw. 9.7 Hz).

Es gelang nicht, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Umkristallisieren der Verbindung zu erhalten.

### 2.3.5. Umsetzung von **1** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ :

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten **1** mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in wässrigem Methanol wird bereits bei Raumtemperatur eine starke CO- Entwicklung beobachtet.



Gl. 24: Bildung des zweikernigen Rhodiumkomplexes **13**

Das  $^{31}\text{P}$ - Signal des gelb gefärbten Rhodiumkomplexes **13** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die erwartete Koordinationsverschiebung ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 55.2$  ppm) nach tiefem Felde. Die für den Komplex ermittelten Werte für die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  und die Kopplungskonstante  $^1\text{J}_{\text{PRh}}$  gestatteten keine Aussage über die Struktur der Verbindung **13** (Bildung eines Zweikernkomplexes mit intakter Chlorverbrückung oder alternativ Bildung eines Chelatkomplexes unter Mitbeteiligung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom). Vergleich mit Literaturdaten:

- |   |                                  |  |
|---|----------------------------------|--|
| 1.) <b>13</b> : (DMSO- $\text{D}_6$ )   | $\delta_{\text{P}} = +45.6$ ppm, | $^1\text{J}_{\text{PRh}} = 170.2$ Hz               |
| 2.) Zweikernkomplex:<br>L(CO)Rh( $\mu$ -Cl $_2$ )Rh(CO)L: ( $\text{D}_2\text{O}$ )<br>(L = TPPTS = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_3$ ) | $\delta_{\text{P}} = 48.2$ ppm,  | $^1\text{J}_{\text{PRh}} = 180.0$ Hz <sup>59</sup> |
| 3.) Chelatkomplex: ( $\text{CDCl}_3$ )<br>Rh(PCN)(CO)Cl   | $\delta_{\text{P}}: 42.5$ ppm,   | $^1\text{J}_{\text{PRh}} = 168$ Hz <sup>60</sup>   |

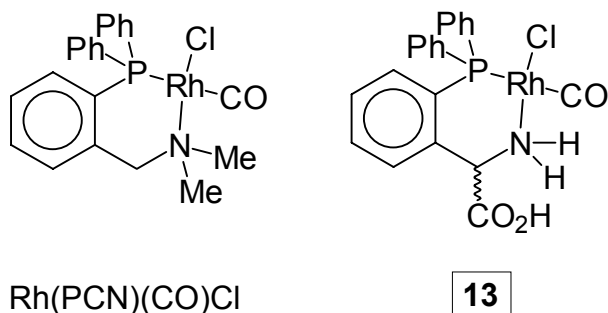


Abb. 6: Chelatstruktur von **13** und Literaturverbindung Rh(PCN)(CO)Cl

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** lässt sich eher mit der Annahme einer Chelatstruktur unter Koordination der  $\text{NH}_2$ -Gruppe an das Rhodiumatom vereinbaren. Im Protonenspektrum werden im Bereich zwischen 4 und 5 ppm drei verbreiterte Signale gleicher Intensität beobachtet. Diese Signale (1:  $\delta_{\text{H}} = 4.84$  ppm; 2:  $\delta_{\text{H}} = 4.50$  ppm, 3:

$\delta_{\text{H}} = 4.04$  ppm ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )) können dem Methinproton und den beiden diastereotopen  $\text{NH}$ -Protonen zugeordnet werden. Eine Zuordnung der Signale lässt sich nicht treffen, da eine Lösung ausreichender Konzentration für ein C-H-korrelierendes NMR-Experiment aufgrund der Schwerlöslichkeit der Komplexverbindung **13** nicht erhalten werden kann. Die Beobachtung separierter  $^1\text{H}$ -Signale für die diastereotopen  $\text{NH}$ -Protonen ist jedoch nur mit der Annahme einer Koordination der  $\text{NH}_2$ -Gruppe an das Rhodiumatom zu vereinbaren.

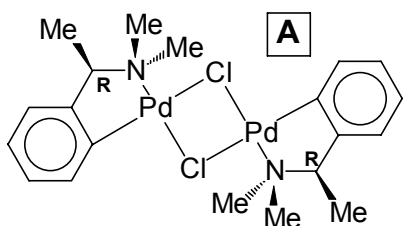
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** lässt sich das Signal des CO-Liganden ( $\delta_{\text{C}} = 189.4$  ppm) mit der erwarteten Dublett-von-Dublett-Struktur beobachten ( $^1J_{\text{CRh}} = 70.9$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 17.4$  Hz). Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der Methingruppe zeigt eine, verglichen mit dem freien Liganden signifikant verkleinerte Phosphorkopplung (**13**:  $\delta_{\text{C}} = 57.8$  ppm,  $^3J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz; **1**:  $\delta_{\text{C}} = 57.6$  ppm,  $^3J_{\text{CP}} = 27.7$  Hz). Die Resonanz für das  $^{13}\text{C}$ -Atom der Carbonsäuregruppe wird in Form eines Singulettsignals bei  $\delta_{\text{C}} = 171.5$  ppm nachgewiesen.

Der Tieffeldbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **13** ist sehr kompliziert. Die Spektrenanalyse erforderte Messungen bei verschiedenen Feldstärken um zwischen Kopplungsphänomenen und den chemischen Verschiebungen unterscheiden zu können. Die über ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-Experiment leicht zu identifizierenden Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome lassen sich aufgrund von Linienkoinzidenzen nicht vollständig aufgelöst beobachten. Das bei gleichzeitiger CRh- und CP-Kopplung zu erwartende Dublett-von-Dublett-Kopplungsmuster konnte nur bei den Signalen der *ortho*-ständigen C-Atome im  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Rest beobachtet werden ( $^2J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz,  $^3J_{\text{CRh}} = 1.0$  Hz).

Der Rhodiumkomplex **13** lieferte beim Umkristallisieren keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Eine Entscheidung für einen der vorgestellten Strukturvorschläge (Zweikernkomplex oder Chelatkomplex) ist mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht zu treffen.

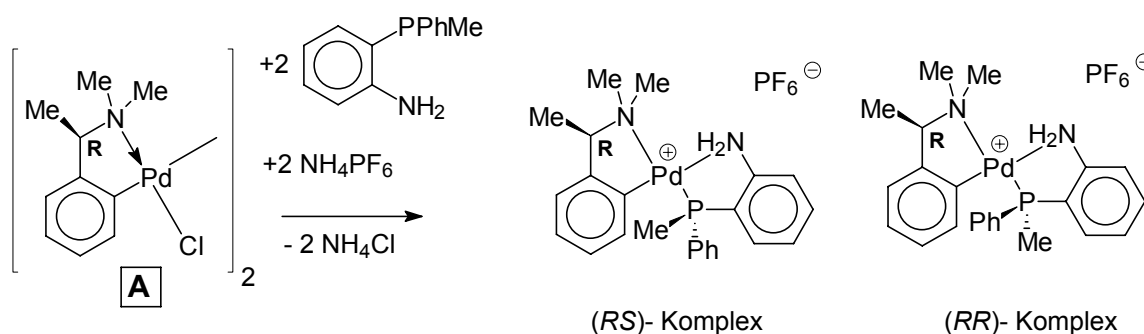
### 2.3.6. Versuche zur Auftrennung von **1** in die Enantiomeren

Bereits 1977 beschrieb Tani et al.<sup>61</sup> die Auftrennung racemischer Gemische von tertiären Phosphanen. Die publizierte Trennmethode basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit der gebildeten diastereomeren Palladiumkomplexe. In der Folgezeit wurde diese Methode auf eine Vielzahl von Ligandensystemen<sup>62</sup> angewandt und entwickelte sich zu einem Standardverfahren für die Enantiomertrennung, insbesondere zweizähliger Liganden<sup>63</sup>. Als enantiomerenreines Trennreagenz dient ein zweikerniger Palladiumkomplex (**A**), der ausgehend von (*R*)- bzw. (*S*)- $\alpha$ -Phenylethylamin leicht dargestellt werden kann.



Bei der Umsetzung dieses enantiomerenreinen Pd-Komplexes mit dem Racemat eines Phosphanliganden entsteht ein Gemisch diastereomerer Palladium(II)komplexe, wobei eine der entstandenen isomeren Formen meist als schwerlösliches Salz anfällt oder durch Zugabe

geeigneter Gegenanionen (z.B. als  $\text{PF}_6^-$  Salz) ausgefällt werden kann.



Gl. 25: Enantiomertrennung zweizähliger Phosphanliganden nach Lit.<sup>64</sup>

Eine Suspension des enantiomerenreinen Palladiumkomplexes **A** in Ethanol wurde mit einer ethanolischen Lösung von zwei Äquivalenten **1** versetzt. Aus der entstandenen

homogenen Lösung erfolgte nach wenigen Minuten die Abscheidung einer farblosen Komplexverbindung. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde der ausgefällte Palladiumkomplex abfiltriert (Fällungsfraction). Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum wurde die in Lösung gebliebene Komplexverbindung erhalten (Lösungsfraction).

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß in der Fällungsfraction und in der Lösungsfraction jeweils drei identische Palladium-Phosphankomplexe (I, II und III) vorlagen (siehe Tabelle 2).

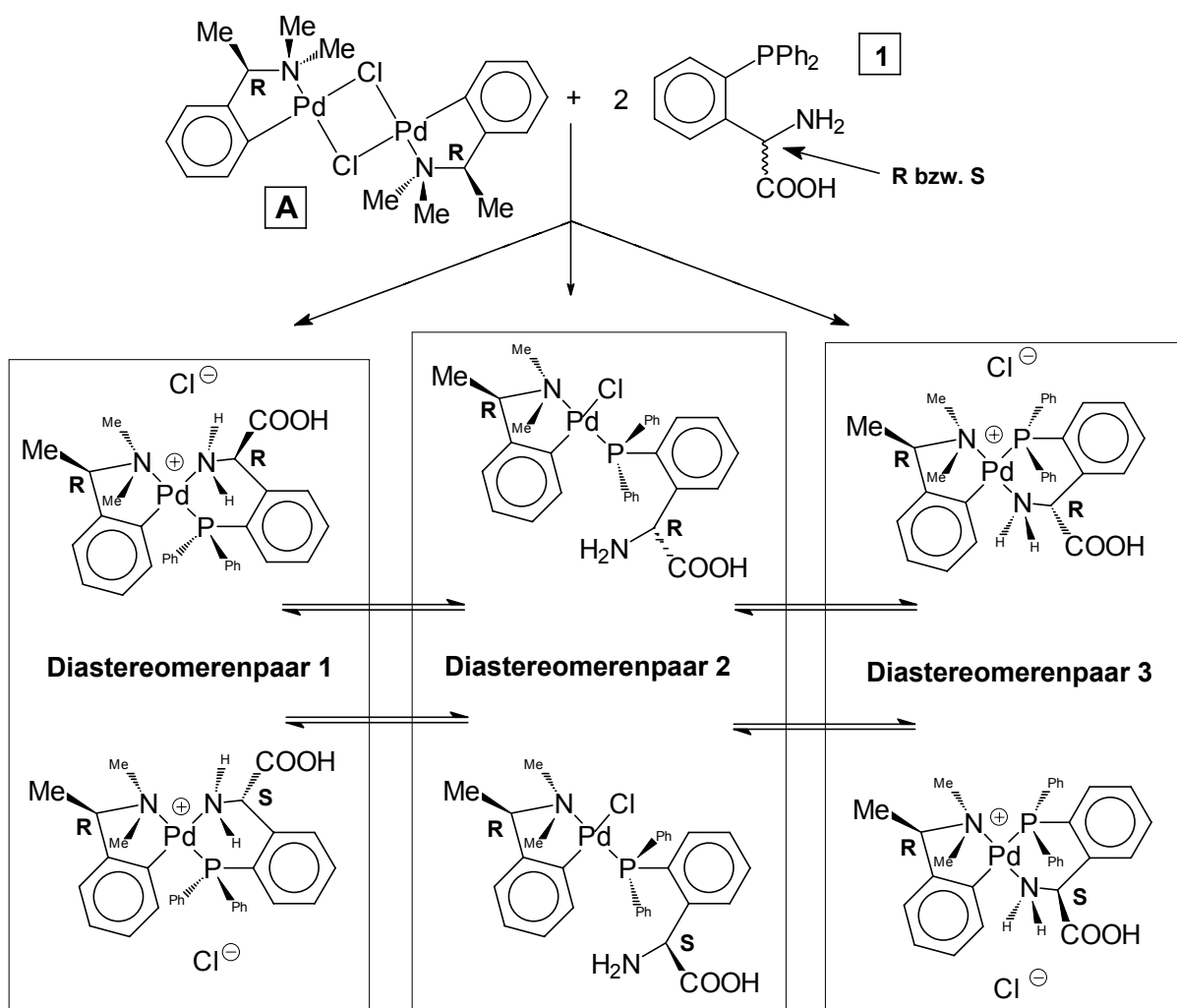
Über die Strukturen dieser drei Komponenten I- III können keine näheren Angaben gemacht werden, da alle Bemühungen mißlangen, eine der drei Komponenten in reiner Form zu isolieren.

Tabelle 2: Ermittlung der Zusammensetzung der Fällungs- und Lösungsfraction mit Hilfe der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektroskopie

Komponente	$\delta_p$ [ppm]	Fällungsfraction	Lösungsfraction
I	38.0	0.9 %	79.9 %
II	35.6	41.2 %	14.0 %
III	25.7	57.9 %	6.1 %

So scheiterten alle Versuche, durch Umkristallisieren der Fällungsfraction eine der Komponenten I-III in reiner Form zu erhalten. Die hierbei erhaltenen Feststoffe fielen stets als Gemische der drei Komponenten I, II und III an. Die Anreicherung einer der drei Komponenten konnte nicht nachgewiesen werden.

Anscheinend erfolgt im gelösten Zustand eine Gleichgewichtseinstellung unter Bildung von drei strukturell unterschiedlichen Komplexverbindungen. Ein denkbare Modell (siehe Gl. 26) für den Mechanismus der beobachteten Gleichgewichtseinstellung zwischen den drei Komplexkomponenten verläuft über eine Öffnung des Chelatrings. Die in Gl. 26 dargestellten sechs nebeneinander vorliegenden Komplexverbindungen sollten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum in Form getrennt nachweisbarer Signale zu beobachten sein. Die beiden nahe beieinanderliegenden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale eines Diastereomerenpaares gleicher Konstitution sind offensichtlich in Folge der großen Linienbreiten ( $w_{1/2} \sim 100$  Hz) nicht aufgelöst, so daß im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur die drei Signale für die Komplexe mit unterschiedlichen Strukturen (I, II und III) nachgewiesen werden können.



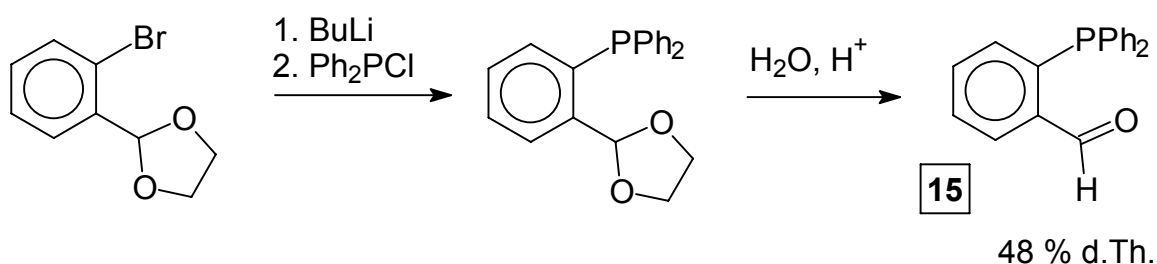
Gl. 26: Mögliche Produkte bei der Umsetzung vom **1** mit **A**

Der in der Literatur beschriebene Zusatz von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  als Fällungsreagenz für die kationischen Palladium-Chelatkomplexe zeigte keinen Einfluß auf das Ergebnis der Enantiomerentrennung. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gewonnenen Fällungen ergab ebenfalls das Vorliegen einer Dreikomponentenmischung.

#### 2.4. 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd als vielseitiges Syntheton zur Darstellung hydrophiler Triphenylphosphanderivate

Neben der vorstehend beschriebenen Synthese von Phosphinoderivaten des Phenylalanins und Phenylglycins sollte der Zugang zu Aminosäurephosphanen auch

durch Umwandlung geeigneter funktionalisierter Triphenylphosphanderivate möglich sein. Ausgehend von 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd als Carbonylkomponente sollten sich Verbindungen des Typs **1** bzw. **4** nach den klassischen Methoden der Aminosäuresynthese darstellen lassen. Der Aldehydsubstituent kann als vielseitige funktionelle Gruppe in eine Reihe von Verbindungsklassen überführt werden, die in Verknüpfung mit dem Triphenylphosphangerüst noch nicht synthetisiert wurden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren analogen  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren zu erwähnen, die aufgrund ihrer vielfältigen pharmakologischen Wirkungen seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>65</sup> sind. Die Darstellung von 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd **15** wurde erstmalig von Rauchfuss et al.<sup>66</sup> beschrieben.



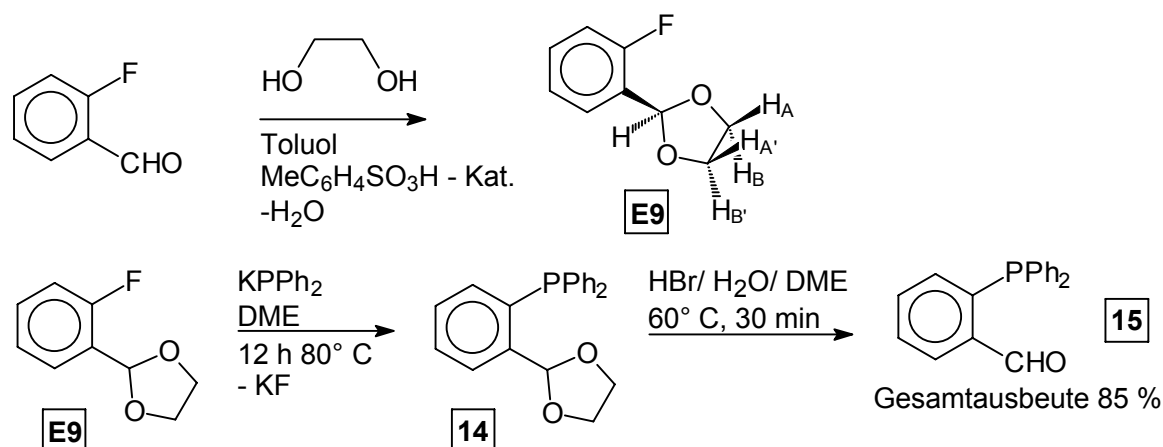
Gl. 27: Darstellung von **15** nach Rauchfuss et al.

Eine neuere Arbeit<sup>67</sup> berichtet über die nucleophile Phosphinierung von 2-Fluorbenzaldehyd mit  $KPPh_2$  in THF. Bei dieser Reaktion erhalten die Autoren in 81% Ausbeute den gewünschten Aldehyd **15**. Diese Reaktion konnte durch eigene Arbeiten nicht reproduziert werden; das erhaltene Rohprodukt enthielt neben wenig **15** große Mengen unbekannter Verbindungen, die im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich von +40 bis +10 ppm aufwiesen.

Dagegen kann das leicht darstellbare Ethylenacetal des 2-Fluorbenzaldehyds in hoher Ausbeute mit  $KPPh_2$  in DME phosphiniert werden. Nach Abspalten der Acetalschutzgruppe mit wässriger HBr erhält man **15** in 85% Gesamtausbeute.

Die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von **15** verwendeten Acetale **E9** und **14** lassen sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum leicht durch die linienreiche Signalgruppe des Ethylenrestes identifizieren. In den in 2-Position unsymmetrisch substituierten 1,3-Dioxolanderivaten sind die Ethylenprotonen über und unter der Ringebene chemisch inäquivalent und repräsentieren ein AA'BB'-Spinsystem (siehe Gl. 28).



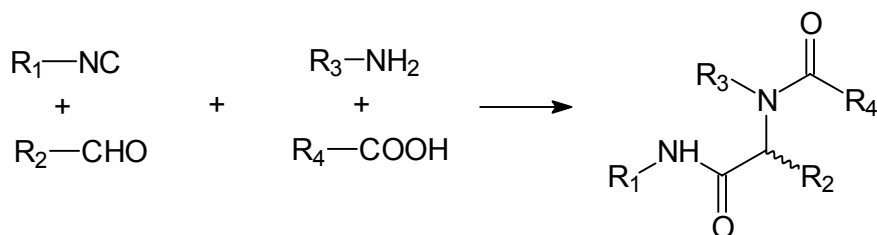
Gl. 28: Darstellung von **15**

Für dieses Spinsystem sind maximal 24 Linien<sup>68</sup> zu erwarten. Im Falle von **E9** und **14** können jeweils 18 der 24 möglichen Übergänge beobachtet werden und erlauben die Analyse der beobachteten AA'BB'- Multiplettsignale. Das Phosphino-acetal **14** fällt bei der Synthese als hochviskoses Öl an, das keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Beim Versuch eine analysenreine Probe durch Destillation im Hochvakuum zu gewinnen, erfolgte die teilweise Zersetzung der Substanz. Die säurekatalysierte Abspaltung der Acetalschutzgruppe bei 60 °C in DME/ Wasser lässt sich durch die zunehmende Gelbverfärbung des Reaktionsgemisches leicht verfolgen. Diese wird durch die Eigenfärbung von **15** verursacht. Nach dem Abkühlen wird der Aldehyd in Form von intensiv gelb gefärbten Kristallen erhalten. Neben der typischen Hochfeldverschiebung der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Signale für *ortho*- substituierte Triphenylphosphanderivate (**15**: δ<sub>P</sub>= 10.3 ppm) ist insbesondere die charakteristische Tieffeldlage der Aldehydresonanz im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum strukturelegend. (CHO(**15**): δ<sub>H</sub>= 10.53 ppm, d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>= 5.4 Hz, δ<sub>C</sub>= 191.5 ppm, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>= 19.0 Hz)

#### 2.4.1. Versuche zur Darstellung von Derivaten der Aminosäurephosphane durch Vierkomponentenkondensation:

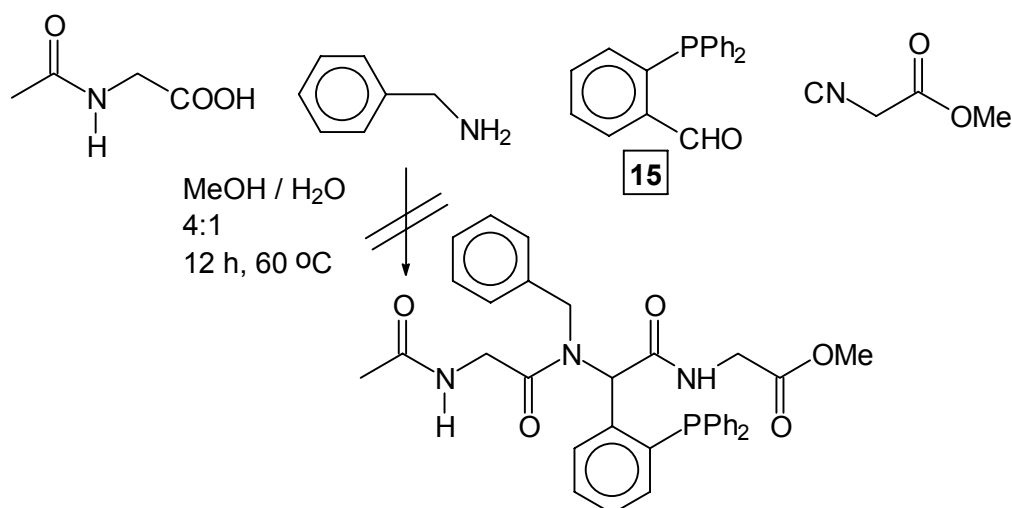
Isonitrile können mit geeigneten Reaktionspartnern unter Bildung von α-Aminosäurederivaten reagieren<sup>69</sup>. Von besonderer Bedeutung ist die sogenannte Vierkomponenten-Kondensation, die beispielsweise unter Verwendung von Isonitril, Aldehyd, Carbonsäure und Amin in einem Reaktionsschritt α-Acylamino-carbon-

säureamide mit einer großen Variationsbreite für die verschiedenen Reste synthetisierbar macht<sup>70</sup>.



Gl. 29: Vierkomponentenkondensation unter Bildung von  $\alpha$ -Aminosäureamiden

Durch die Verwendung von **15** als Carbonylkomponente und N-geschützten Aminosäurederivaten als Carbonsäurekomponente sollte der Aufbau von  $\alpha$ -Aminosäurederivaten mit einer Triphenylphosphan-Einheit möglich sein. Die durchgeführten Versuche zeigten allerdings, daß der Aldehyd **15** nicht im gewünschten Sinne zur Umsetzung gebracht werden kann.

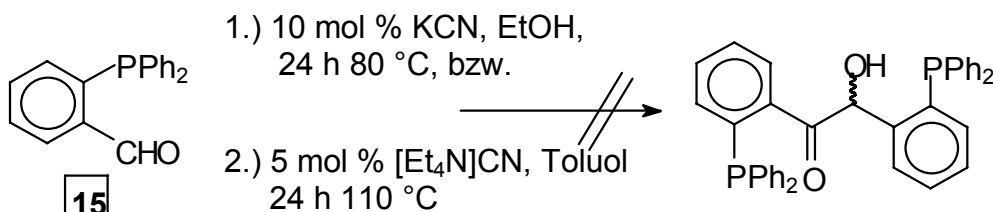


Gl. 30: Versuch einer Kondensationsreaktion mit **15**

Auch nach mehrtägigem Erwärmen auf 60 °C kam es zu keiner Umsetzung der eingesetzten Isonitrile (<sup>n</sup>BuNC, <sup>t</sup>BuNC, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NC), deren Anwesenheit durch ihren unverminderten, charakteristischen Geruch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ließ sich innerhalb der ersten 24 h nur das Signal des Aldehyds **15** nachweisen. Im weiteren Verlauf der Reaktion kam es zur Bildung von Phosphanoxiden. Bei der Verwendung von 2-Fluorbenzaldehyd als Carbonylkomponente für die in Gl. 30 beschriebene

Vier- Komponenten- Kondensation erfolgte eine vollständige Reaktion innerhalb von 12 h. Die sterische Wechselwirkung der CHO- Funktion von **15** mit der voluminösen, *ortho*- ständigen Diphenylphosphino- Gruppe macht diese unterschiedliche Reaktivität plausibel.

Ein weiterer Hinweis auf die starke sterische Abschirmung der Aldehydgruppe ist die mangelnde Reaktivität von **15** im Sinn einer Benzoinkondensation <sup>71</sup> zu reagieren.

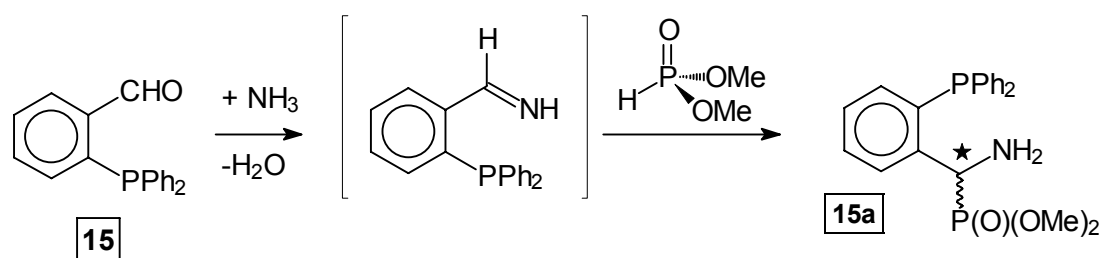


Gl. 31: Benzoinkondensation von **15**

#### 2.4.2. Darstellung von Triphenylphosphanderivaten mit $\alpha$ -Aminophosphonsäure- bzw. $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäure- Substituenten:

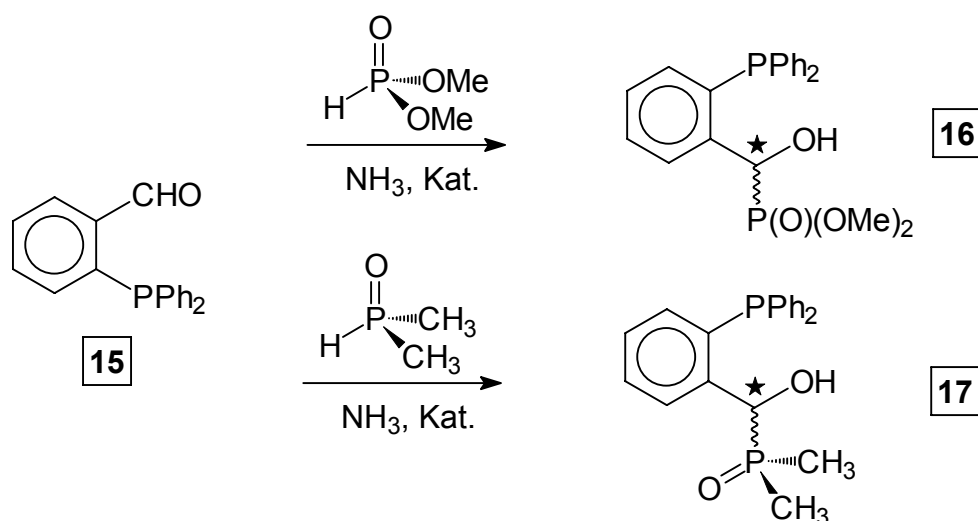
Die Addition von P-H- funktionellen Verbindungen an Doppelbindungssysteme ist eine vielseitig verwendbare Methode zum Aufbau von P-C- Bindungen. Phosphane <sup>72</sup> bzw. Dialkylphosphite <sup>73</sup> addieren an nicht aktivierte Doppelbindungssysteme in Gegenwart von Radikalbildnern wie Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) bzw. organischen Peroxiden. Unter Basenkatalyse verläuft die Reaktion von Phosphiten mit aktivierten Doppelbindungssystemen wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen bzw. Carbonsäurederivaten <sup>74</sup> im Sinne einer Michael- Addition. Gleichfalls unter Basenkatalyse erfolgt die Addition von Dialkylphosphiten an Aldimine unter Bildung von  $\alpha$ -Amino-phosphonsäureestern <sup>75</sup>. In einer Arbeit aus dem Jahre 1965 <sup>76</sup> wird die Bildung von  $\alpha$ -Amino-benzylphosphonsäureester in einer Eintopfreaktion aus Benzaldehyd, NH<sub>3</sub> und Dialkylphosphit beschrieben.

Die Reaktion von **15** mit Phosphonsäuredimethylester in NH<sub>3</sub>- gesättigtem Methanol erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Für die dabei gebildete Verbindung wurde zunächst die Struktur eines  $\alpha$ -Aminophosphonsäureesters (**15a**) angenommen (Gl. 32).



Gl. 32: Reaktion von **15** mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{HP(O)(OMe)}_2$

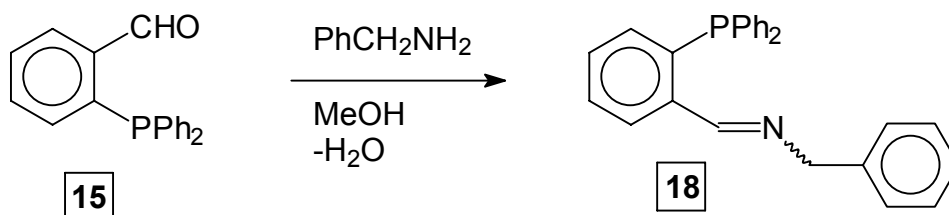
Diese Verbindung sollte aufgrund des neu gebildeten Stereozentrums (\*) diastereotopie Methylgruppen und Phenylreste aufweisen, die im  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum jeweils einen doppelten Liniensatz aufweisen sollten. Diese Beobachtungen konnten auch tatsächlich gemacht werden. Der gemessene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindung entsprach dem für **15a** berechneten Wert, während kein Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Addition des Dimethylphosphits an die CO- Doppelbindung der Aldehydgruppe von **15** unter Bildung des  $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäureesters **16** erfolgt. Das bei der Umsetzung verwendete  $\text{NH}_3$  diente bei dieser Reaktion lediglich als Basenkatalysator für die Addition der PH- Verbindung an die C=O- Doppelbindung. Die Bildung von  $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäureestern durch basenkatalysierte Addition von Dialkylphosphiten an Aldehyde bzw. Ketone ist seit langem literaturbekannt<sup>77</sup>. In vergleichbarer Weise läßt sich **15** auch mit Dimethylphosphanoxid (= Dimethylphosphinigsäure) unter Bildung des  $\alpha$ -Hydroxyphosphanoxids **17** umsetzen.



Gl. 33: Darstellung von **16** und **17**

**16** und **17** zeigen jeweils die erwarteten zwei Signale (P(III) und P(V)) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum. Im Falle von **16** kann eine Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen nachgewiesen werden (**16**:  $\delta_{\text{P(III)}} = -17.7$  ppm, d;  $\delta_{\text{P(V)}} = 25.3$  ppm, d,  $^4J_{\text{PP}} = 1.0$  Hz). Das bei der Addition neu entstandene Chiralitätszentrum (\*) bewirkt das Auftreten von Diastereotopie- Effekten. Dies gilt zum einen für die Phenylreste in den  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Gruppen von **16** und **17**, für die ein doppelter Signalsatz im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum auftritt. Weiterhin können die beiden MeO- Gruppen in **16** und Methylgruppen in **17** in Form gut voneinander separierter Dublettsignale im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum beobachtet werden. Für die beiden Methylgruppen in **17** lassen sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum zusätzlich "Long- Range- Kopplungen" ( $^5J_{\text{CP(III)}} = 4.4$  bzw.  $4.0$  Hz) nachweisen. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signal der Methingruppe in **16** und **17** zeigt Dublett- von- Dublett- Feinstruktur, charakteristisch ist die große Kopplungskonstante  $^1J_{\text{CP}}$  (CH(**16**):  $^1J_{\text{CP}} = 161.2$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 32.0$  Hz, CH(**17**):  $^1J_{\text{CP}} = 75.5$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 28.8$  Hz).  $^1J_{\text{CP}}$ - Kopplungskonstanten haben in Phosphor(V)- Verbindungen generell höhere Werte als bei strukturanalogen P(III)- Verbindungen <sup>78</sup>. Die Versuche zur Darstellung von  $\alpha$ -Aminophosphonsäurederivaten zeigten, daß die Addition PH- funktioneller Verbindungen an die CO- Doppelbindung in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  als Base sehr rasch erfolgt. Die Bildung von  $\alpha$ -Amino- phosphonaten bzw. phosphanoxiden durch Addition an ein intermediär entstehendes Aldimin <sup>76</sup> (im Sinne von Gl. 32, S.38) wird leider nicht beobachtet.

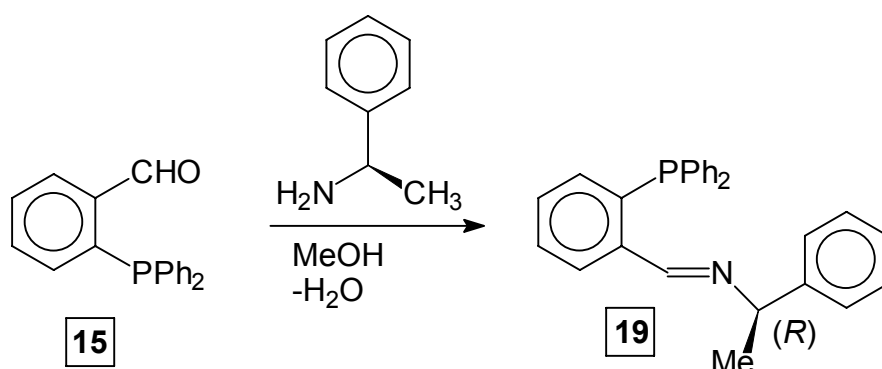
Für die gezielte Synthese von  $\alpha$ -Aminophosphonsäurederivaten erschien es deshalb notwendig, stabile N- substituierte Aldimine als Ausgangsverbindungen einzusetzen. Die Darstellung des N-Benzylaldimins **18** erwies sich als besonders einfach. Beim Vermengen äquimolarer Mengen **15** und Benzylamin in Methanol erfolgt die Bildung von **18** innerhalb weniger Minuten unter gleichzeitigem Verblässen der gelben Eigenfärbung von **15**. Das Produkt kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in fast quantitativer Ausbeute aus.



Gl. 34: Darstellung von **18**

Im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **18** ist das Signal für das Proton der  $-\text{CH}=\text{N}-$  Gruppe ( $\delta_{\text{H}}=9.08$  ppm, d,  $^4J_{\text{HP}}=4.0$  Hz) und das Auftreten der Resonanz für die  $\text{CH}_2$ - Gruppe ( $\delta_{\text{H}}=4.72$  ppm, s) strukturbelegend. Im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums von **18** können 14 Kohlenstoffsignale erfaßt werden, die Resonanz für das Kohlenstoffatom der Aldimingruppe liegt im Tieffeldbereich des Spektrums ( $\delta_{\text{C}}=160.5$  ppm, d,  $^3J_{\text{CP}}=22.4$  Hz). Die Werte für die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$  von **15** und **18** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum sind erwartungsgemäß sehr ähnlich (**15**:  $\delta_{\text{P}}=-10.3$  ppm, **18**:  $\delta_{\text{P}}=-12.7$  ppm, Messung jeweils  $\text{CDCl}_3$ ).

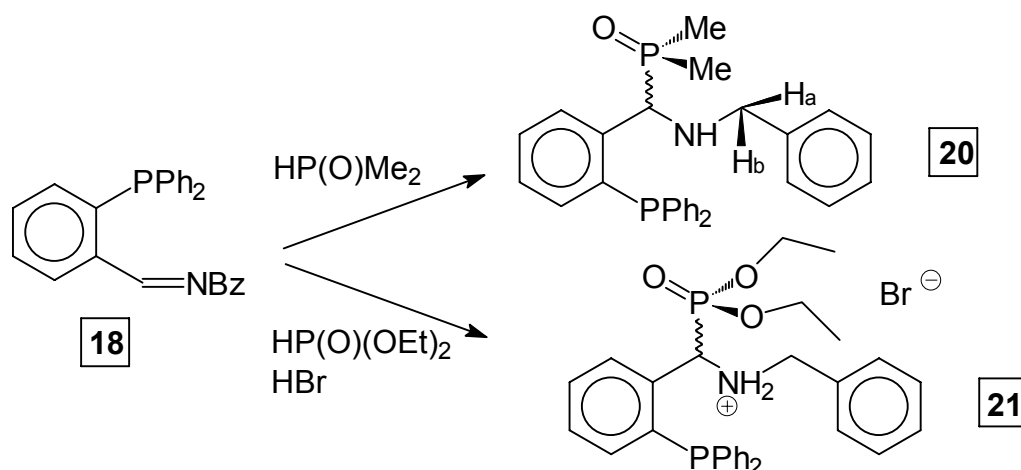
In vergleichbar einfacher Weise kann aus **15** und dem enantiomerenreinen (*R*)- $\alpha$ -Phenylethylamin das enantiomerenreine Aldimin **19** dargestellt werden. Leider zeigt dieses Aldimin keine Neigung zur Kristallisation und kann deshalb nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. Bei der Destillation verliert das Aldimin **19** die stereochemische Einheitlichkeit und unterliegt einer vollständigen Racemisierung.



Gl. 35: Darstellung von **19**

Das definierte Chiralitätszentrum in **19** sollte eine basenkatalysierte Addition P-H-funktioneller Verbindungen mit einer nachweisbaren Diastereoselektivität beeinflussen.

In den Additions- Vorversuchen mit dem Aldimin **18** zeigte sich, daß zur erfolgreichen Umsetzung die Gegenwart starker Basen wie Alkalimetallalkoholate notwendig ist. Die Addition von  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  an **18** erfolgte bei  $80^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  innerhalb von 2 h. Für die vergleichbare Addition von Diethylphosphit werden 72 h Reaktionszeit unter den gleichen Bedingungen benötigt.

Gl. 36: Darstellung von **20** und **21**

Das Phosphanoxid **20** zeigt ein interessantes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Resonanzen der beiden inäquivalenten Methylgruppen sind in Form gut voneinander separierter Dublettsignale ( $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.48$  ppm,  $^2J_{\text{HP}} = 12.6$  Hz) zu beobachten. Die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind aufgrund des neu aufgebauten Chiralitätszentrums gleichfalls diastereotop und zeigen das Erscheinungsbild eines AB-Spinsystems ( $\Delta\delta = 0.31$  ppm,  $^2J_{\text{HH}} = -13.2$  Hz). Dem NH-Proton wird ein breites Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.58$  ppm zugeordnet. Das Methinproton wird in Form eines Triplett-Signals nachgewiesen. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{HP(V)}}$  und  $^4J_{\text{HP(III)}}$  sind mit 9.6 Hz offensichtlich gleich groß. Das Protonenspektrum von **21** ist außerordentlich kompliziert. Die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den Ethylresten sind enantiotop. Sie repräsentieren den AB-Teil eines  $\text{ABM}_3\text{X}$ -Spinsystems (A, B =  $\text{CH}_2$ , M =  $\text{CH}_3$ , X =  $^{31}\text{P}$ ). Da die beiden Ethylreste im Phosphonsäureester **21** ihrerseits diastereotop sind, kommt es zur Überlagerung zweier  $\text{ABM}_3\text{X}$ -Multipletts. Die Protonen der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe (AB-Spinsystem) zeigen eine ähnliche chemische Verschiebung wie die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der beiden Ethylreste. Das resultierende Multiplett kann wegen der auftretenden Linienkoinzidenzen nicht mehr analysiert werden.

Im Hochfeldbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **21** können die  $^{13}\text{C}$ -Signale der beiden diastereotopen Ethylgruppen separiert voneinander beobachtet werden ( $\text{CH}_3$ :  $\Delta\delta = 0.22$  ppm,  $\text{CH}_2$ :  $\Delta\delta = 0.48$  ppm). Das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Methingruppe kann leicht anhand seiner Dublett-von-Dublett-Feinstruktur identifiziert werden ( $\delta_{\text{C}} = 53.7$  ppm, dd,  $^1J_{\text{CP(V)}} = 152.9$  Hz,  $^3J_{\text{CP(III)}} = 35.4$  Hz). Die Tieffeldbereiche in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **20** und **21** sind sehr linienreich, da neben den doppelt auftretenden

Resonanzen der inäquivalenten Phenylreste noch die Signale des N-Benzylsubstituenten hinzutreten. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** werden die Resonanzen von C1/C1', C2/C2' und C3/C3' in Form gut voneinander separierter Dublettsignale beobachtet (siehe Abb. 7). Die Resonanz für das *ipso*- Kohlenstoffatom C5 zeigt das charakteristische Erscheinungsbild eines Dublett- von- Dublett-Signales ( $^1J_{\text{CP(III)}} = 12.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CP(V)}} = 6.7 \text{ Hz}$ ). Auffallend ist die beobachtete Feinstruktur des  $^{13}\text{C}$ - Signals für C6, das lediglich in Form eines Dubletts ( $^2J_{\text{CP}} = 24.7 \text{ Hz}$ ) nachzuweisen ist. Da eine Kopplung für viele *ortho*- substituierte Triphenylphosphanderivate ermittelt wird, kann davon ausgegangen werden, daß die Größe der Kopplung  $^2J_{\text{CP(V)}}$  ca. 0 Hz beträgt.

Die Signale der Kohlenstoffatome C14 bis C16 wurden durch eine vergleichende Messung mit Benzylamin zugeordnet.

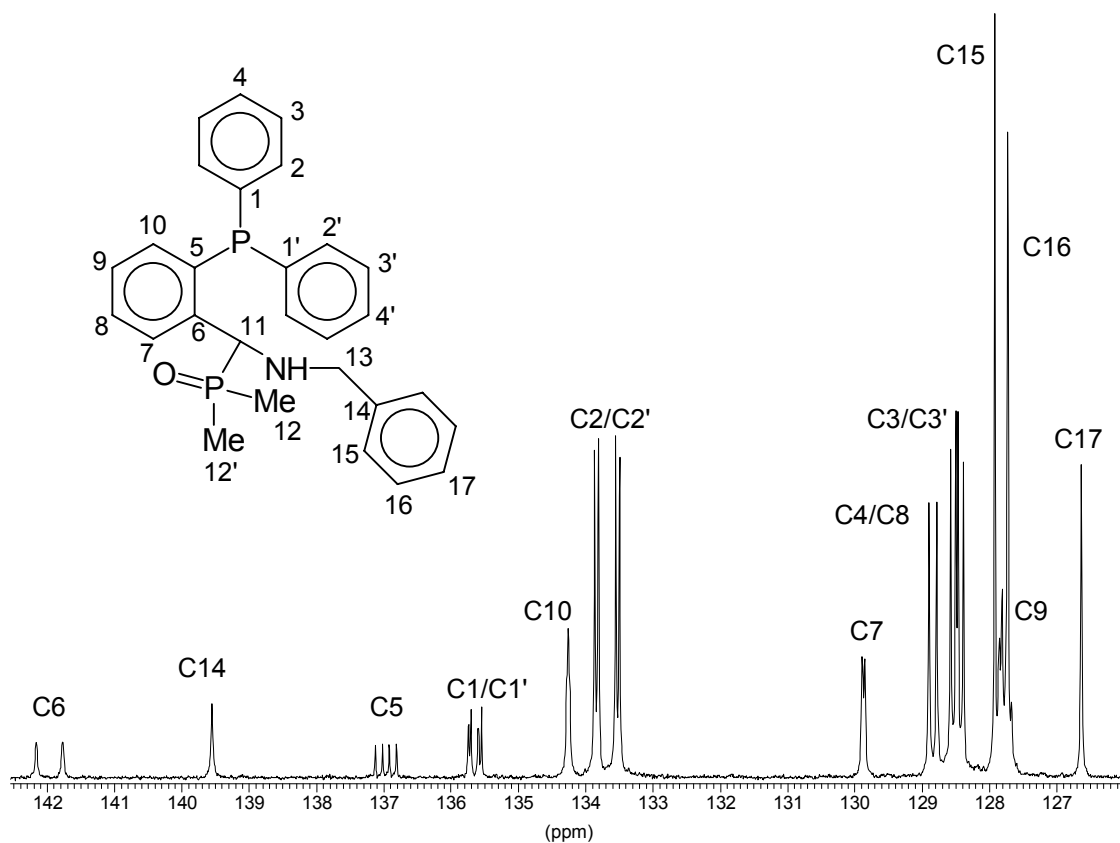
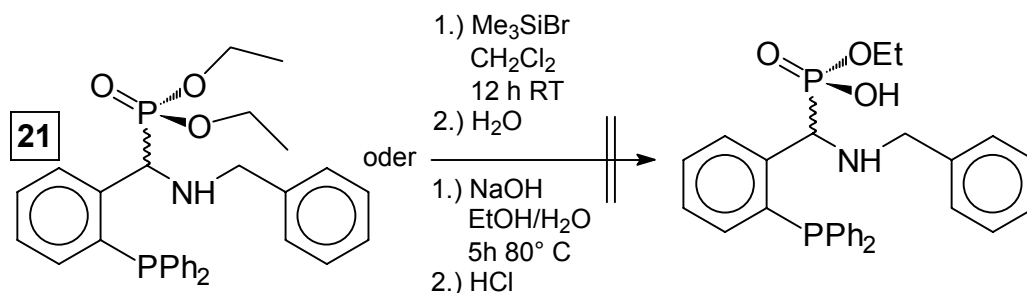


Abb. 7:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20**, Tieffeldbereich mit Aromatensignalen

Die Versuche zur Darstellung der freien Phosphonsäure durch Verseifung des Diethylesters **21** schlugen fehl. Die alkalische Verseifung mit NaOH in Ethanol/Wasser und die Esterspaltungsreaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ <sup>79</sup> führten zur Bildung von

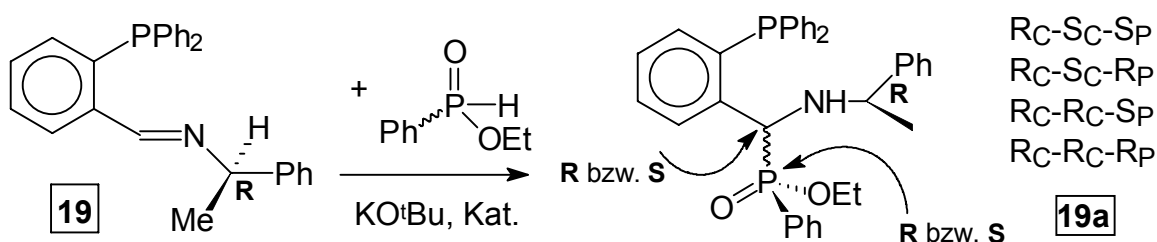


Oxidationsprodukten am P(III)- Atom bzw. zum Abbau der Triphenylphosphan-Seitenkette unter Bildung von Produkten unbekannter Zusammensetzung.



Gl. 37: Versuche zur Verseifung von **21**

Um zu überprüfen, ob das (*R*)- konfigurierte Chiralitätszentrum im Aldimin **19** eine Diastereoselektion bei der Addition P-H- funktioneller Verbindungen bewirkt, wurde der reaktive Phenylphosphonigsäure-monoethylester mit **19** zur Umsetzung gebracht. Durch Analyse des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums des Rohproduktes sollten sich Aussagen über einen Einfluß des Aldimin- Stereozentrums auf den Reaktionsablauf treffen lassen.



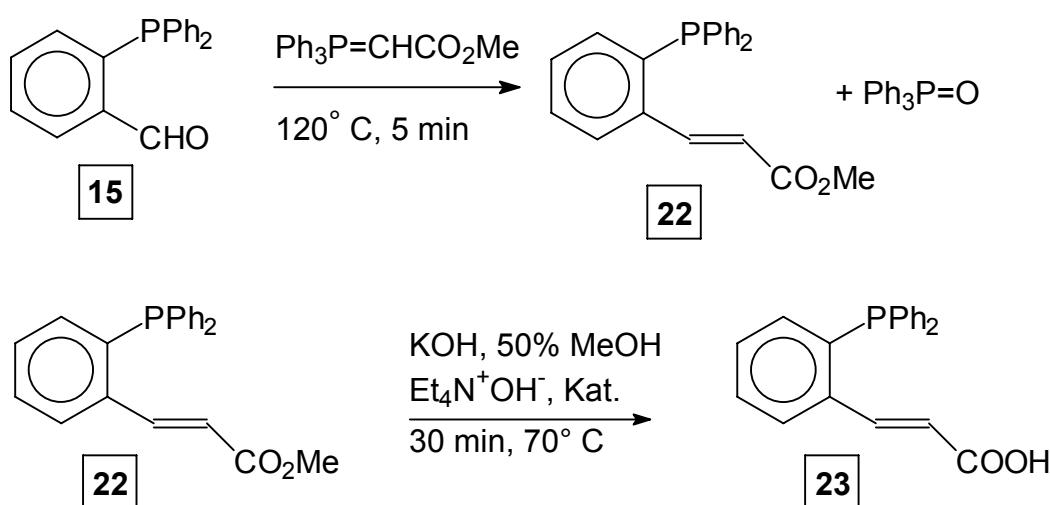
Gl. 38: Addition von Ethyl-phenylphosphonit an **19**

Es zeigt sich, daß bei der Umsetzung von **19** mit dem Phenylphosphonit keines der möglichen vier Diastereomere bevorzugt gebildet wurde. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des erhaltenen Gemisches werden jeweils vier Signale für die Resonanz des P(III)- bzw. des P(V)- Atoms nachgewiesen. Die Flächen unter den der vier P(III)- bzw. P(V)- Signalen sind annähernd gleich groß.

### 2.4.3. Darstellung von 2-Diphenylphosphino-zimtsäure **23**

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1953 ist die Wittig- Reaktion <sup>80</sup> die wichtigste Synthesemethode zur Darstellung von substituierten Olefinen geworden. Von besonderer Bedeutung ist die Möglichkeit, die Stereoselektivität der Reaktion durch Variation der

Reaktionsbedingungen festzulegen<sup>81</sup>. Durch Umsetzung von **15** mit Alkyldien-triphenylphosphoranen sollten vielseitig substituierte Olefine mit Triphenylphosphangerüst darstellbar sein. Exemplarisch wurde die Reaktion von **15** mit dem resonanzstabilisierten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$  durchgeführt. Die sterische Abschirmung der Aldehydgruppe in **15** und die verminderte Reaktivität des verwendeten Wittig-Reagenzes im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>82</sup> macht sich in den erforderlichen Reaktionsbedingungen bemerkbar. Eine vollständige Umsetzung der beiden Edukte erfordert 12 h Rückflußkochen in Toluol (110 °C). Eine schnellere Umsetzung (ca. 5 min) erfolgt beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten bei ca. 150 °C.



Gl. 39: Darstellung von **22** und **23**

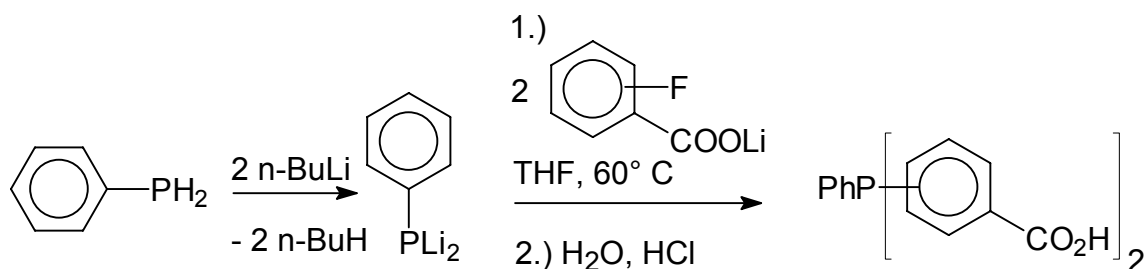
Die vollständige Abtrennung des gebildeten Nebenproduktes  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  von **22** ist schwer zu realisieren. Durch Lösen des Reaktionsprodukts in warmem Toluol und tropfenweiser Zugabe von n-Hexan kann der überwiegende Teil des Phosphanoxids zur Kristallisation gebracht werden. Der so gereinigte Ester **22** wird in Form eines gelbliches Öls isoliert, das seinerseits keine Neigung zur Kristallisation aufweist. Da selbst nach mehrfachem Umfällen keine analysenreine Probe von **22** gewonnen werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt der Verseifungsreaktion unterworfen (siehe Gl. 39). Die gebildete Zimtsäure **23** läßt sich durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol vollständig vom Triphenylphosphanoxid trennen. Die olefinischen Protonen von **23** können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Größe der Kopplungskonstanten  $^{4,5}J_{\text{HP}}$  eindeutig zugeordnet werden ( $\text{HC}=\text{CHCO}_2\text{H}$ :  $\delta_{\text{H}}= 8.54$  ppm,  $^4J_{\text{HP}}= 4.8$  Hz,  $\text{HC}=\text{CHCO}_2\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}= 6.29$  ppm,  $^5J_{\text{HP}}= 0.9$  Hz). Die *trans*-Stellung

der Protonen und Substituenten am Ethenfragment wird durch die Größe der beobachteten Kopplung  ${}^3J_{\text{HH}} = 15.7$  Hz eindeutig belegt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Wittig et al.<sup>83</sup>, die bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  mit Benzaldehyd über die ausschließliche Bildung von *trans*-Zimtsäure-ethylester berichteten. Die olefinischen  ${}^{13}\text{C}$ - Signale können durch den Vergleich von  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT- und  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektren sowie über die Größe der gemessenen Kopplungskonstanten  ${}^{3,4}J_{\text{CP}}$  identifiziert werden ( $\text{HC}=\text{CHCO}_2\text{H}$ :  $\delta_{\text{C}} = 145.1$  ppm,  ${}^3J_{\text{CP}} = 26.4$  Hz,  $\text{HC}=\text{CHCO}_2\text{H}$ ,  $\delta_{\text{C}} = 119.3$  ppm,  ${}^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz). Die Kalium- bzw. Natriumsalze der synthetisierten Phosphino-zimtsäure **23** zeigen eine ungewöhnlich große Löslichkeit in Wasser ( $> 500\text{g}/1000\text{g H}_2\text{O}$ ).

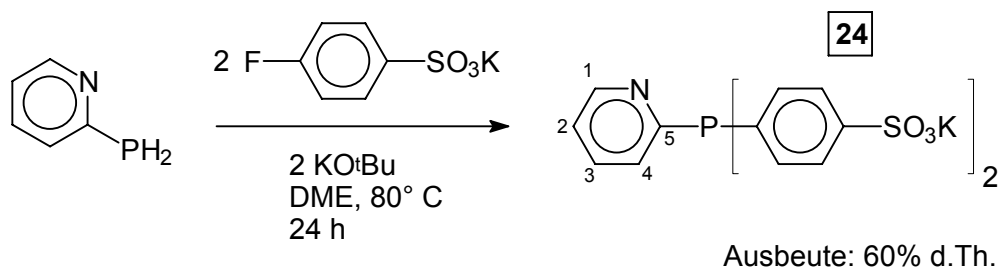
## 2.5 Nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten mit primären Phosphanen

Die selektive Darstellung von sekundären Arylphosphanen durch nucleophile Phosphinierung eines Äquivalents Fluoraromat mit Alkaliphosphiden primärer Arylphosphane gelingt nur in Ausnahmefällen. Bedingt durch die höhere Acidität von Diphenyl- im Vergleich zu Phenylphosphan- Derivaten ( $\text{pK}_a(\text{Ph}_2\text{PH}) = 21.7$ ,  $\text{pK}_a(\text{PhPH}_2) = 24.5$ <sup>84</sup>) erfolgt im Verlauf der Reaktion die bevorzugte Bildung von sekundären Phosphidanionen, begleitet von einem zweiten Arylierungsschritt, der das tertiäre Phosphan als Nebenprodukt entstehen lässt. Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen können indes zufriedenstellende Ausbeuten an sekundärem Phosphan erhalten werden, wenn sich das nach der Reaktion isolierte Gemisch an primärem, sekundärem und tertiärem Phosphan in die einzelnen Komponenten auftrennen lässt<sup>28a,b</sup>.

Die Darstellung von Triphenylphosphanderivaten durch zweifache Arylierung von  $\text{PhPH}_2$  mit Fluoraromaten erfordert den Einsatz von zwei Äquivalenten Base. Bei der Verwendung von *n*-BuLi als Base kommt es zur Bildung von  $\text{PhPLi}_2$ , das sich z.B. mit den wasserfreien Lithiumsalzen der isomeren Fluorbenzoesäuren in ca. 70 % Ausbeute zu den gewünschten Triphenylphosphanderivaten zur Reaktion bringen lässt<sup>28a,c</sup>.

Gl. 40: Zweifache Arylierung von PhPLi<sub>2</sub>

Die dem PhPLi<sub>2</sub> analoge Kaliumverbindung PhPK<sub>2</sub> ist nur schwer zugänglich<sup>85</sup>. Die Reaktion von 2 Äquivalenten KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KH, KO<sup>t</sup>Bu und Kaliummetall mit Phenylphosphan bleibt auf der Stufe des PhPHK stehen. Für die Reaktionsführung sollte dies eigentlich unerheblich sein, da die überschüssige Base im Verlauf der Reaktion weiter verbraucht wird. Mit einer Lösung von 2 Äquivalenten KOH in Dimethylsulfoxid konnten so primäre und sekundäre Arylphospane unter Verwendung von Fluoraromaten als Arylierungsmittel in die tertiären Phospane überführt werden<sup>86</sup>. Das Lösungsmittel DMSO beschränkt die Reaktionstemperatur bei diesen Umsetzungen auf ca. 60 °C. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu Nebenreaktionen durch Oxidation der im Reaktionsgemisch vorliegenden Phospane. Darüberhinaus ist die destillative Abtrennung des Lösungsmittels (Kp.: 184 °C) nach Beendigung der Reaktion mit Problemen verbunden. Eine gute Alternative bietet die Verwendung des inertesten und niedrigsiedenden Lösungsmittels 1,2-Dimethoxyethan (DME). Eine Lösung von KO<sup>t</sup>Bu in DME ermöglicht nucleophile Phosphinierungsreaktionen auch bei höheren Temperaturen (80 °C), ohne daß es zur Bildung von Oxidationsnebenprodukten kommt. Noch höhere Temperaturen lassen sich beispielsweise durch die Verwendung von Diglyme (Kp.: 160 °C) als Lösungsmittel erreichen. So liefert die Umsetzung von 2-Pyridylphosphan mit zwei Äquivalenten Kalium-4-fluorbenzolsulfonat das gewünschte, tertiäre Phosphan **24**, das bereits auf anderem Wege in 56% Ausbeute dargestellt werden konnte<sup>86a</sup>.

Gl. 41: Darstellung von **24**

Im Tieffeldbereich des  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrums von **24** sind die vier Multipllett- Signale der Pyridyl- Protonen gut voneinander separiert zu beobachten.

Im unsubstituierten Pyridin ist das Signal des *ortho*- ständigen Protons charakteristisch nach Tieffeld verschoben <sup>87</sup> ( $\delta_{(o-H)} = 8.50$ ,  $\delta_{(m-H)} = 7.06$ ,  $\delta_{(p-H)} = 7.46$  ppm). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß das beobachtete Signal mit  $\delta_{\text{H}} = 8.55$  ppm dem zum Stickstoff *ortho*- ständigen Proton 1 der Verbindung **24** zuzuordnen ist (siehe Abb. 8).

Mit Hilfe von Selektiv- Entkopplungsexperimenten an diesen vier Multipllettsignalen konnte die Konnektivität der Protonen 1, 2, 3 und 4 eindeutig bestimmt werden.

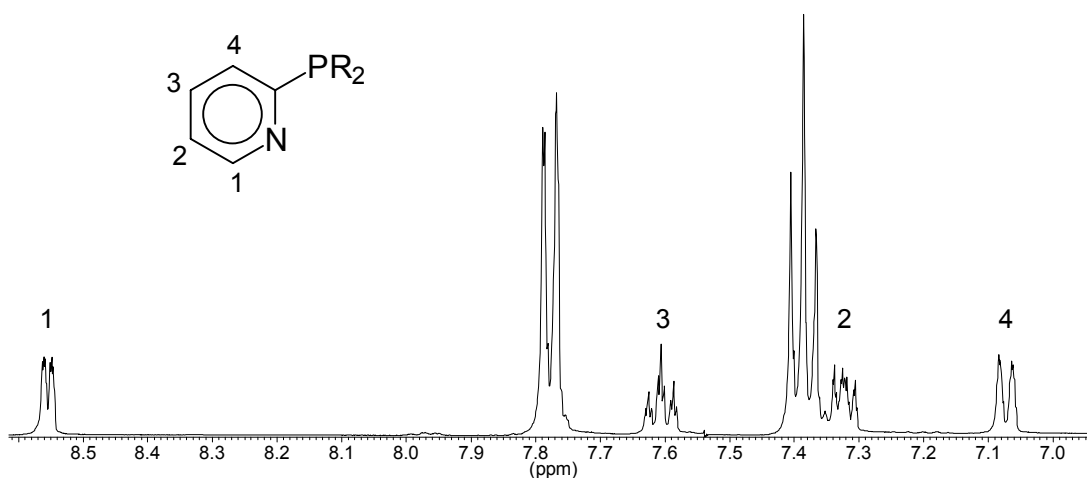


Abb. 8:  $^1\text{H}$ - NMR- Spektrum von **24**

Durch ein nachfolgendes, zweidimensionales C-H- Korrelations- Experiment erfolgte anschließend die eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signale.

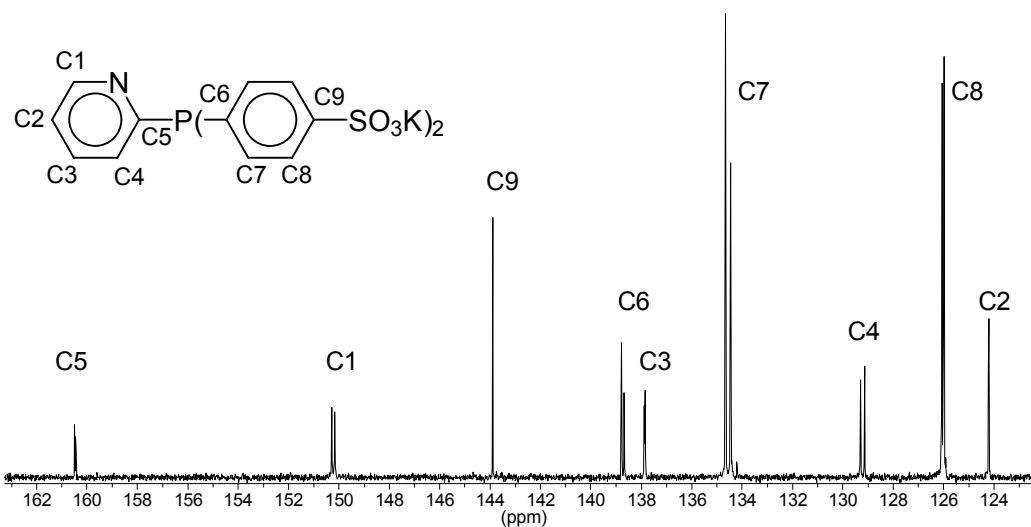


Abb. 9:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **24**

Die übrigen vier Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum sind über die Größe der chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  bzw. der  $^n\text{J}_{\text{CP}}$ - Kopplungskonstanten ( $n=1,2,3$ ) leicht zuzuordnen. Die vollständige Abtrennung des bei der Reaktion ebenfalls entstandenen Kaliumfluorids erforderte mehrfaches, verlustreiches Umkristallisieren der erhaltenen Verbindung. Die schrittweise Abreicherung des Kaliumfluorids im Phosphan **24** wurde mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -NMR- Spektroskopie nachgewiesen.

Das hervorragend aus Wasser kristallisierende Phosphan lieferte beim langsamen Abkühlen einer übersättigten Lösung Einkristalle, die sich als geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erwiesen.

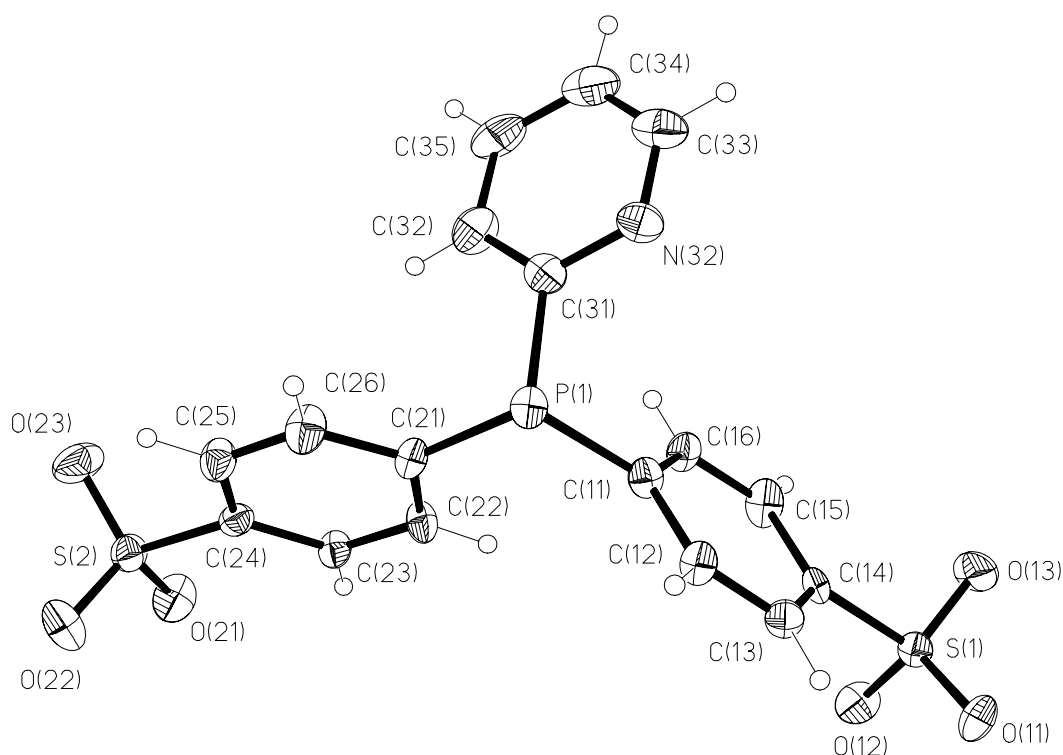


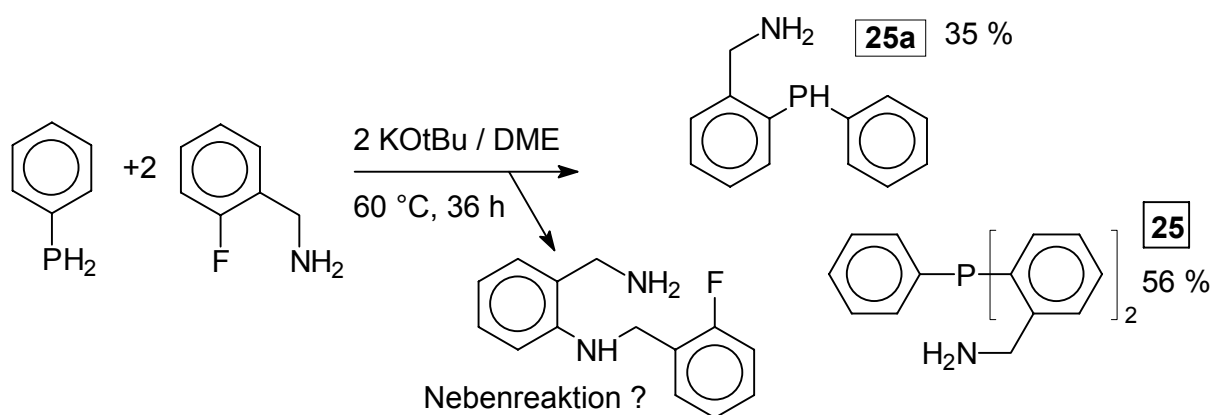
Abb. 10: Struktur des Anions von **24**, Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 25 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

**24** kristallisiert im orthorhombischen System (Raumgruppe  $Pnma$ ) und enthält vier Moleküle Wasser pro Formeleinheit. Das Phosphan liegt im Festkörperzustand in einer Konformation mit propellerartiger Anordnung der aromatischen Reste vor, die auch für Triphenylphosphan im festen Zustand gefunden wurde<sup>46</sup>. Die Bindungslängen zwischen Phosphor und den *ipso*- Kohlenstoffatomen C(11) und C(21) der beiden Phenylringe sind fast identisch ( $\text{P-C}(11)= 182.2(7)$  pm,  $\text{P-C}(21)= 182.8(7)$

pm) und sind im Vergleich mit tris-*para*-sulfoiertem Triphenylphosphan (*p*-TPPTS) ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-4-SO}_3\text{K})_3$ , 184.3(4) pm)<sup>86a</sup>) etwas verkürzt. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C(31) im Pyridinring und dem Phosphoratom ist deutlich länger ( $\text{P-C}(31) = 185.6(8)$  pm). Die beiden Winkel  $\text{C}(11)\text{-P-C}(31)$  und  $\text{C}(21)\text{-P-C}(31)$  betragen  $100.2(3)^\circ$  und  $100.6(3)^\circ$ . Im Gegensatz dazu wird für den Winkel  $\text{C}(21)\text{-P-C}(11)$  ein Wert von  $103.7(3)^\circ$  gefunden, der mit dem mittleren Bindungswinkel im *p*-TPPTS ( $103.5(2)^\circ$ ) vergleichbar ist. Die Anionen von **14** sind im Festkörperzustand über ein kompliziertes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung von Wasser, Kaliumkationen und dem Pyridylstickstoff miteinander verbunden.

Die ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten verlaufende Synthese von **24** ließ vermuten, daß die Verwendung von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in DME als Reaktionsmedium für die zweifache Arylierung von primären, aromatischen Phosphanen allgemein angewendet werden kann. Bei der Umsetzung von Phenylphosphan mit zwei Äquivalenten 2-Fluorbenzylamin kam es jedoch in größerem Umfang zu Nebenreaktionen, die mit der starken Basizität der verwendeten Mischung  $\text{KO}^t\text{Bu}$ /DME in Verbindung gebracht werden können. Es zeigte sich nämlich, daß ein Teil des Arylierungsmittels 2-Fluorbenzylamin und ein vergleichbarer Anteil an  $\text{KO}^t\text{Bu}$  verbraucht wird, ohne daß es zur Bildung von Arylierungsprodukten am Phosphan kommt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Konkurrenz eines Amidanions mit dem Phosphid- Anion bei der nucleophilen Substitution des Fluoraromaten.

Die Umsetzung von  $\text{PhPH}_2$  mit 2-Fluorbenzylamin im molaren Verhältnis 1:2 liefert sekundäres (**25a**) und tertiäres Phosphan (**25**) im Verhältnis von ca. 2:3, wie die Analyse des  $^{31}\text{P}$ - NMR- Spektrums des Rohproduktes zeigte.



Gl. 42: Reaktionsverlauf:  $\text{PhPH}_2 + 2\text{-Fluorbenzylamin} + \text{KO}^t\text{Bu}$

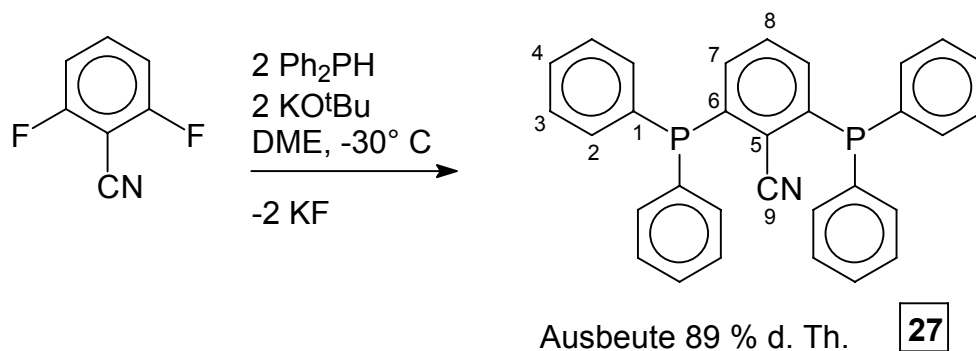
Die mögliche Beteiligung einer, vom 2-Fluorbenzylamin abgeleiteten Arinzwischenstufe kann ausgeschlossen werden, da das isolierte Reaktionsprodukt **25** nicht in Form von Stellungsisomeren anfiel. Die Reaktionsbedingungen lassen sich in Richtung auf eine selektivere Darstellung von **25** optimieren. Dazu wurde Phenylphosphan nacheinander mit jeweils einem Äquivalent Fluoraromat und Base im Abstand von 12 h zur Reaktion gebracht. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt das Vorliegen von **25** und **25a** im Verhältnis 4:1 an. Eine Verlängerung der Reaktionszeit oder die erneute Zugabe von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  / 2-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{NH}_2$  führt zu keiner Steigerung der Ausbeute von **25**. Die Isolierung des Phosphans **25** aus dem Rohprodukt gelingt durch Kurzwegdestillation. Im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurden zuerst die leichter flüchtigen Bestandteile bei ca.  $150^\circ\text{C}$  abdestilliert. Eine anschließende Kurzwegdestillation ( $K_p > 250^\circ\text{C}$ ) führte zur Isolierung von **25**, daß in Form einer hochviskosen Flüssigkeit anfällt. Durch die Umsetzung von **25** mit 2 Äquivalenten HCl wurde das Dihydrochlorid **26** erhalten, das aus Wasser umkristallisiert werden kann. Die Phosphane **25** und **26** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die für zweifach *ortho*-substituierte Triphenylphosphanderivate charakteristische Hochfeldverschiebung der Signale mit  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{25}) = -24.7$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{26}) = -22.4$  ppm ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Durch Substituenten mit **-M**- Effekt aktivierte Fluoraromaten lassen sich im Reaktionsmedium  $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DME}$  ohne nachweisbare Nebenreaktionen mit Phosphid-Anionen nucleophil substituieren. Die Darstellung von Kalium-organophosphid-Lösungen durch Deprotonierung von Phosphan mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ist insbesondere bei kleinen Ansätzen von Vorteil, da sich  $\text{KO}^t\text{Bu}$  genauer und mit weniger Aufwand abwiegen läßt als elementares Kalium.

Bei der Umsetzung des im Sinne eines  $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{Ar}}$ - Reaktionsmechanismus aktivierten 2,6-Difluorbenzonnitrils mit zwei Äquivalenten einer  $\text{KPPH}_2$ - Lösung wurde das bis-tertiäre Phosphan **27** in glatt verlaufender Reaktion erhalten (Gl. 43).

Der zweizählige Phosphanligand **27** besitzt ein interessantes  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Kohlenstoffatome C1 bis C4 und C6, C7 repräsentieren den X- Teil von ABX- Spinsystemen ( $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ,  $\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$ ) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum. Für die auf der  $\text{C}_2$ - Achse des Moleküls liegenden Kohlenstoffatome C5, C8 und C9 sind hingegen einfache  $\text{A}_2\text{X}$ - Linienmuster zu erwarten ( $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ,  $\text{A} = ^{31}\text{P}$ ).





Gl. 43: Darstellung von **27**

Der X- Teil eines ABX- Spinsystems weist bis zu sechs Linien auf, die symmetrisch zu  $\nu_x$  gruppiert sind. Der Abstand zwischen den beiden intensiven Linien („N-Dublett“) beträgt  $|^nJ_{AX} + ^mJ_{BX}| = N$ <sup>88</sup>. Der Abstand der beiden inneren Linien ist von der Differenz der chemischen Verschiebung  $\nu_0\delta_{AB}$  abhängig. Für  $\nu_0\delta_{AB} \rightarrow 0$  [ppm] fallen diese Linien zusammen. Es resultieren Fünflinienmuster, die für die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der C-Atome C2 und C3 zu beobachten sind. (siehe Abb. 11).

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - Signale für C1 und C6 werden in Form eines Sechslinienmusters erfaßt.

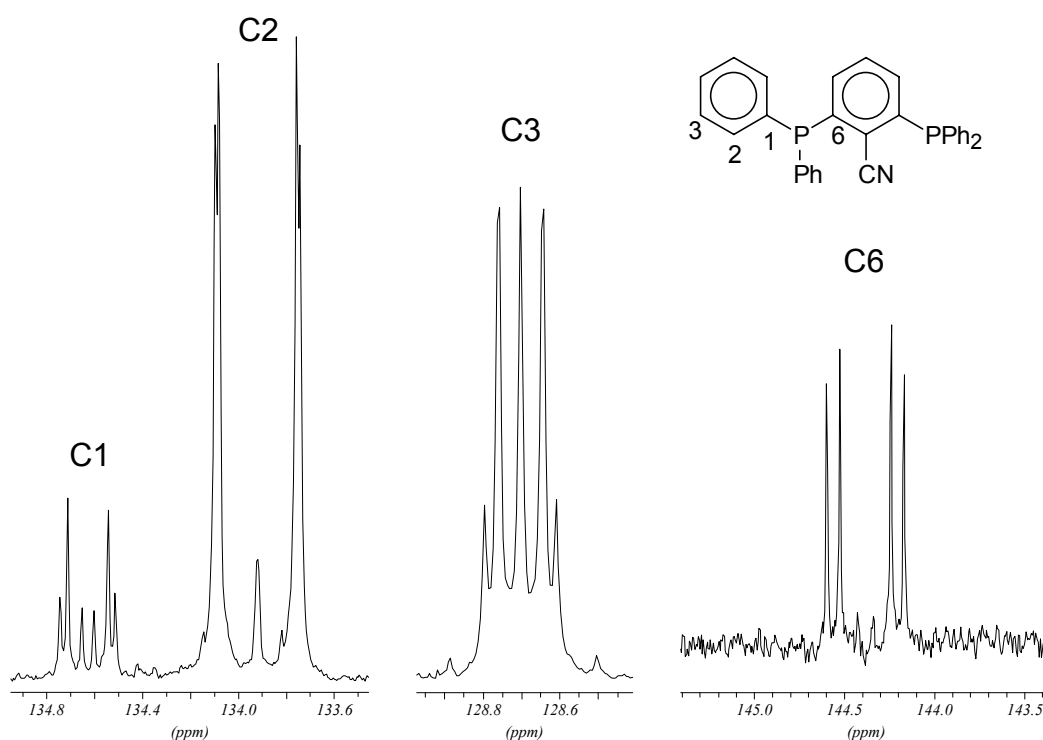


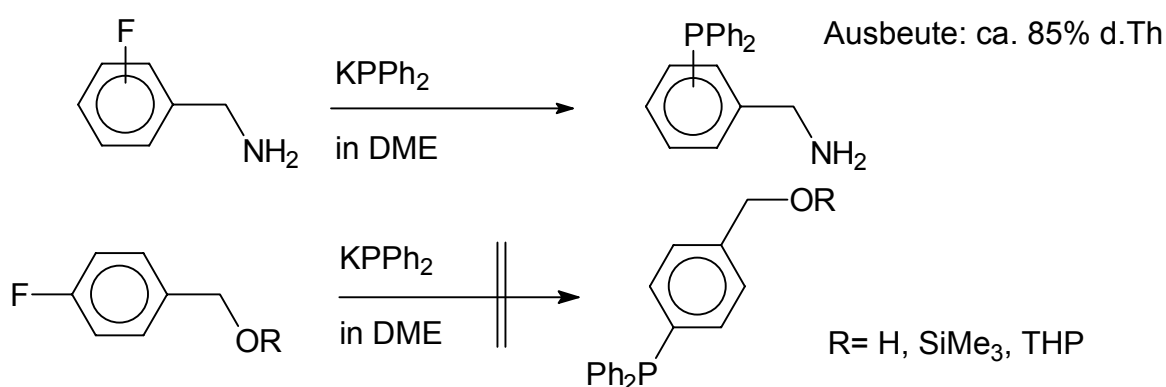
Abb. 11: **27**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signale der der Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C6

Für die oben genannten Signale werden Werte für N gefunden, die gut mit den Summen für typische Werte der beteiligten Kopplungskonstanten übereinstimmen

(z.B. C6: N= 17.8 Hz, Vergleichswert Triphenylphosphan<sup>42</sup> :  $^1J_{CP} \sim 10.5$  Hz,  $^3J_{CP} \sim 6.8$  Hz). Die, auf der C<sub>2</sub>- Achse des Moleküls gelegenen <sup>13</sup>C- Atome C5 und C9 werden in Form von Triplettsignalen 1. Ordnung erfaßt. Für die Kohlenstoffatome C4, C7 und C8 werden Singulettsignale beobachtet.

### 3. Darstellung von Triphenylphosphanderivaten durch Pd- katalysierte P-C- Kupplung

Die Anwendungsbreite der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten für die Synthese von substituierten Arylphosphanen konnte durch die Verwendung von Kalium- Organophosphiden in dipolar- aprotischen Lösungsmitteln erweitert werden. Dabei lassen sich aber nur solche Fluoraromaten als Edukte einsetzen, die durch Elektronacceptor- Substituenten am aromatischen Ringgerüst aktiviert sind (Stabilisierung des als Zwischenstufe auftretenden Meisenheimer- Komplexes <sup>26</sup>). Triphenylphosphanderivate mit Elektronen- Donator- Substituenten wie OH, NH<sub>2</sub>, Alkyl oder SR sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Die Grenze für die Anwendbarkeit der nucleophilen Phosphinierung zum Aufbau von funktionalisierten Triphenylphosphanderivaten ist hierbei nicht immer vorherzusagen. So liefert die Umsetzung von Ph<sub>2</sub>PK mit allen drei Isomeren des Fluorbenzylamins in guten Ausbeuten die entsprechenden aminomethyl- substituierten Triphenylphosphate. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Umsetzung von 4-Fluorbenzylalkohol bzw. dessen O- geschützten Derivaten mit Ph<sub>2</sub>PK erfolgt nicht im gewünschtem Sinne. Innerhalb von drei Tagen Reaktionsdauer (80 °C) kann im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum keine Bildung von tertiärem Phosphan nachgewiesen werden.

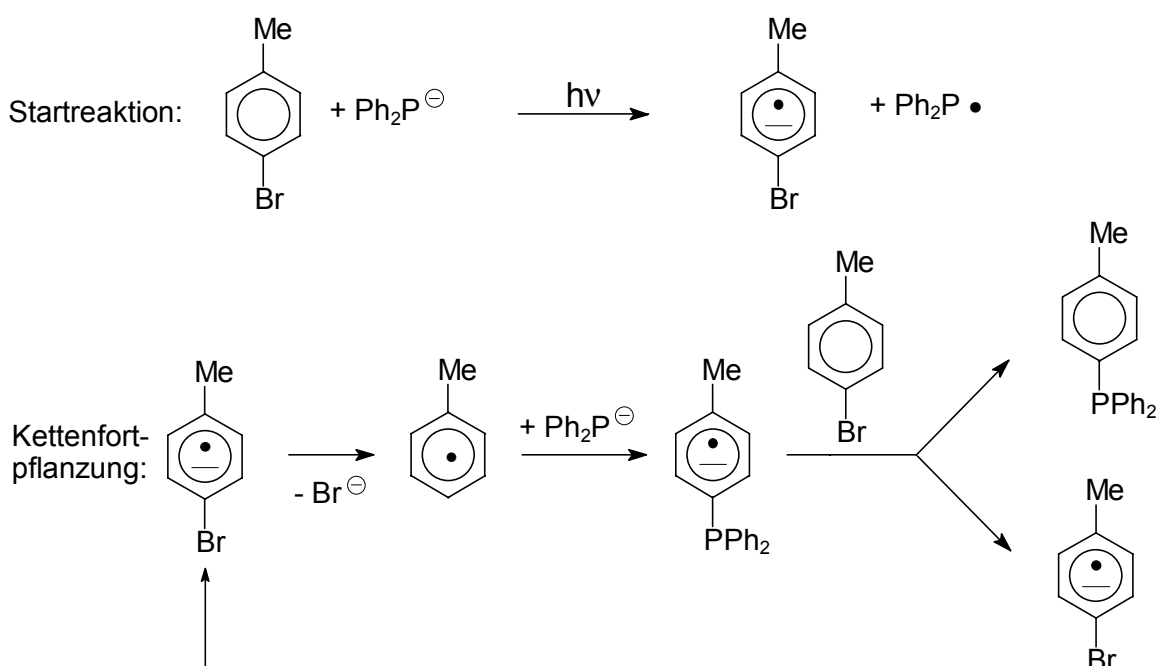


Gl. 44: Grenzbereiche der nucleophilen Phosphinierung

Eine alternative Synthesemethode zur Darstellung von substituierten Arylphosphanen ist die Umsetzung von Chlorphosphanen mit Organolithium- bzw. Magnesiumverbindungen <sup>89</sup>. Durch Anwendung dieser Synthesestrategie <sup>90, 91</sup> konnte eine Reihe von Triphenylphosphanderivaten mit *ortho*- bzw. *meta*- ständigen NH<sub>2</sub>- Gruppen zugänglich gemacht werden. Dabei ist jedoch die Einführung von Schutz-

gruppen (BOC, Me<sub>3</sub>Si) für die NH<sub>2</sub>- Gruppe erforderlich, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Darüberhinaus ist diese Methode nicht allgemein anwendbar, sondern muß für jedes Substitutionsmuster neu entwickelt und optimiert werden.

Triphenylphosphanderivate mit Elektronendonator- Substituenten sind auch durch Umsetzung von substituierten Brombenzolen und Phosphid-Anionen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV- Licht zugänglich. Diese Reaktionen verlaufen nach einem Radikalkettenmechanismus (S<sub>RN</sub>1- Mechanismus) und werden meistens in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel durchgeführt.

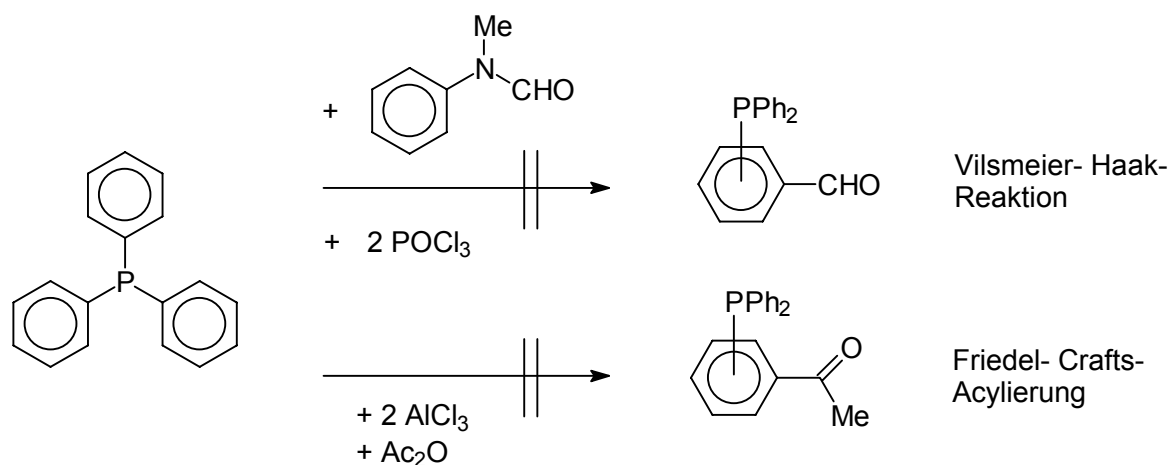


Gl. 45: Darstellung von Diphenyl-tolylphosphan nach dem S<sub>RN</sub>1- Mechanismus

Die bei der Umsetzung erzielte Ausbeute an Diphenyltolylphosphan geben die Autoren<sup>92</sup> mit 57 % d. Th. an. Die Beteiligung von Radikalen am Reaktionsmechanismus wird durch die Tatsache gestützt, daß die Reaktion in Gegenwart von Radikalinhibitoren unterbleibt. Phosphinierungen nach dem S<sub>RN</sub>1- Mechanismus sind nicht auf Bromaromaten anwendbar, die leicht reduzierbare Zweitsubstituenten (z.B. -NO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>Ph) enthalten.

Als ein alternatives Syntheseprinzip bot sich die elektrophile aromatische Substitutionsreaktion an Ph<sub>3</sub>P oder seinen Derivaten an. Die Diphenylphosphinogruppe sollte als schwacher Elektronendonatorsubstituent elektrophile Substitutionsreaktionen begünstigen. Jedoch blieben alle Versuche, Triphenylphosphan z.B. durch eine Vilsmeier- Haak- Reaktion<sup>93</sup> zu formylieren (Gl. 46) erfolglos. Aus dem

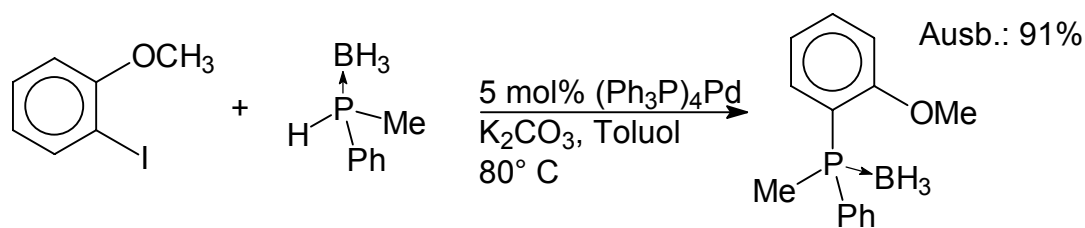
Reaktionsgemisch konnte das eingesetzte Triphenylphosphan nahezu vollständig zurückgewonnen werden.



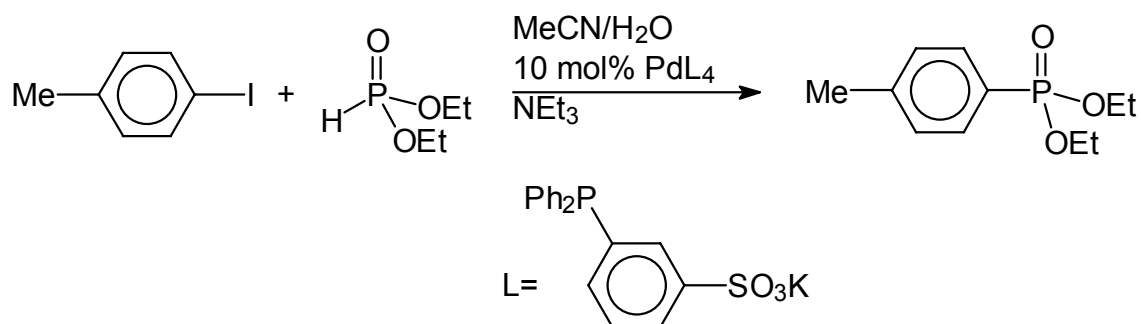
Gl. 46: Elektrophile, aromatische Substitutionen am  $\text{Ph}_3\text{P}$ - Gerüst

Ebenfalls zur vollständigen Rückgewinnung des eingesetzten  $\text{Ph}_3\text{P}$  führten die Versuche, durch Umsetzung mit Acetanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  Acetylderivate des Triphenylphosphans zu erhalten (Friedel- Crafts- Acylierung <sup>94</sup>). Das Ausbleiben der Reaktionen ist wohl auf die Bildung von Donor- Akzeptor- Komplexen zwischen dem Triphenylphosphan (Donor) und  $\text{POCl}_3$  bzw.  $\text{AlCl}_3$  (Acceptor) zurückzuführen. Durch die Komplexbildung am Phosphor wird die Elektronendichte am aromatischen System erniedrigt. Dies hat eine Desaktivierung der Phenylreste für elektrophile Substitutionsreaktionen zur Folge. Diese Interpretation wird durch Untersuchungen zur elektrophilen Sulfonierung von Triphenylphosphan <sup>95</sup> gestützt. Die Bildung des Phosphoniumsalzes ( $\text{Ph}_3\text{PH}^+$ ) in konzentrierter Schwefelsäure macht die drastischen Sulfonierungsbedingungen erforderlich, die für desaktivierte Aromaten typisch sind (hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten und hohe  $\text{SO}_3^-$  Konzentrationen (Oleum)).

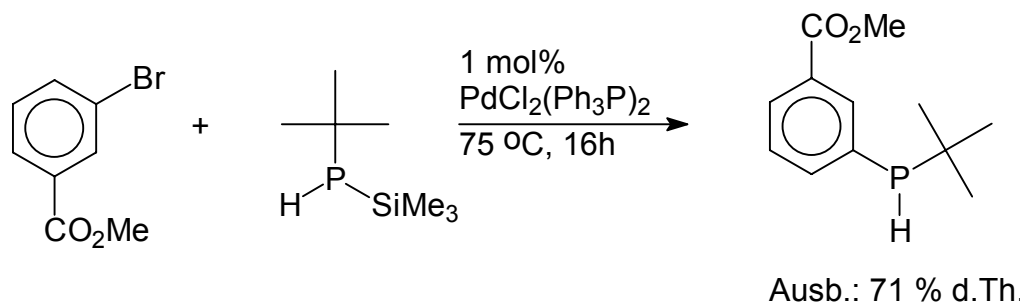
Die intensive Erforschung der Pd- katalysierten C-C- Kupplungsreaktion nach Heck <sup>5</sup> führte zur Erweiterung der Anwendungsbreite dieses Synthesprinzips auf Substrate mit Heteroatomen. So gelang es Buchwald et al. <sup>96</sup> 1995 durch Pd(0)- katalysierte Reaktion von sekundären Aminen mit Arylbromiden unter Verwendung von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  als Base tertiäre aromatische Amine zu synthetisieren. Bereits 1990 berichteten Imamoto et al. <sup>97</sup> über ein Verfahren, Boranaddukte von sek. Phosphanen unter Pd(0)- Katalyse zu  $\text{BH}_3$ - Komplexen tertiärer Phosphane zu arylieren.

Gl. 47: Phosphino- Boran- Arylierung nach Imamoto et al.<sup>97</sup>

Unter Verwendung von diastereomerenreinen Boranaddukten des Menthylphosphans gelang die enantioselektive Variante dieser Reaktion<sup>98</sup>. Bereits etwas früher berichteten Casalnuovo et al.<sup>99</sup> über die erste katalytische Arylierung von Phosphonsäurediethylester unter Verwendung eines wasserlöslichen Pd(0)-Phosphankomplexes.

Gl. 48: Darstellung von Tolylphosphonsäureester nach Casalnuovo et al.<sup>99</sup>

Die palladiumkatalysierte Synthese eines funktionalisierten sekundären Phosphans beschrieben erstmals Beletskaja et al.<sup>100</sup>.

Gl. 49: Darstellung von sek. Phosphanen nach Beletskaja et al.<sup>100</sup>

Es war daher erstaunlich, daß bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit keine Versuche zur Direktarylierung von freien primären und sekundären Phosphane in der Literatur beschrieben wurden. Die Ursache hierfür mag darin liegen, daß seit langem bekannt

ist, daß C-C- Kupplungsreaktionen nach Heck durch überschüssiges Phosphan im Reaktionsgemisch vollständig inhibiert werden<sup>5</sup>. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die dissoziative Bildung eines koordinativ ungesättigten Pd- Komplexes ( $14 e^-$ -Spezies) als Voraussetzung für die oxidative Addition von Aryljodid durch die ungünstige Gleichgewichtslage zurückgedrängt wird.

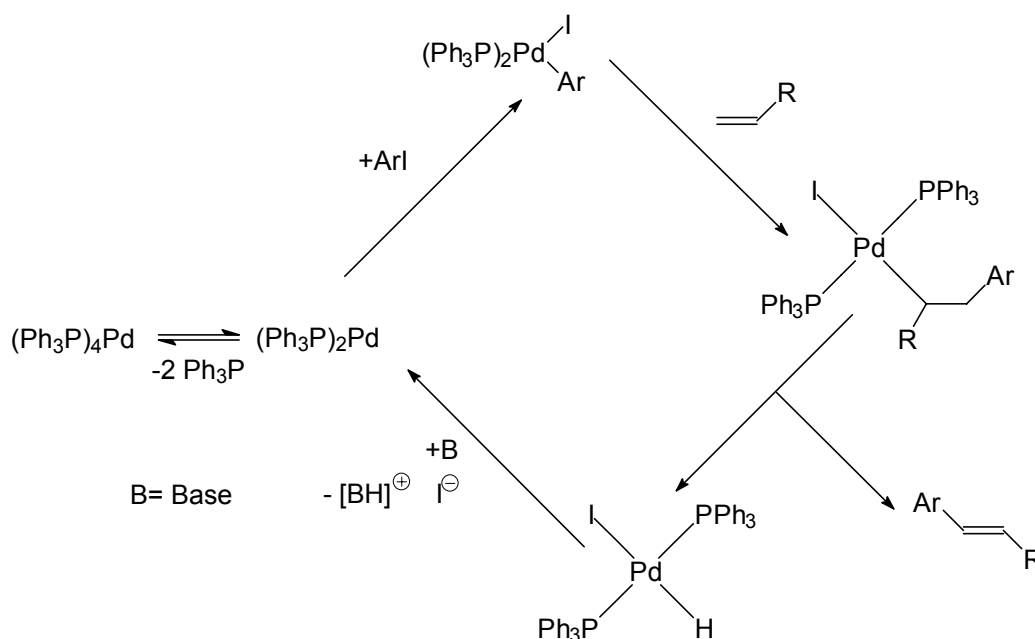
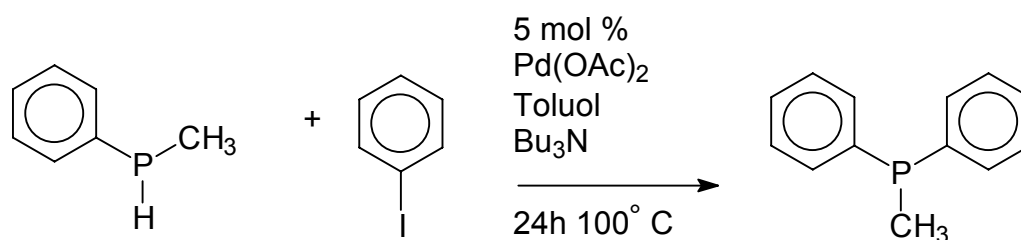


Abb. 12: Reaktionszyklus Heck- Reaktion<sup>101</sup>

Ungeachtet dieser Überlegungen konnte in einem ersten Experiment  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß sich Methylphenylphosphan mit Jodbenzol in Gegenwart von Tributylamin als Hilfsbase vollständig zum Methyl-diphenylphosphan arylieren läßt.



Gl. 50: Erstes Experiment zur Pd- katalysierten P-C- Kupplung

Als Präkatalysator dienten 5 mol %  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , das trotz eines zwanzigfachen molaren Überschusses an Phosphan die gewünschte Umsetzung innerhalb von 24 h vermittelte. In einem Blindversuch in Abwesenheit von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  konnte unter den

gleichen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung beobachtet werden. Dies belegt, daß die oben beschriebene Reaktion metallkatalysiert verläuft und nicht das Ergebnis einer nucleophilen aromatischen Substitution des Iods im Iodbenzol durch das im Deprotonierungsgleichgewicht gebildete Phosphidanion ist.

Der Ablauf der Reaktion läßt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum gut verfolgen. Die Resonanz des PhMePH mit  $\delta_{\text{P}} = -72.3$  ppm verliert im Laufe der Umsetzung an Intensität, gleichzeitig wird das Auftreten eines Signals bei  $\delta_{\text{P}} = -23.0$  ppm nachgewiesen, das die Bildung von Ph<sub>2</sub>PMe belegt. Dieses Signal erweist sich bei der Aufnahme eines protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR- Spektrums als breites Singulett mit einer nicht aufgelösten Feinstruktur. Zwei bei ca.  $\delta_{\text{P}} = -50$  ppm auftretende, intensitätsschwache Signale können durch die Bildung der beiden diastereomeren Formen des Homo- Kopplungsproduktes PhMeP-PMePh erklärt werden. Die Bildung von Homo- Kopplungsprodukten als Nebenreaktion ist für die ebenfalls unter Pd(0)- Katalyse verlaufende Sonogashira- Reaktion <sup>102</sup> literaturbelegt <sup>103</sup>.

Um eine breitere Anwendbarkeit der Reaktion zu überprüfen, wurde die katalytische P-C- Kupplungsreaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt und der Einfluß diverser Lösungsmittel, Hilfsbasen, Coliganden, Halogenaromaten und Katalysatormetalle auf das Reaktionsgeschehen überprüft.

- Wirkungsweise von d<sup>8</sup>- Elementen: Bei der Reaktion von Ph<sub>2</sub>PH mit 4- Jodtoluol wurde die Eignung von Nickel, Palladium und Platin als Katalysatormetalle verglichen. Der Zusatz von PtCl<sub>2</sub> zum Reaktionsgemisch verursacht keine Bildung von tert. Phosphan. 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> katalysiert die vollständige Arylierung innerhalb von 30 min. Der Zusatz der gleichen, molaren Menge Ni(OAc)<sub>2</sub> bewirkt einen vollständigen Umsatz zum tert. Phosphan innerhalb von zwei Stunden. Bei der Reaktion von PhPH<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten 4- Jodtoluol konnte nur bei Verwendung von Pd(OAc)<sub>2</sub> als Katalysatorkomponente ein einheitlicher Reaktionsverlauf nachgewiesen werden. Nickelkomplexe wie Ni(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> bewirken bei dieser Reaktion keine Umsetzungen im gewünschten Sinne. Palladium als Katalysatormetall gewährleistet mit einer hohen Aktivität einen schnellen Reaktionsumsatz und einen einheitlichen Reaktionsverlauf.
- Einfluß von Co- Liganden: Die Reaktion von Ph<sub>2</sub>PH mit 4- Jodtoluol wurde durch Zugabe von Pd(OAc)<sub>2</sub> in Gegenwart von Co- Liganden wie Tris(o-tolyl)-phosphan oder einer wäßrigen Lösung von PhP(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> durchgeführt. Hierbei konnten keine Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten nachgewiesen



werden. Offensichtlich ist die Zugabe von Co- Liganden für das Reaktionsgeschehen bei der Umsetzung von sek. Phosphanen unerheblich.

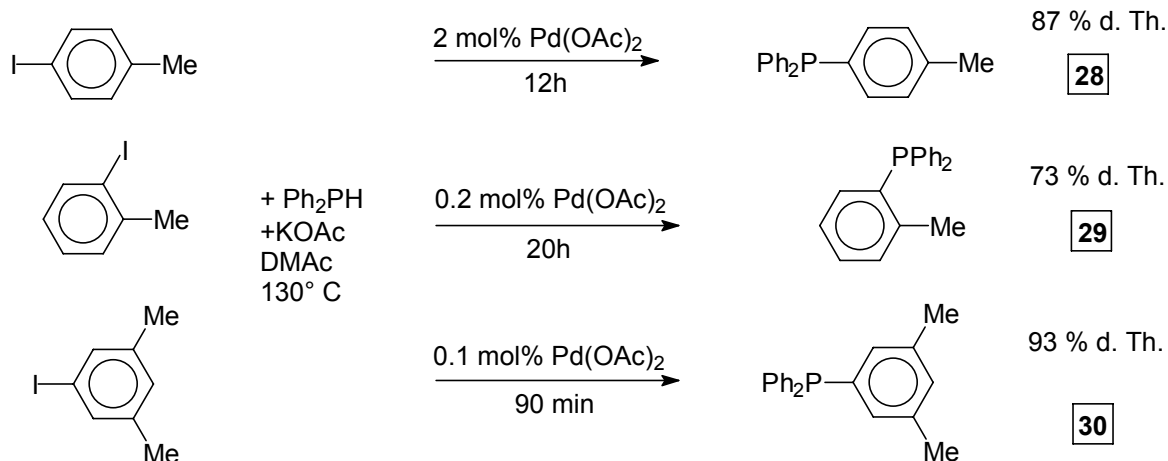
- Einfluß der Abgangsgruppe: Als Edukte für die Arylierung von sekundären und primären Phosphanen kommen bevorzugt Jodaromaten zum Einsatz. Diese ermöglichen eine, verglichen mit strukturanalogen Bromverbindungen um den Faktor 10 größere Umsatzgeschwindigkeit. Ausnahmen bilden reaktive Bromaromaten wie 2,6- Dibrompyridin. Der Einsatz von Bromaromaten in der palladiumvermittelten P-C- Kupplung ist prinzipiell möglich, doch erfordern diese den Einsatz größerer Katalysatormengen, höherer Temperaturen und eine mitunter mehrtägige Reaktionszeit <sup>104</sup>.
- Einfluß der verwendeten Lösungsmittel: Für die Durchführung der Reaktion lassen sich eine Vielzahl von Lösungsmitteln einsetzen (Alkohole, Toluol, Diglyme, Acetonitril und Dimethylacetamid (DMAc)). Die Gegenwart von Wasser hat keinen störenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Bewährt hat sich der Einsatz von DMAc, da dieses Lösungsmittel ein hohes Lösevermögen für alle beteiligten Komponenten der Reaktion aufweist und Reaktionstemperaturen bis 150 °C ohne Nebenreaktionen möglich sind <sup>104</sup>.
- Verwendete Hilfsbasen: Als Hilfsbasen kommen tertiäre Amine wie NEt<sub>3</sub> bzw. NBu<sub>3</sub> zum Einsatz; Umsetzungen mit Ph<sub>2</sub>PH können in Gegenwart von KOAc als Base durchgeführt werden <sup>105</sup>. Die Verwendung von KOH und Alkoholaten führt zur Bildung beträchtlicher Mengen von Phosphanoxiden.
- Einfluß von Zweitsubstituenten: Die Reaktion ist mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substituenten im Jodaromaten vereinbar (NH<sub>2</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, CO<sub>2</sub>Me, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, N-Heterocyclen...). Ausnahmen bilden Funktionalitäten, die mit sekundären Phosphanen reagieren wie -N<sub>3</sub>, -CHO, Michael- Systeme etc.

### 3.1. Umsetzungen mit Diphenylphosphan

#### 3.1.1. Reaktion von Ph<sub>2</sub>PH mit Jodbenzol- Derivaten

Methylderivate des Triphenylphosphans sind durch nucleophile Phosphinierung von Fluortoluolen bzw. -xylole synthetisch nicht zugänglich. Eine in der Literatur beschriebene Synthese für *p*-Tolyldiphenylphosphan **28** nutzt die Umsetzung von *p*-Tolylmagnesiumbromid mit Ph<sub>2</sub>PCI <sup>89</sup>. Durch die Palladium- katalysierte P-C- Kupplung sind Phosphanliganden vom Typ Ph<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me) oder Ph<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>) leicht zugänglich, wobei als Edukte *o*- und *p*-Jodtoluol bzw. 3-Jod-*m*-xylol mit

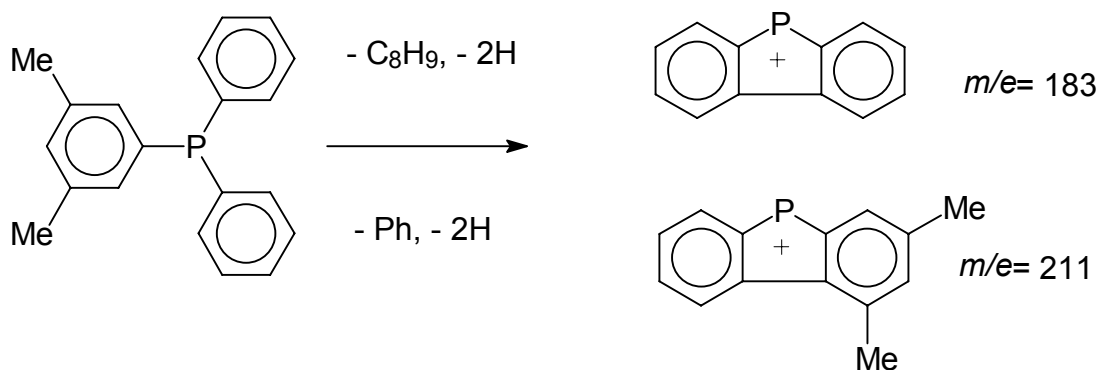
Diphenylphosphan umgesetzt wurden. Mit DMAc als Lösungsmittel, KOAc als Hilfsbase und Pd(OAc)<sub>2</sub> als Präkatalysator können diese Umsetzungen bei 130 °C innerhalb weniger Stunden durchgeführt werden und liefern die tertiären Phosphane **28**, **29** und **30** in guten Ausbeuten.



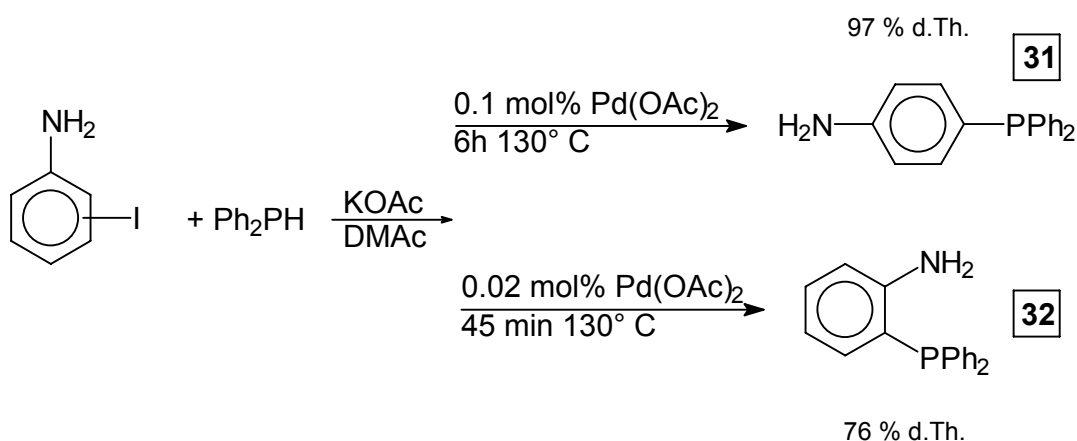
Gl. 51: Darstellung von **28**, **29** und **30**

Die Phosphane **28**, **29** und **30** können durch Kurzwegdestillationen im Hochvakuum (ca. 250 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt werden und sind auf diese Weise palladiumfrei zu erhalten. Die Phosphane **28** und **29** fallen nach der Destillation in Form von bereitwillig kristallisierenden, farblosen Feststoffen an. 3,5-Dimethylphenyl-diphenylphosphan **30** wird in Form eines hochviskosen Öls isoliert, daß auch nach längerer Lagerung keine Neigung zeigt, unter Kristallbildung in den festen Zustand überzugehen. **28** und **30** zeigen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum die erwarteten Singulett-signale ( $\delta_P(\mathbf{28}) = -5.0$  ppm (Aceton-D<sub>6</sub>),  $\delta_P(\mathbf{30}) = -1.5$  ppm (DMSO-D<sub>6</sub>)). Das <sup>31</sup>P-Signal von **29** wird in einem für *ortho*-substituierte Ph<sub>3</sub>P- Derivate typischen Bereich mit  $\delta_P(\mathbf{29}) = -11.2$  ppm (DMSO-D<sub>6</sub>) gefunden. Für die *ortho*-ständige Methylgruppe in **29** wird im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum ein Signal bei  $\delta_C = 21.2$  ppm beobachtet, das durch die Kopplung zum benachbarten Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten ist (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 20.9 Hz). Die Struktur von **30** wird durch das Auftreten von 9 Signalen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum belegt.

Neben dem intensiven Molpeak bei *m/e* = 290 zeigt **30** im Massenspektrum das auch für Triphenylphosphan ermittelte Fragmentierungsmuster<sup>106</sup>. Unter Abspaltung von zwei H- Atomen und eines Restes bilden sich aus dem Molekülion von **30** die beiden denkbaren Dibenzophospholkationen mit den Massen *m/e* = 183 und *m/e* = 211.

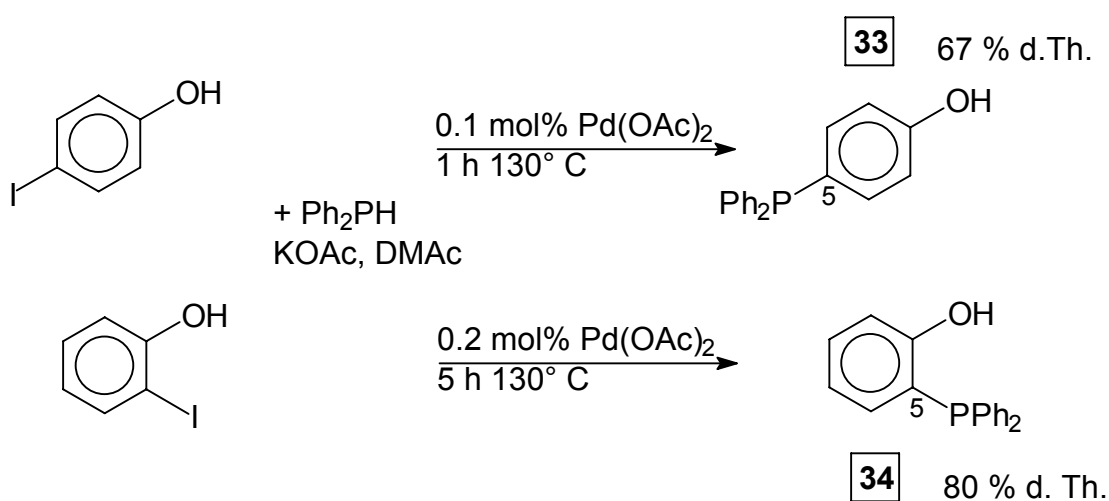
Gl. 52: Massenspektrometrische Fragmentierung von **30**

Unter den in Gl. 51 beschriebenen Bedingungen lassen sich 2- bzw. 4-Jodanilin in die aminosubstituierten Triphenylphosphanderivate **31**<sup>107</sup> und **32**<sup>108</sup> überführen. Die Anwendung von Schutzgruppentechniken entfällt bei diesem Verfahren<sup>90</sup>. *Ortho*-Aminophenylphosphane wie **32** haben als synthetische Bausteine zum Aufbau chiraler, mehrzähliger P,N- Hybridliganden große Bedeutung.<sup>109,63</sup>

Gl. 53: Darstellung von **31** und **32**

Die Reinigung der Phosphane **31** und **32** ist mit Problemen verbunden, da beide Verbindungen in Form von braun gefärbten, wachsartigen Substanzen anfallen, die nur wenig Neigung zur Kristallisation zeigen. Der Versuch, diese beiden Phosphane durch eine Kurzwegdestillation analysenrein zu erhalten, führte zur Zersetzung der Verbindungen. **32** lässt sich durch längeres Verreiben mit Methanol kristallin erhalten. **31** kann in Form des schwerlöslichen Aniliniumhexafluorophosphats umkristallisiert werden. Beide Substanzen enthalten wahrscheinlich noch Palladiumkomplexe, die die gelb- braune Färbung der Produkte verursachen.

In  $\text{Ph}_3\text{P}$ - Derivaten bewirkt die *ortho*-ständige Aminogruppe im Vergleich mit *ortho*-ständigen Methylgruppen eine stärkere Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals. Dies zeigt die Gegenüberstellung der  $\delta_{\text{P}}$ -Werte von **32** und **29**. ( $\delta_{\text{P}}(\mathbf{29}) = -11.2$  ppm (DMSO- $\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{P}}(\mathbf{32}) = -18.9$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )). Die  $\text{NH}_2$ -Protonen der Phosphate **31** und **32** können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Form verbreiteter Signale nachgewiesen werden ( $\delta_{\text{H}}(\text{NH}_2\text{-}\mathbf{31}) = 3.95$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}(\text{NH}_2\text{-}\mathbf{32}) = 4.17$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )). Die entsprechenden OH-substituierten Verbindungen können analog zu den aminosubstituierten Triphenylphosphanderivaten **31** und **32** durch Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit *para*- und *ortho*-Jodphenol dargestellt werden.



Gl. 54: Darstellung der Phenole **33** und **34**

Diese Phosphinophenole wurden als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Triphenylphosphanliganden mit Polyethersubstituenten eingesetzt. Die Löslichkeit derartiger Liganden in Wasser zeigt eine inverse Temperaturabhängigkeit<sup>110</sup>. *Ortho*-Hydroxyphenylphosphane wie das 2-Diphenylphosphinophenol **34**<sup>111</sup> sind als P,O-Hybridliganden zur Darstellung von Technetium(V)- und Rhenium(V)-Komplexen von aktuellem Interesse<sup>112</sup>. Ein interessanter Ansatz zur Darstellung wasserlöslicher Triphenylphosphanderivate besteht in der Möglichkeit, die phenolische OH-Gruppe des *p*-Isomeren **33**<sup>113</sup> glycosidisch mit einem Zuckerrest zu verbinden<sup>114</sup>.

Die Isolierung und Reinigung der Phenolderivate **33** und **34** erfolgt nach Entfernen des Lösungsmittels über die in Wasser (**33**) bzw. in Wasser/ Methanol (**34**) löslichen Kaliumphenolate. Nach der Extraktion dieser Phenolatlösungen mit Ether und erneu-

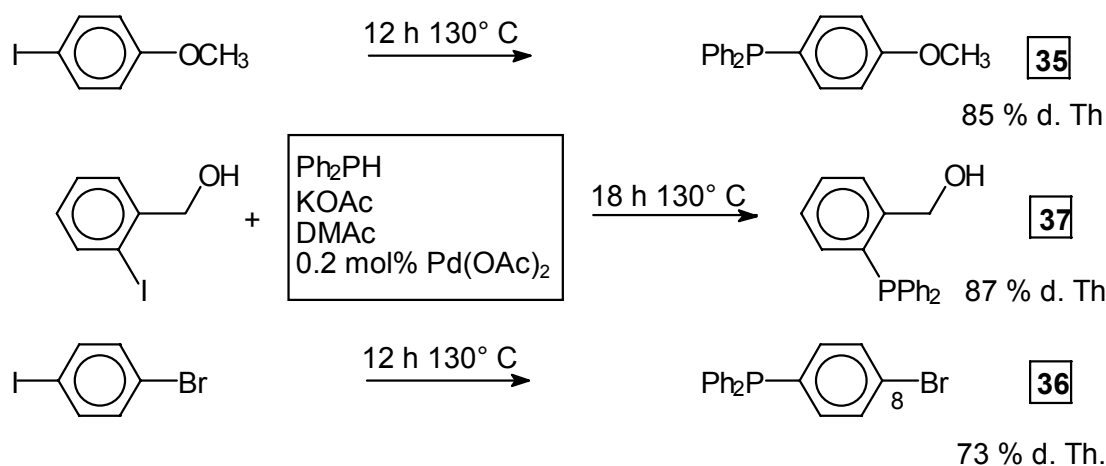
tem Freisetzen der Phenole durch Ansäuern mit verdünnter HCl werden diese Verbindungen rein erhalten.

Der +M- Effekt des phenolischen OH- Substituenten verursacht im Phenylrest eine erhöhte Elektronendichte am *ortho*- und *para*- ständigen Kohlenstoffatom. Der damit einhergehende Abschirmungseffekt macht sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum durch eine signifikante Hochfeldverschiebung dieser Signale (z.B. C5, Gl. 54) bemerkbar ( $\delta_{\text{C}}(\mathbf{33})= 126.7$  ppm,  $\delta_{\text{C}}(\mathbf{34})= 122.5$  ppm, Vergleich  $\text{PPh}_3$   $\delta_{\text{C}}= 137.7$  ppm<sup>42</sup> ).

Durch Umsetzung von 4-Jodanisol mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  wird 4-Diphenylphosphino-anisol **35** in einem Syntheseschritt und mit hohen Ausbeuten zugänglich. O- geschützte Phosphinophenole wurden für die Synthese von makrocyclischen Monophospha-kronen-ethern eingesetzt<sup>115</sup>.

Der Einsatz von Brom-jodbenzolen als Edukte für die palladiumkatalysierte Phosphinierung eröffnet den Zugang zu Bromderivaten des Triphenylphosphans, da die Substitutionsreaktion in einheitlicher Weise am reaktiveren Jodatome erfolgt. Solche Bromderivate des  $\text{Ph}_3\text{P}$  können über nachfolgende Halogen- Metallaustauschreaktionen mit *n*-BuLi weiter funktionalisiert werden<sup>116</sup>. Exemplarisch konnte 4-Brom-jodbenzol zu dem literaturbekannten bromierten Phosphan **36**<sup>117</sup> umgesetzt werden. Die anderen Isomeren des Bromphenyl-diphenylphosphans wurden auf analoge Weise dargestellt<sup>118</sup>. Ausgehend von den Isomeren des Fluor-jodbenzols konnten die verschiedenen Fluorphenyldiphenylphosphane synthetisiert werden und durch nucleophile Phosphonierungsreaktionen in die Phosphino- phenylphosphonsäuren überführt werden<sup>119</sup>.

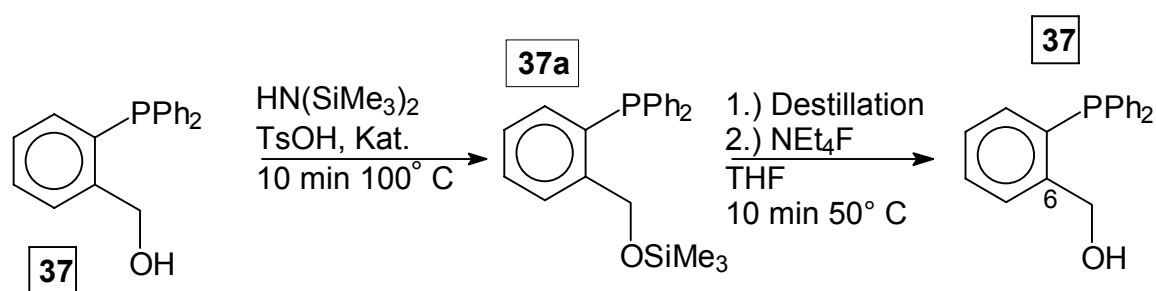
Die Reaktion von 2-Jodbenzylalkohol mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  ergibt in hohen Ausbeuten den 2-Diphenylphosphino-benzylalkohol **37**.



Gl. 55: Darstellung von **35**, **36** und **37**

Die Phosphane **35- 37** fallen bei der Isolierung als Festkörper von gelb- brauner Färbung an, die durch Beimengung von Palladium- Phosphan- Komplexen verursacht wird. Die Verbindungen **35** und **36** wurden mit Hilfe einer Kurzwegdestillation (ca. 250 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) von diesen Verunreinigungen befreit und wurden nach der Destillation in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Verbindungen zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum ( $\delta_P(\mathbf{35}) = -5.3$  ppm (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_P(\mathbf{36}) = -4.9$  ppm (CDCl<sub>3</sub>)). Für das Anisolderivat **35** ist der Nachweis der Methoxygruppe im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum strukturelegend ( $\delta_H(\text{CH}_3\text{O}) = 3.88$  ppm,  $\delta_C(\text{CH}_3\text{O}) = 55.0$  ppm). Die Anwesenheit des Bromatoms macht sich im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum von **36** durch die typische Hochfeldverschiebung des leicht zu identifizierenden Signals des *ipso*- Kohlenstoffatoms 8 (Gl. 55) bemerkbar ( $\delta_C = 123.2$  ppm). In Benzolderivaten sind die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Signale der mit den schweren Hologenatomen verknüpften C- Atome in Vergleich zu den entsprechenden CH- Gruppierungen zu höherem Felde verschoben ( $\Delta\delta_C$ : Br: -6 ppm, J: -32 ppm, Schweratomeffekt) <sup>120</sup>.

Versuche, das Benzylalkoholderivat **37** durch Hochvakuumdestillation in reiner Form zu erhalten, führten zur partiellen Zersetzung der Verbindung. Das Trimethylsilylderivat **37a** konnte jedoch auf diese Weise gereinigt und von den palladiumhaltigen Verunreinigungen abgetrennt werden. Das gereinigte Silylderivat **37a** wird durch Umsetzung mit KF in DME bzw. (NEt<sub>4</sub>)F in THF zurück in den Alkohol **37** überführt.

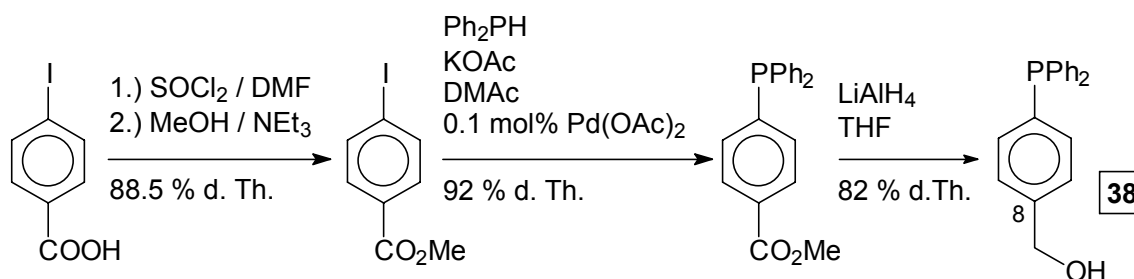


Gesamtausbeute: 90 % d.Th

Gl. 56: Aufreinigung von **37** über das Siloxanderivat

Die TMS- Schutzgruppe in **37a** lässt sich über das intensive Signal im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum nachweisen ( $\delta_H = 0.10$  ppm,  $\delta_C = -0.6$  ppm,  $^1J_{\text{CSi}} = 58.8$  Hz). Im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird der <sup>29</sup>Si-Kern von **37a** in Form eines Singulettsignals bei  $\delta_{\text{Si}} = 19.6$  ppm erfaßt. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum von **37** wird ein hochfeldver-

schobenes Signal ( $\delta_P = -15.0$  ppm ( $CDCl_3$ )) beobachtet. Die  $CH_2$ - Gruppe in **37** zeigt im  $^{13}C\{^1H\}$ - und  $^1H$ -NMR- Spektrum jeweils ein Signal mit Dublettfeinstruktur ( $\delta_C = 63.4$  ppm,  $^3J_{CP} = 23.1$  Hz) ( $\delta_H = 4.86$  ppm,  $^4J_{HP} = 1.3$  Hz). Die Resonanz des OH- Protons wird im  $^1H$ - NMR- Spektrum in Form eines verbreiterten Signals bei  $\delta_H = 2.81$  ppm nachgewiesen. Der *para*-Diphenylphosphino-benzylalkohol **38** wurde auf anderem Wege synthetisiert. Da 4-Fluorbenzylalkohol und seine O-geschützten Derivate keine nucleophile Phosphinierungsreaktion mit  $KPPH_2$  eingehen (siehe Gl. 44, S.53) schied diese Syntheseroute aus. Daher wurde für die Darstellung von **38** eine Mehrstufensynthese entwickelt. Die unter Palladiumkatalyse verlaufende Umsetzung von 4-Jodbenzoesäuremethylester mit  $Ph_2PH$  ergibt den 4-Diphenylphosphino-benzoesäuremethylester <sup>121</sup>, der mit  $LiAlH_4$  in THF zum gewünschten Alkohol **38** reduziert werden kann.



Gl. 57: Darstellung von **38**

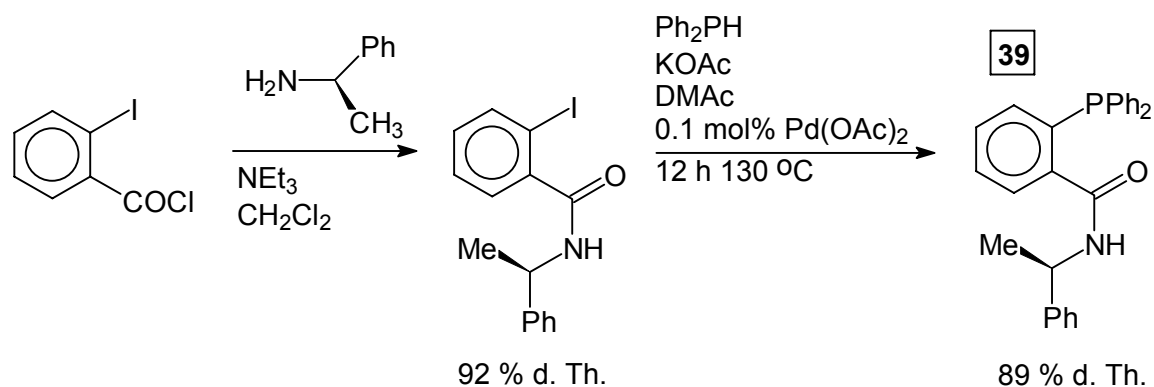
Phosphane dieses Typs besitzen ein aktuelles Interesse <sup>114</sup>, da sich phenolische und alkoholische OH- Gruppen leicht mit Zuckerderivaten zu neuartigen, wasserlöslichen Liganden verknüpfen lassen. In diesem Zusammenhang war die Darstellung hydroxylierter Derivate des Triphenylphosphans Gegenstand einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Prof. Beller im Rahmen eines gemeinsamen BMBF- Projektes. Ein Vergleich der NMR- Spektren von **38** und **37** belegt die *para*- Position des Hydroxymethylrestes in **38**. So wird das  $CH_2$ - Kohlenstoffatom von **38** im  $^{13}C\{^1H\}$ - NMR- Spektrum in Form eines Singulettsignals ( $\delta_C(\mathbf{38}) = 64.7$  ppm,) erfaßt. Das *para*- Substitutionsmuster im Phosphinobenzylalkohol **38** wird ebenfalls durch das Auftreten eines Singulettsignals für das *ipso*- Kohlenstoffatom C8 (Gl. 57) belegt.

### 3.1.2. Synthese enantiomerenreiner Phosphino-benzoesäureamide

Der Einsatz aromatischer Iodverbindungen mit enantiomerenreinen Substituenten als Substrate für die katalytische P-C- Kupplung gestattet die Synthese von

Phosphanliganden mit definierter, chiraler Peripherie. Die Reaktion wurde am Beispiel eines leicht zugänglichen, enantiomerenreinen Amids der 2-Jodbenzoesäure untersucht.

Die Umsetzung von 2-Jodbenzoylchlorid mit (*R*)-2-Phenylethylamin liefert das enantiomerenreine (*R*)-2-Jodbenzoesäureamid. Die nachfolgende Reaktion mit Ph<sub>2</sub>PH liefert unter Erhalt der Konfiguration das enantiomerenreine Phosphino-Amid **39**.



Gl. 58: Darstellung von **39**

Die im Rohprodukt **39** enthaltenen Palladium- Phosphan- Komplexe können durch mehrmalige Extraktion der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- Lösung mit wässriger, konzentrierter KCN- Lösung beseitigt werden. Der Erfolg der Palladiumabtrennung läßt sich durch die zunehmende Entfärbung der organischen Phase gut verfolgen. Der Hintergrund dieses Reinigungsverfahrens liegt in der Bildung des stabilen, wasserlöslichen [Pd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>- Anions. Zur vollständigen Abtrennung des Palladiums aus dem Phosphan **39** ist es jedoch erforderlich, diesen Extraktionsschritt mehrfach durchzuführen und bedingt das Anfallen großer Volumina Cyanidlaugen.

Für das Methinproton im Amid **39** wird im <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum ein Quintettsignals bei δ<sub>H</sub>= 5.17 ppm beobachtet. Dieses Kopplungsmuster wird durch die Annahme gleich großer Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(CH-CH<sub>3</sub>) bzw. <sup>3</sup>J(CH-NH) plausibel. Die selektive Entkopplung des breiten NH- Dublettsignales bei δ<sub>H</sub>= 6.45 ppm führt zum Kollabieren das Quintett- zu einem Quartettsignal und belegt auf diese Weise die Richtigkeit der gemachten Annahme. Das <sup>13</sup>C- Signal der Carbonyl- Gruppe weist einen ungewöhnlich kleinen Wert für die Kopplungskonstante <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>= 0.8 Hz auf. In allen anderen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten *ortho*- substituierten Verbindungen werden für diese Kopplungskonstanten Werte > 20 Hz ermittelt. Ungeachtet der großen räumlichen Entfernung wird im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum von **39** das

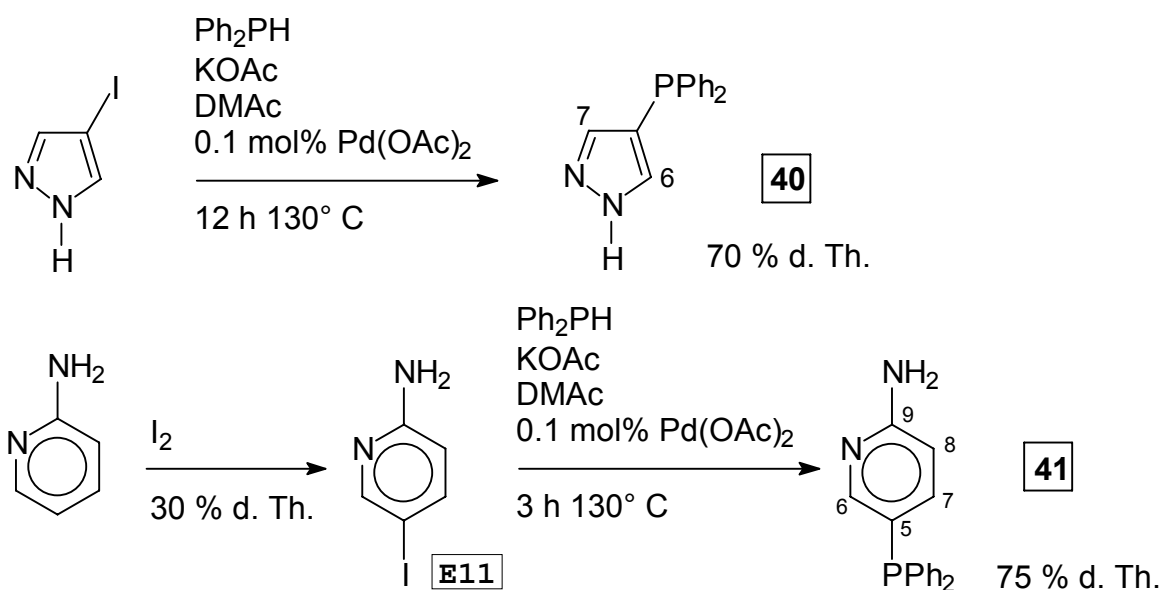


Vorhandensein des Chiralitätszentrums durch die Aufhebung der chemischen Äquivalenz für die Signale der Kohlenstoffatome des  $\text{Ph}_2\text{P}$ - Restes ( $\Delta\delta(\text{ipso})= 0.35$  ppm,  $\Delta\delta(\text{ortho})= 0.10$  ppm,  $\Delta\delta(\text{meta})= 0.11$  ppm) beobachtet.

### 3.1.3. Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PH}$ mit heterocyclischen Jodverbindungen

Die palladiumkatalysierte Arylierung von Phosphanen ist ebenfalls auf heterocyclische Edukte anwendbar und ermöglicht die Synthese neuartiger Liganden mit Pyridin- bzw. Pyrazolteilstruktur. Durch die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  mit dem kommerziell erhältlichen 4-Jodpyrazol wird auf diese Weise das 4-Diphenylphosphino-pyrazol **40** zugänglich.

Die Direktjodierung von 2-Aminopyridin erfolgt selektiv in der 5- Position und liefert die Ausgangsverbindung (**E11**)<sup>122</sup> zur Darstellung von 2-Amino-5-diphenylphosphino-pyridin **41**, einem neuartigen Liganden mit Amidinteilstruktur.



Gl. 59: Darstellung von **40** und **41**

**40** kann über eine Kurzwegdestillation von den Katalysatorbestandteilen getrennt werden und wird dann als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. **41** kann durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol gereinigt werden.

Das  $\text{NH}$ -Pyrazolproton von **40** ist wegen der Beteiligung des freien Stickstoffelektronenpaares am aromatischen Elektronensextett und der direkten Nachbarschaft eines zweiten elektronegativen Stickstoffatoms stark entschirmt und wird im  $^1\text{H}$ -NMR-

Spektrum als Signal mit  $\delta_{\text{H}} = 12.8$  ppm beobachtet ( $\delta_{\text{H}}(\text{NH}) = 13.6$  ppm im Pyrazol <sup>123</sup>). Die beiden CH- Protonen im Pyrazolring sind aus Gründen der annularen NH- Tautomerie <sup>124</sup> chemisch äquivalent und werden in Form eines scharfen Dublettsignals nachgewiesen (**40**:  $\delta_{\text{H}} = 7.85$  ppm,  $^3J_{\text{HP}} = 1.0$  Hz, Pyrazol:  $\delta_{\text{H}} = 7.52$  ppm <sup>123</sup>). Für die dazugehörigen Kohlenstoffatome C6 und C7 (Gl. 59) können jedoch zwei dicht beieinanderliegende Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum erfaßt werden ( $\delta_{\text{C}} = 140.00$  ppm,  $^2J_{\text{CP}} = 20.9$  Hz und  $\delta_{\text{C}} = 139.97$  ppm,  $^2J_{\text{CP}} = 21.2$  Hz).

Das Phosphoratom erfährt durch die Verknüpfung mit dem elektronenreichen Pyrazol- Aromaten eine starke Abschirmung. Für die chemische Verschiebung wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum der Wert  $\delta_{\text{P}} = -31.5$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) gemessen.

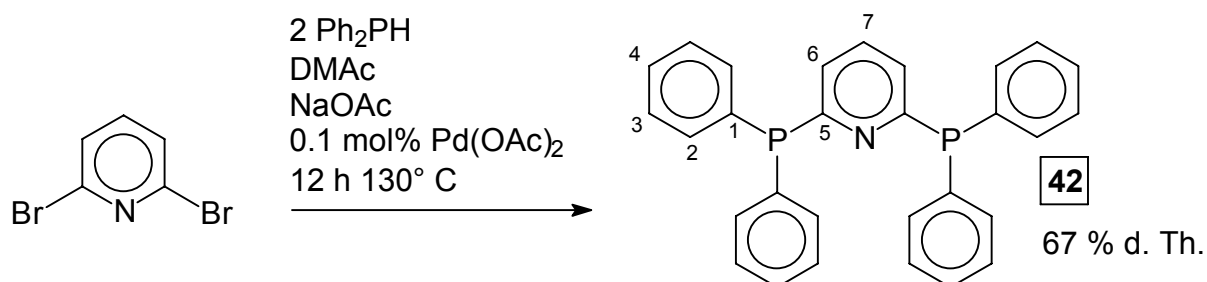
Die eindeutige Zuordnung aller Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des Pyridylphosphans **41** ist nur durch Analyse der Signalkopplungsmuster im protonengekoppelten Spektrum möglich. Die Signale für die Kohlenstoffatome C5 und C9 (Gl. 59) sind durch das Fehlen der großen  $^1J_{\text{CH}}$ - Kopplung und die Größe der  $^nJ_{\text{CP}}$ - Kopplungskonstanten eindeutig zuzuordnen. Das C- Atom C8 wird durch die Dublett- von Dublett- Struktur des Signals ( $^1J_{\text{CH}} = 161.7$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz) eindeutig identifiziert, da  $^2J_{\text{CH}}$ - Kopplungen in  $^{13}\text{C}$ - Spektren von Aromaten in der Regel sehr klein sind ( $^1J_{\text{CH}} \gg ^3J_{\text{CH}} > ^2J_{\text{CH}} \cong 0-2$  Hz <sup>125</sup>). Die beiden C- Atome C6 und C7 zeigen ein ddd- Signalmuster, das durch die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$ ,  $^3J_{\text{CH}}$  und  $^2J_{\text{CP}}$  bestimmt ist. Die Größe der  $^2J_{\text{CP}}$ - Kopplung kann nicht zur eindeutigen Zuordnung der beiden Signale herangezogen werden, da diese Kopplungskonstante einen großen Wertebereich überdecken kann. Eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ - Signale von C6 und C7 gelingt indes durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  (C6:  $^1J_{\text{CH}} = 177.7$  Hz, C7:  $^1J_{\text{CH}} = 161.3$  Hz). Literaturdaten <sup>120</sup> (Pyridin:  $\text{C}_\alpha$ :  $^1J_{\text{CH}} = 170$  Hz,  $\text{C}_\beta$ :  $^1J_{\text{CH}} = 163$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ :  $^1J_{\text{CH}} = 152$  Hz) belegen einen größeren Wert für  $^1J_{\text{CH}}$  am stickstoffgebundenen Kohlenstoffatom.

In Heteroaromaten wie Pyridin ist die *ortho*- und *para*- Position für nucleophile Substitutionsreaktionen aktiviert. In halogenierten heteroaromatischen Systemen wie z.B. 2,6-Dibrompyridin können die Halogenatome unter milden Reaktionsbedingungen durch Nucleophile substituiert werden.

Die Reaktion von 2,6- Dibrompyridin mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  erfolgt schon unter Bedingungen, die für eine Umsetzung der reaktiveren Jodaromaten typisch sind. Unter zweifacher

Substitution der Bromatome entsteht der PN- Hybridligand 2,6-Diphenylphosphinopyridin **42**.

Durch das Ausbleiben der Reaktion bei einem „Blindversuch“ (Ansatz ohne Zugabe von Pd(OAc)<sub>2</sub>) konnte bewiesen werden, daß ein Reaktionsmechanismus im Sinne einer nucleophilen, aromatischen Substitution ausgeschlossen werden kann und die Phosphanarylierung unter Palladiumkatalyse verläuft.



Gl. 60: Darstellung von **42**

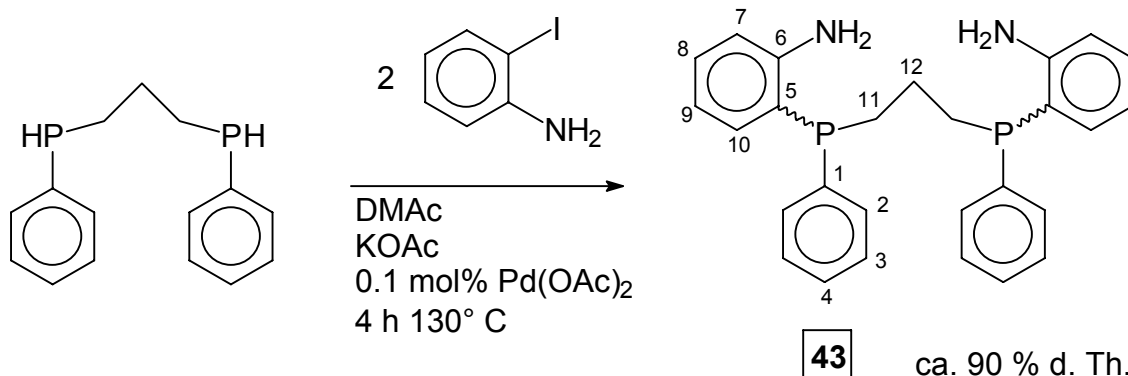
Für die Identifizierung von **42** ist neben der Resonanz im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum ( $\delta_P = -3.8$  ppm) insbesondere das charakteristische <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum strukturbeliegend. Ähnlich zu dem bereits beschriebenen Liganden **27** sind die <sup>13</sup>C-Signale der Kohlenstoffatome C1 bis C6 (Gl. 60) der Verbindung **42** als X- Teile von ABX-Spinsystemen (A,B= <sup>31</sup>P, X= <sup>13</sup>C) zu interpretieren. Für die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C5 treten im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum Drei- bzw. Vierlinienmuster höherer Ordnung auf. Die Resonanzen der Atome C4 und C6 werden innerhalb der experimentellen Linienbreiten in Form von Singulettsignalen nachgewiesen. Das C-Atom C7 wird aufgrund seiner Lage auf der C<sub>2</sub>- Achse des Moleküls in Form eines Triplettsignals 1. Ordnung erfaßt. Durch die Anwendung von iterativen, rechnergestützten Methoden zur Spektrenanalyse konnte die P-P- Kopplungskonstante bestimmt werden (<sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.4 Hz).

### 3.2. Reaktion von 1,3-Bis-(phenylphosphino)-propan mit 2-Iodanilin

Zweizählige, P- chirale Phosphanliganden haben durch ihre Anwendung als Katalysatorbestandteile bei enantioselektiven Homogenkatalysen eine große Bedeutung. Liganden wie z.B. (*R,R*)-DIPAMP (siehe Gl. 3, S.2) werden in der technischen Durchführung von asymmetrischen Hydrierungsreaktionen verwendet und sind nur über Mehrstufensynthesen zugänglich. Es bot sich deshalb an, die

Synthese von Phosphanen des DIPAMP- Typs mit Hilfe der P-C- Kupplungsreaktion zu untersuchen.

Als katalytisch aktive Spezies bei Kupplungsreaktionen vom Heck- Typ werden koordinativ ungesättigte Palladiumkomplexe (14-Elektronen- Spezies) postuliert <sup>126</sup>. Durch den Chelat- Effekt sollte die palladiumkatalysierte P- Arylierung zweizähliger, PH- funktioneller Phosphanliganden zu ditertiären Diphosphanen deutlich erschwert sein, da die Bildung koordinativ ungesättigter Pd- Komplexe zurückgedrängt wird. Eine derartige Reaktionsinhibierung konnte bei der Reaktion von 1,3-Bis-(phenylphosphino)-propan mit zwei Äquivalenten 2-Jodanilin nicht beobachtet werden. Die Umsetzung erfolgt unter den üblichen Bedingungen und ermöglicht den direkten Zugang zu dem zweizähligen Liganden P,P'-Bis(2-aminophenyl)-P,P'-diphenyl-1,3-diphosphinopropan **43**.



Gl. 61: Darstellung von **43**

Durch die unsymmetrisch substituierten Phosphoratome fällt das Rohprodukt **43** in Form eines 1:1- Diastereomerenmischungs an ( $\delta_{\text{P}} = -34.15 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{P}} = -34.28 \text{ ppm}$ ). Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol führt zur Anreicherung des Diastereomerenpaars mit der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{P}} = -34.15 \text{ ppm}$ . Bei der Analyse des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums ist zu berücksichtigen, daß alle Signale mit Ausnahme des Signals von C12 (Gl. 61) als X- Teile von ABX- Spinsystemen (A,B=  $^{31}\text{P}$ , X=  $^{13}\text{C}$ ) zu interpretieren sind. In Abb. 13 ist ein Querschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **43** wiedergegeben.

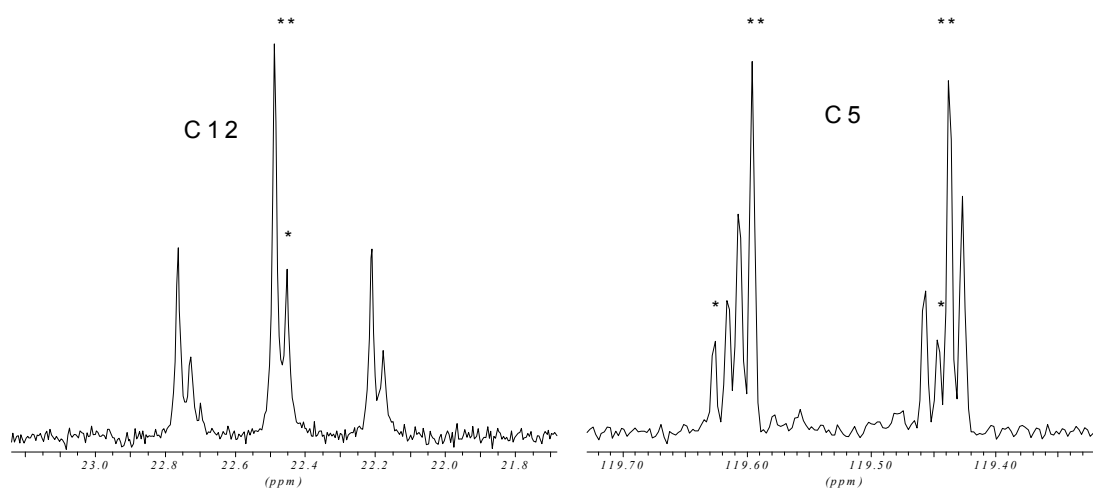


Abb. 13: **43**:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signale von C5 und C12; \*, \*\* Diastereomere

Infolge der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen ( $\Delta\delta_{\text{C}}$ ) beider diastereomerer Formen treten im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum verstärkt Linienkoinzidenzen auf. Die Linienmuster der  $^{13}\text{C}$ - Signale beider Diastereomeren für die Kohlenstoffatome C5, C11 und C12 lassen sich sicher zuordnen. Die beobachteten Differenzen für die chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{C}}$  betragen 1- 3 Hz im 62.9- MHz-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum.

Die Anreicherung eines der Diastereomeren durch Umkristallisieren des Rohproduktes erleichtert die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des ditertiären Phosphans **43**. Im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **43** werden die Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Protonen in Form von breiten, nicht aufgelösten Multiplettsignalen beobachtet. Die Resonanz der  $\text{NH}_2$ - Protonen tritt als breites Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 3.6$  ppm in Erscheinung.

### 3.3. Reaktionen von primären Phosphanen mit Aryljodiden

#### 3.3.1. Arylierung von Phenylphosphan

Die Anwendung der palladiumkatalysierten Arylierungsreaktion auf primäre Phosphane (vorzugsweise  $\text{PhPH}_2$ ) war anfänglich mit Problemen in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Reaktionen verbunden. Wird nämlich der Reaktionsansatz aus Jodaromat,  $\text{PhPH}_2$  und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit der Hilfsbase z.B.  $\text{NEt}_3$  versetzt, kommt es zur Ausfällung eines dunkelbraun gefärbten Feststoffs. Dieser

Feststoff ist auch durch längeres Erhitzen nicht in Lösung zu bringen. Es handelt sich wohl um hochvernetzte Palladium- Phosphidokomplexe (Koordinationspolymere) unbekannter Zusammensetzung. Bei einem hier als heterogen anzunehmenden Verlauf der Palladiumkatalyse kommt es wegen der uneinheitlichen Zusammensetzung und Teilchengröße der Ausfällung zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen bei mehrfach durchgeführten Reaktionen unter gleichen Bedingungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit unterliegt starken Schwankungen; gelegentlich wird ein völliges Ausbleiben der Umsetzung beobachtet.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Arylierung von PhPH<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten 4-Jodanilin als Modellreaktion gewählt. Es zeigte sich, daß beim Einsatz von Pd(OAc)<sub>2</sub> als Präkatalysator die Umsetzung in den meisten Fällen ausbleibt. Eine Verbesserung der Ergebnisse konnte durch die direkte Verwendung von Pd(0)- Komplexen wie Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> bzw. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (dba= Dibenzylidenaceton) erreicht werden. Das vollständige Ausbleiben von Phosphidokomplex-Abscheidungen wurde jedoch erst durch die Zugabe eines zweizähligen Phosphan-Hilfsliganden gewährleistet. Dabei erwies sich die Kombination von Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan (dppp) im molaren Verhältnis 1:1 als besonders aktives und stabiles Katalysatorsystem. Diese Katalysatormischung wird in DMAc als Lösungsmittel separat hergestellt und frisch filtriert (Spritzenfilter) zu dem Reaktionsgemisch gegeben, da beobachtet werden konnte, daß vorhandene Palladiummetallspuren (gebildet durch Zersetzung des Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> bei der Lagerung) als Keime für die Bildung von Metallabscheidungen auf der Gefäßwandung wirken.

Die Durchführung der Reaktion bei hoher Eduktkonzentration (PhPH<sub>2</sub>: Lösungsmittel < 1:10 Volumenteile) erhöht den Anteil an Homo- Kupplungsprodukten wie PhHP-PHPh bzw. P<sub>5</sub>(Ph)<sub>5</sub>. Weiterhin zeigte sich, daß die Reaktion bei der Durchführung in frisch getrockneten, aprotischen Lösungsmitteln (DMAc, DMF, CH<sub>3</sub>CN) häufig unterbleibt. Die Zugabe einiger Tropfen Wasser zum Reaktionsgemisch hat das nachfolgende "Anspringen" der katalytischen Arylierung zur Folge. Als verwendbare Hilfsbasen für die Reaktion kommen NEt<sub>3</sub>, NBu<sub>3</sub> oder (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NEt in Frage. Alle sauerstoffhaltigen Basen wie NaOCH<sub>3</sub>, KO<sup>t</sup>Bu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und das bei den Umsetzungen mit sekundären Phosphanen bewährte KOAc führen zur Bildung nennenswerter Mengen an Oxidationsprodukten. Der Gebrauch polymerer Hilfsbasen wie Poly-(4-dimethylaminomethyl)-styrol ist im Prinzip möglich. Die Reaktionsbedingungen und die mechanische Beanspruchung des Polymermaterials durch das Rühren während der

Reaktion führen zur Bildung von schwer filtrierbaren Niederschlägen und bewirken durch die Absorption von Produkt auf der Polymeroberfläche einen erheblichen Ausbeuteverlust.

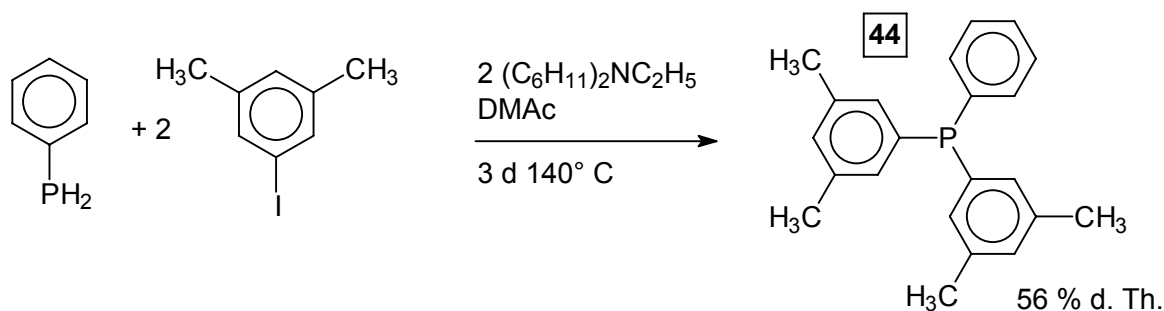
Als optimale Bedingungen für reproduzierbare Arylierungsreaktionen von primären Phosphanen mit substituierten Jodaromaten erwiesen sich:

- Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> / dppp als Katalysatormischung: Die optimale Katalysatorkonzentration beträgt 0.1- 1.0 mol % Pd auf ein Moläquivalent PhPH<sub>2</sub>.
- Lösungsmittel: DMAc, DMF, Acetonitril. Die Lösungsmittel dürfen nicht wasserfrei sein. Das Verhältnis Phosphan (z.B. PhPH<sub>2</sub>) zu Lösungsmittel sollte mindestens 1: 10 betragen.
- Hilfsbasen: Tertiäre Amine wie NEt<sub>3</sub> oder NBU<sub>3</sub>, polymere Basen wie Poly-(4-dimethylaminomethyl)-styrol können ebenfalls verwendet werden.

Die Reaktion von primären Phosphanen mit zwei Äquivalenten Jodaromat erfolgt schrittweise. Mit Hilfe der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektroskopie kann leicht nachgewiesen werden, daß sich im Verlauf der Reaktion zuerst bevorzugt das sekundäre Phosphan als Monoarylierungsprodukt bildet und erst im weiteren Verlauf die Weiterreaktion zum tertiären Phosphan erfolgt<sup>104</sup>. Durch den Einsatz von RPH<sub>2</sub> und Jodaromat im molaren Verhältnis 1:1 ist es möglich, funktionalisierte sekundäre Phosphane selektiv darzustellen, ohne daß Schutzgruppentechniken angewendet werden müssen bzw. aufwendige Trennungen von Gemischen primärer, sekundärer und tertiärer Phosphane erforderlich sind.

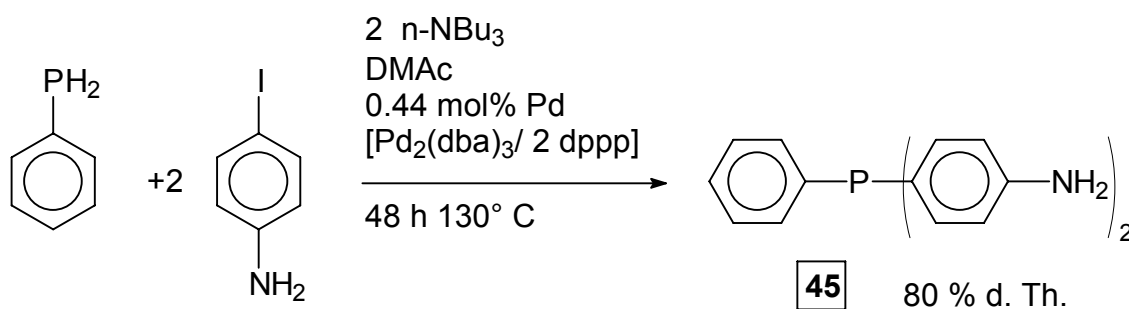
In einem der ersten Versuche zur zweifachen Arylierung von Phenylphosphan wurde 3,5-Dimethyljodbenzol als Kupplungskomponente eingesetzt. Mit dem sterisch anspruchsvollen tert. Amin (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NEt als Hilfsbase konnte unter Verwendung von 0.2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> das gewünschte Triphenylphosphanderivat **44** dargestellt werden. Im Verlauf der Reaktion kam es zur Ausscheidung der schon vorab erwähnten Pd-Koordinationspolymere, so daß von einem heterogenen Verlauf des katalytischen Prozesses ausgegangen werden muß.

Die NMR-Spektren von **44** und dem aus Ph<sub>2</sub>PH synthetisierten (3,5-Dimethylphenyl)-diphenylphosphan **30** können miteinander verglichen werden. Für beide Phosphane werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum annähernd gleiche Werte für die chemische Verschiebung gemessen ( $\delta_P(\mathbf{44}) = -1.3$  ppm,  $\delta_P(\mathbf{30}) = -1.5$  ppm (DMSO-D<sub>6</sub>)).

Gl. 62: Darstellung von **44**

Dies belegt den nur geringen Einfluß von *meta*-ständigen Methylgruppen auf die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  in Triphenylphosphanderivaten. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Phospane **44** und **30** haben ebenfalls ein ähnliches Aussehen. Im Massenspektrum von **44** wird neben einem intensiven Molpeak ( $m/e=318$ ) das charakteristische, vierfach methylierte Dibenzophospholkation-Fragment ( $m/e=239$ ) nachgewiesen (vergleiche Gl. 52, S.61).

Die Verwendung von 4-Jodanilin als Modellsubstanz für die Optimierung der zweifachen Arylierung von  $\text{PhPH}_2$  wurde bereits in der Einleitung zum Kapitel 3.3 beschrieben. Die Substanz konnte erstmalig in DMAc als Lösungsmittel unter Einsatz der beschriebenen Katalysatormischung  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/2 \text{ dppp}$  und Tri-n-butylamin als Hilfsbase dargestellt werden.

Gl. 63: Darstellung von **45**

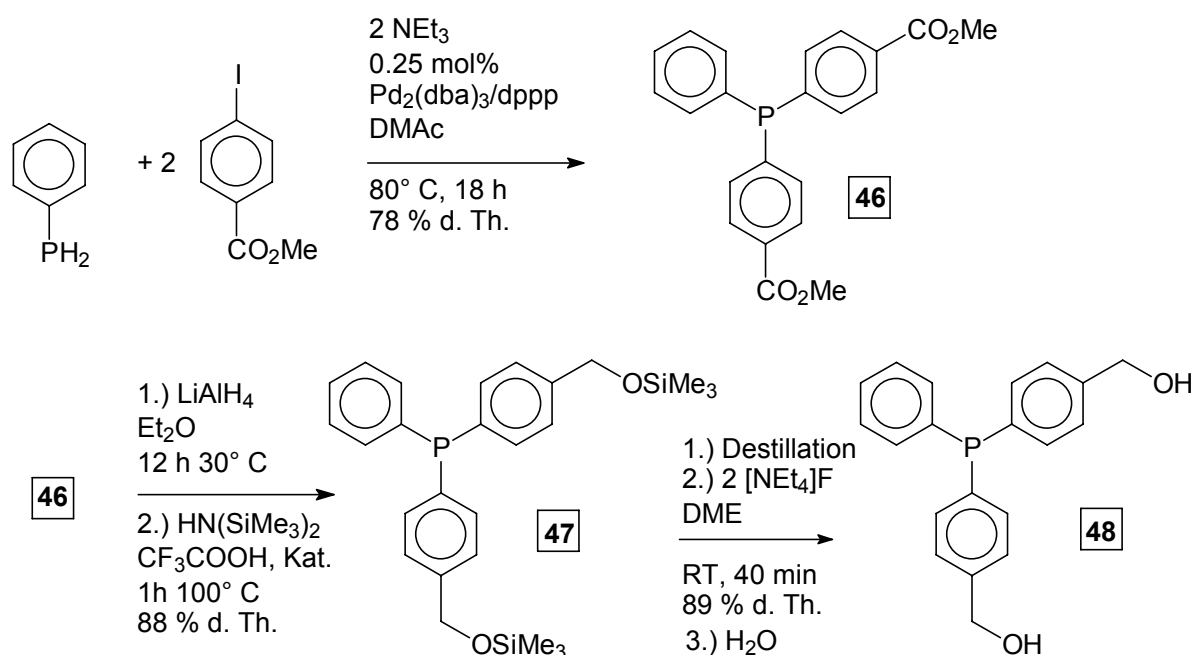
Schwierigkeiten bereitete die vollständige Abtrennung des erhaltenen Bis-(4-amino-phenyl)-phenylphosphans **45** von der eingesetzten Hilfsbase  $\text{NBu}_3$ . Das Hydrojodid des Tributylamins ist in Wasser sehr schwer löslich und reichert sich in dem durch Ausfällen mit Wasser isolierten Rohprodukt an. Nach einer basischen Aufarbeitung vereitelt der hohe Siedepunkt des Amins ( $\text{Kp.}: 216^\circ \text{C}, 1013 \text{ mbar}$ ) und dessen große Löslichkeit im Phosphan **45** die vollständige Abtrennung. Durch eine Kurzweg-



destillation kann das Phosphan zwar von  $\text{NBU}_3$ - Verunreinigungen getrennt werden, die Destillation ist jedoch mit der partiellen Zersetzung der Verbindung verbunden. Das Dihydrochlorid von **45** erwies sich als ein hydrophiler Phosphanligand mit annähernd unbegrenzter Löslichkeit in Wasser, Methanol und Isopropanol.

Die schon bei der Synthese von 4-Hydroxymethylphenyl-diphenylphosphan **38** beschriebene Synthesestrategie konnte zur Darstellung des Bis-hydroxymethyl- Derivates **48** ebenfalls erfolgreich angewandt werden.

Der Bis-carbonsäuremethylester **46** kann zum Abtrennen der Katalysatorkomponenten im Hochvakuum destilliert werden ( $\approx 250^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar). Das Endprodukt **48** unterliegt beim Versuch der destillativen Aufreinigung jedoch einer beträchtlichen Zersetzung. Durch die leicht zu realisierende Derivatisierung zum Bis-trimethylsilyl-ether **47** wird ein destillierbares Produkt erhalten. Die nachfolgende Abspaltung der  $\text{SiMe}_3$ - Gruppe als leicht flüchtiges  $\text{SiMe}_3\text{F}$  liefert **48** in Form eines farblosen, glasartig erstarrenden Feststoffes. Der Verlauf der Schutzgruppen- Abspaltung lässt sich während der Reaktion leicht durch die Abnahme der Intensität des  $\text{SiMe}_3$ - Signals  $\delta_{\text{H}} = 0.25$  ppm verfolgen.



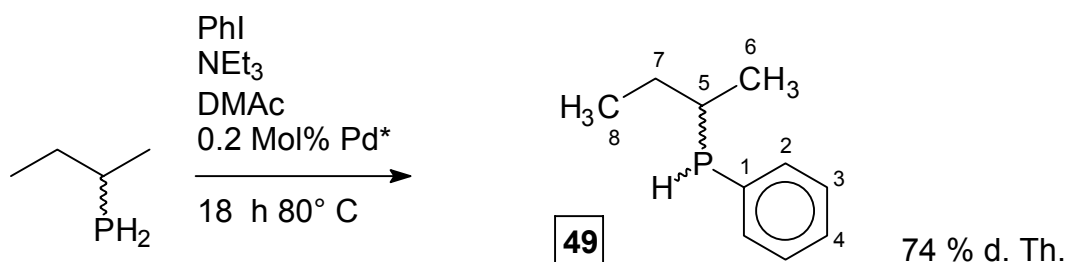
Gl. 64: Synthese und Aufreinigung von **48**

Für die Phosphane **46- 48** belegen die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$  die erwartete *para*- Stellung der Substituenten (**46**  $\delta_{\text{P}} = -3.6$  ppm, **47**  $\delta_{\text{P}} = -5.4$  ppm, **48**  $\delta_{\text{P}} = -5.5$  ppm). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **46** werden die zwei  $^{13}\text{C}$ - Signale der  $\text{CO}_2\text{Me}$ -

Gruppe nachgewiesen ( $\delta_{\text{C}}(\text{CO}_2\text{Me}) = 166.6 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{C}}(\text{CO}_2\text{Me}) = 52.1 \text{ ppm}$ ), bei den Phosphanen **47** und **48** lässt sich die reaktiv entstandene  $\text{CH}_2$ - Gruppe in Form eines Singulettsignals mit negativer Intensität im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $(135^\circ)$ DEPT- Spektrum beobachten (**47**:  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2) = 64.1 \text{ ppm}$ , **48**:  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2) = 64.2 \text{ ppm}$ ).

### 3.3.2 Arylierung von 2-Butylphosphan

Die vorab beschriebenen Arylierungsreaktionen primärer Phosphate sind nicht auf Phenylphosphan als Ausgangsverbindung beschränkt. Unter milden Bedingungen können primäre Alkylphosphate und Jodaromaten im molaren Verhältnis 1:1 selektiv zu den sekundären Phosphanen umgesetzt werden. So reagiert z.B. 2-Butylphosphan mit Jodbenzol in 74 % Ausbeute zu einem 1:1- Diastereomerenmisch des Monoarylierungsproduktes 2-Phenylphosphinobutan **49**.



Gl. 65: Darstellung von **49**, Indizierung der Kohlenstoffatome in **49**

Der bei dieser Umsetzung verwendete Katalysator ist ein cyclometallierter

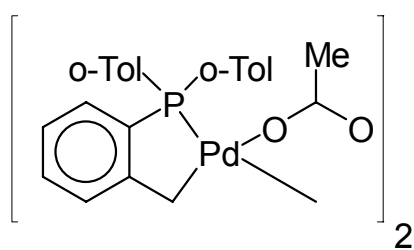


Abb. 14: Katalysator zur Darstellung von **49**

Palladium(II)-komplex (Abb. 14), der nach einer literaturbekannten Arbeitsvorschrift<sup>127</sup> aus Tris(*ortho*-tolyl)phosphan und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  hergestellt wurde. Die P- und C- chirale Verbindung **49** wird im Laufe der Reaktion als einziges, nachweisbares Produkt gebildet. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des Reaktionsgemisches können keine Signale

beobachtet werden, die auf eine zweifache Arylierung zum tertiären Phosphan hinweisen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des sekundären Phosphans belegen die mit gleicher Intensität auftretenden Signale bei  $\delta_{\text{P}} = -20.5$  bzw.  $\delta_{\text{P}} = -24.8 \text{ ppm}$  die Bildung eines 1:1 Diastereomerenmisches.

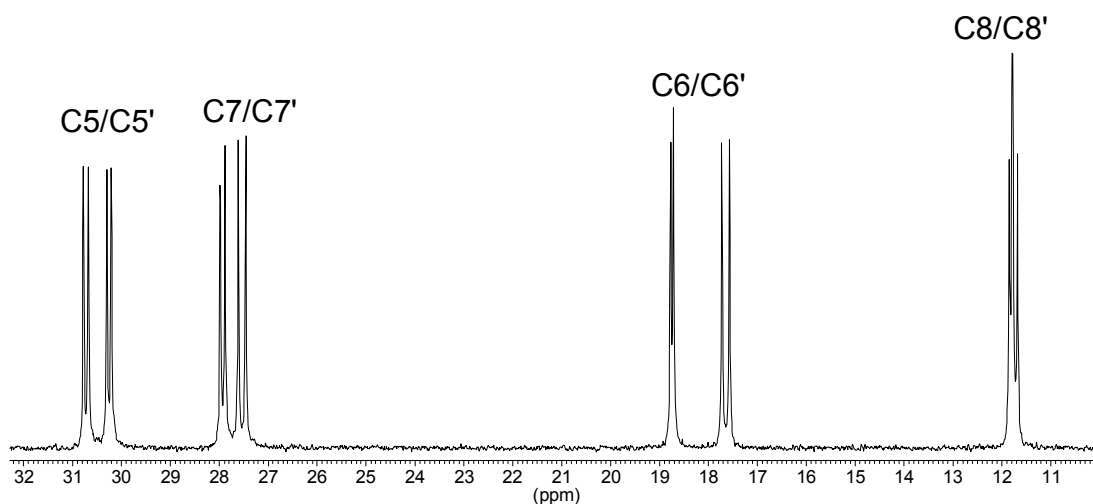


Abb. 15:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **49**, Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome

Für alle acht Kohlenstoffsignale von **49** wird ein doppelter Signalsatz im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum beobachtet. Wegen der zum Teil dicht beieinander liegenden  $^{13}\text{C}$ - Signale waren NMR- Messungen bei unterschiedlichen Feldstärken notwendig, um zwischen Kopplungsphänomenen und den chemischen Verschiebungen der für beide Diastereomere auftretenden Signale unterscheiden zu können. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{C}}$  der jeweiligen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Signale für die Diastereomeren liegen zwischen  $\Delta\delta_{\text{C}} = 0.01$  ppm (C3) und  $\Delta\delta_{\text{C}} = 1.10$  ppm (C6). (Indizierung der C- Atome siehe Gl. 65, S.76)

Beim Vergleich der Kopplungskonstanten fällt auf, daß die Werte von  $^n\text{J}_{\text{CP}}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) für die  $^{13}\text{C}$ - Signale der aromatischen C- Atome fast identisch sind. Die Kopplungskonstanten der Signalaare bei den  $^{13}\text{C}$ - Kernen der 2-Butylgruppe haben zum Teil stark unterschiedliche Werte (siehe Abb. 15). Für die Methylgruppe C6 und die Methylengruppe C7 sind diese Unterschiede ( $^2\text{J}_{\text{CP}}$ ) besonders ausgeprägt.

(C6:  $^2\text{J} = 5.9$  Hz - C6':  $^2\text{J} = 15.5$  Hz      C7:  $^2\text{J} = 9.9$  Hz - C7':  $^2\text{J} = 15.3$  Hz)

Das  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **49** ist zum Teil sehr kompliziert und konnte aufgrund von Linienkoinzidenzen nicht vollständig analysiert werden.

Die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  und die Kopplungskonstanten können für das am Phosphoratom gebundene Proton H2 und die beiden Methylgruppen H3 und H6 direkt dem Spektrum entnommen werden (Indizierung der H- Atome: Abb. 16, S.78).

Die PH- Resonanz H2 zeigt ein Achtlinienmuster, das zwei Dublett- von- Dublett- Signalen pro Diastereomer zugeordnet werden kann. Neben der für primäre und

sekundäre Phosphane charakteristisch großen  $^1J_{\text{HP}}$ - Kopplungskonstante (für beide Diastereomere:  $^1J_{\text{HP}} = 206.9$  Hz) erfährt dieses Signal eine zusätzliche Dublett- Aufspaltung durch die Kopplung mit dem Methinproton H1 (PH: Diast.1:  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, Diast.2:  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz).

Die  $^1\text{H}$ - Signale der Methyl- Gruppe H3 zeigen ebenfalls das Kopplungsmuster eines Paares von dd- Signalen. Dabei sind die H-H- Kopplungskonstanten praktisch gleich groß ( $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), während sich die Größe der H-P- Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HP}}$  signifikant unterscheidet (H3: Diast.1:  $^3J_{\text{HP}} = 14.8$  Hz, Diast.2:  $^3J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz). Die  $^1\text{H}$ - NMR- Resonanz der Methylgruppe H6 wird (näherungsweise) in Form eines Triplettsignals beobachtet.

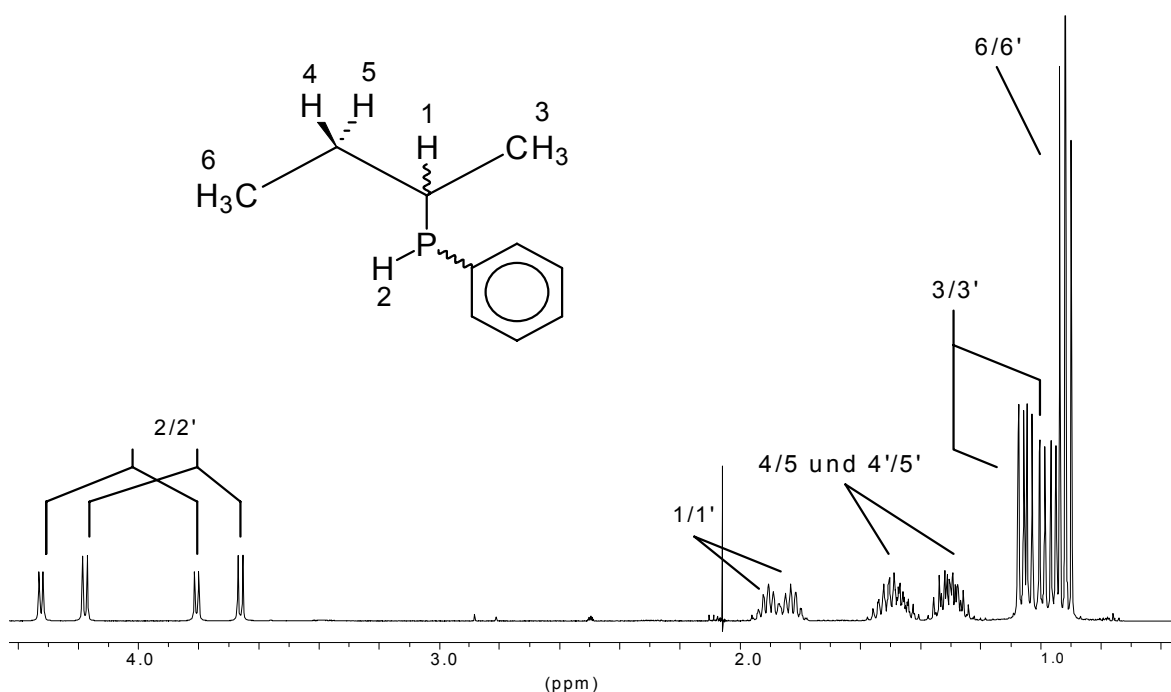


Abb. 16:  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von **49**, Hochfeldbereich

Die Multiplettsignale der  $\text{CH}(1)$ - und der  $\text{CH}_2(4/5)$ -Gruppe repräsentieren den E- bzw. CD- Teil eines  $\text{A}_3\text{B}_3\text{CDEM}_X$ - Spinsystems ( $\text{A}_3 = \text{CH}_3(3)$ ,  $\text{B}_3 = \text{CH}_3(6)$ , C,D=  $\text{CH}_2(4/5)$ , E=  $\text{CH}(1)$ , M=  $\text{PH}(2)$ , X=  $^{31}\text{P}$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum werden diese Multiplettsignale wegen des Vorliegens eines 1:1- Diastereomerengemisches ebenfalls in Form eines doppelten Signalsatzes beobachtet. Die beiden Multiplettsignale des Methinprotons H1 sind im Spektrum nicht vollständig voneinander separiert und werden aufgrund von Linienkoinzidenzen in Form verbreiteter Signalbanden erfasst. Die vollständige Analyse der komplizierten Spinsysteme (H1 und H4/H5) gelang ungeachtet der

unterstützenden Messung und Analyse von hochaufgelösten  $^{31}\text{P}$ - NMR-,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und  $^1\text{H}\{\text{CH}_3\}$ -NMR- Spektren nicht vollständig.

#### Analyse des $^1\text{H}$ -NMR- Spektrums von 2-Butylphosphan:

Das protonengekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR- Spektrum der Ausgangsverbindung 2-Butylphosphan hat die Gestalt eines Triplett von Multipletts (jeweils 30 Linien, siehe Abb. 19, S.80) . Zur Bestimmung genäherter Werte für die Kopplungskonstanten  $^n\text{J}_{\text{PH}}$  ( $n=1,2,3$ ) konnte das Kopplungsmuster nach den Regeln für 1. Ordnung- Spektren analysiert werden. Die ermittelten Kopplungskonstanten  $^n\text{J}_{\text{PH}}$  dienen der weitergehenden Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung.

Die Analyse des  $^{31}\text{P}$ - Spektrums belegt zwei verschiedene vicinale Kopplungen  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  mit den inäquivalenten Protonen der  $\text{CH}_2$ - Gruppe im sekundären Butylrest ( $^3\text{J}_{\text{PH}}= 11.3 \text{ Hz}$  und  $8.7 \text{ Hz}$ ). Für die stark vom Substitutionsmuster am Phosphor abhängige Kopplungskonstante  $^2\text{J}_{\text{PH}}$  wurde ein Wert von  $^2\text{J}_{\text{PH}}= 5.1 \text{ Hz}$  ermittelt. Diese Kopplungskonstante kann auch durch die Analyse der  $\text{PH}_2$ - Resonanz im  $^1\text{H}$ - NMR-Spektrum von 2-Bu $\text{PH}_2$  ermittelt werden. Die beiden  $\text{PH}$ - Protonen sind wegen des benachbarten Asymmetriezentrums gleichfalls diastereotop und bilden den AB-Teil eines ABMX- Spinsystems ( $\text{AB}= \text{PH}_2$ ,  $\text{M}=\text{CH}$ ,  $\text{X}=\text{}^{31}\text{P}$ ). Wegen der großen Kopplungskonstante  $^1\text{J}_{\text{PH}}=188.2 \text{ Hz}$  wird das Signal für die  $\text{PH}_2$ - Protonen in Form eines Dubletts von AB-Teilen von ABM- Spinsystemen erfasst (siehe Abb. 17).

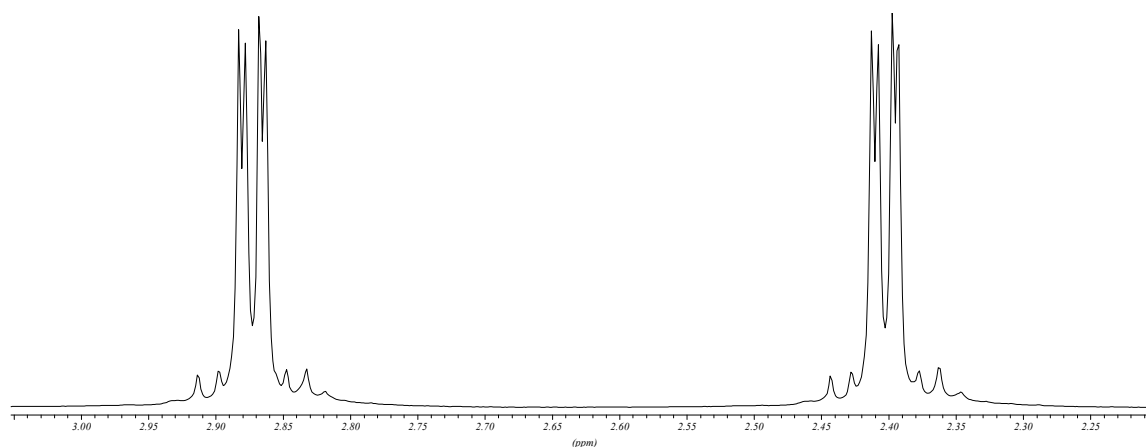


Abb. 17:  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von 2-Bu $\text{PH}_2$ :  $\text{PH}_2$ - Resonanz

Für die geminale Kopplungskonstante der beiden H- Atome ( $\text{PH}_2$ - Gruppe) wurde ein Wert von  $^2\text{J}_{\text{HH}}= -12.1 \text{ Hz}$  ermittelt. Durch die Auswertung von  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und  $^1\text{H}\{\text{CH}_3\}$ -NMR- Spektren können die noch unbekanntenen Kopplungskonstanten ( $^2\text{J}_{\text{HH}}(4/5)$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$

(4/6, 5/6, 1/4 und 1/5)) bestimmt werden (Annahme:  ${}^nJ_{HX} = 0$  für  $n \geq 4$ ,  $X=H,P$ , Einzelheiten siehe Tabellenteil).

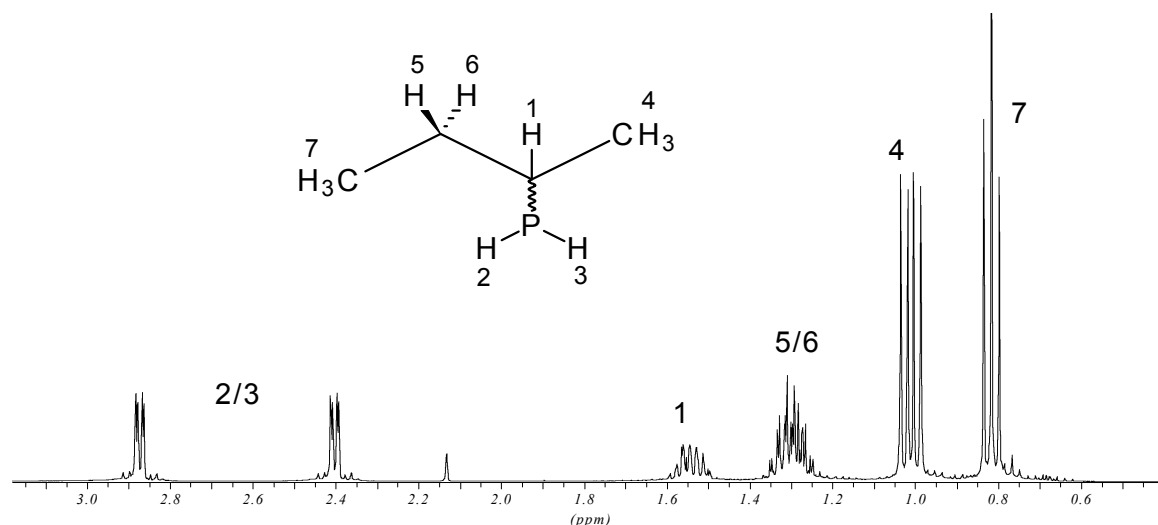


Abb. 18: <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum von 2- Butylphosphan

Mit Hilfe von rechnergestützten, iterativen Methoden zur Spektrenanalyse wurden die ermittelten Werte für die chemischen Verschiebungen  $\delta_H$  und Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{HX}$  ( $n=1,2,3$   $X= H,P$ ) verbessert. Der Vergleich zwischen dem simulierten und experimentellen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum belegt die Güte der berechneten Werte für die Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{PH}$  ( $N=1,2,3$ ).

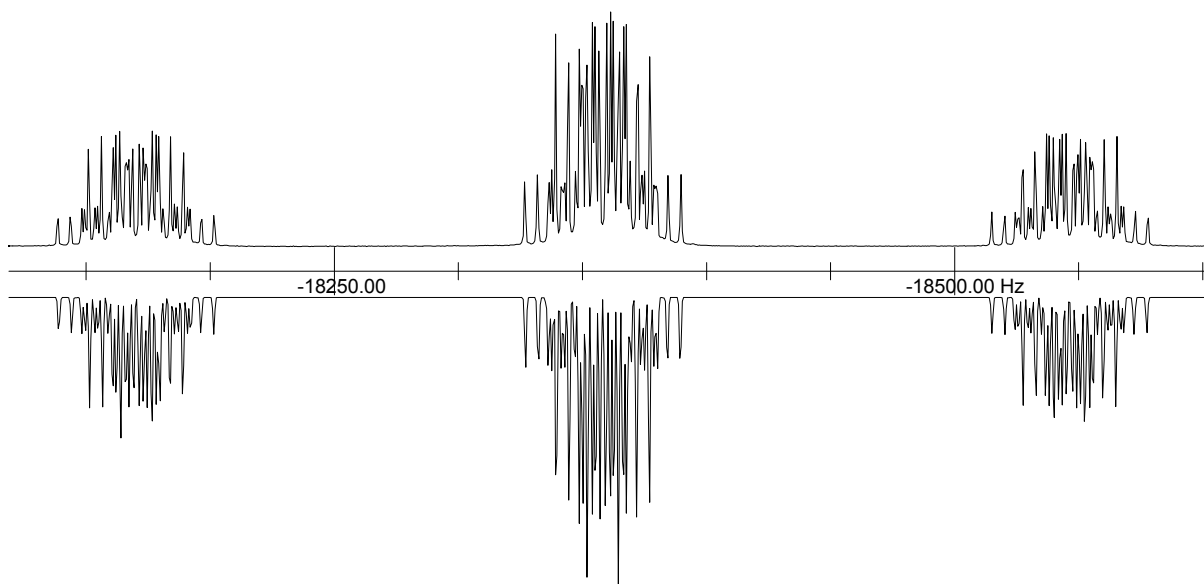


Abb. 19: experimentelles (oben) und simuliertes <sup>31</sup>P-NMR- Spektrum von 2-BuPH<sub>2</sub>

#### 4. Darstellung von "Guanidiniumphosphanen" durch Reaktion von Phenyl- bzw. Diphenylphosphan und Jodphenylguanidin- Derivaten

Das Interesse an Triphenylphosphanderivaten mit Guanidinium- Substituenten ist eng mit dem Oxoanion- Rezeptorcharakter (siehe unten) dieses kationischen Restes verknüpft.

Der schrittweise Einbau von ionischen Gruppen in Moleküle führt zu einer stetigen Erhöhung der Wasserlöslichkeit. Die bislang synthetisierten wasserlöslichen Phosphate, die auf ihre Eignung als Katalysatorliganden hin untersucht wurden, enthielten bevorzugt anionische Reste ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2^-$ )<sup>128</sup>. Wasserlösliche, kationische Phosphate mit quarternären Ammonium- bzw. Phosphoniumgruppen<sup>129</sup> sind Gegenstand aktuellen Interesses, seitdem in vergleichenden Katalyseversuchen festgestellt werden konnte, daß Komplexe kationischer Phosphanliganden vielfach höhere Aktivitäten aufweisen als die Analoga mit anionischen Resten<sup>130</sup>. Die geringere Aktivität von Komplexen mit anionischen Phosphanliganden wird mit der Konkurrenz von Substrat und anionischer Gruppe um das elektrophile Metallzentrum erklärt. Als Konsequenz resultiert eine koordinative Absättigung am Metall und damit verbunden eine Aktivitätsverminderung<sup>15</sup>.

Guanidiniumsalze besitzen im Vergleich zu Ammoniumsalzen  $\text{NR}_3\text{H}^+\text{X}^-$  den Vorteil, über einen größeren pH- Bereich in der kationischen Form vorzuliegen. Dies ist auf die verglichen mit Aminen größere Basizität von Guanidinderivaten zurückzuführen ( $\text{pK}_a(\text{NMe}_3) = 9.7$ ,  $\text{pK}_a(\text{PhN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2) = 10.77$ <sup>131</sup>,  $\text{pK}_a(\text{PhN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2) = 12.18$ <sup>132</sup>). Für diese gesteigerte Basizität wird die mit der planaren Struktur des Guanidinium- Ions verbundene Delokalisierung der positiven Ladung (Y- Aromatizität<sup>133</sup>) verantwortlich gemacht.

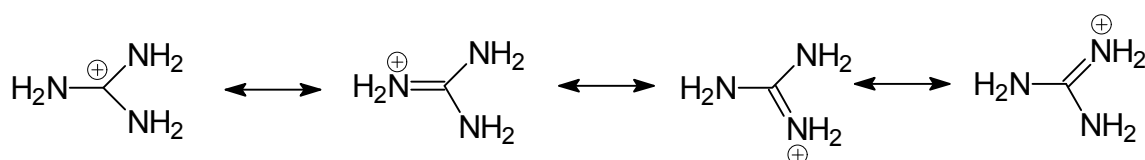


Abb. 20: Delokalisierung der Ladung im Guanidiniumkation

Der planare Aufbau des Guanidiniumkations bedingt eine weitere, gerade in Hinblick auf katalytische Anwendungen interessante Eigenschaft dieser Verbindungen. Mit der passenden Geometrie und idealen Abmessungen ausgestattet, bildet das Guani-

diniumkation über Wasserstoffbrückenbindungen stabile Kation/Anion- Komplexe mit Oxoanionen verschiedener Elemente ( $\text{RCO}_2^-$ ,  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ).

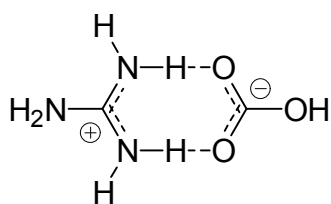
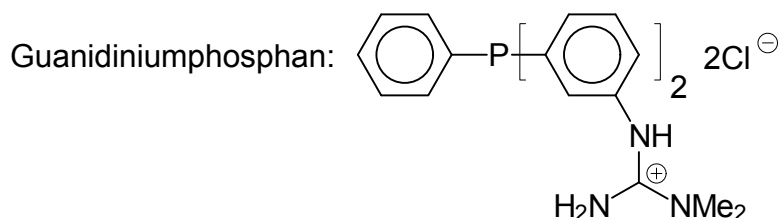
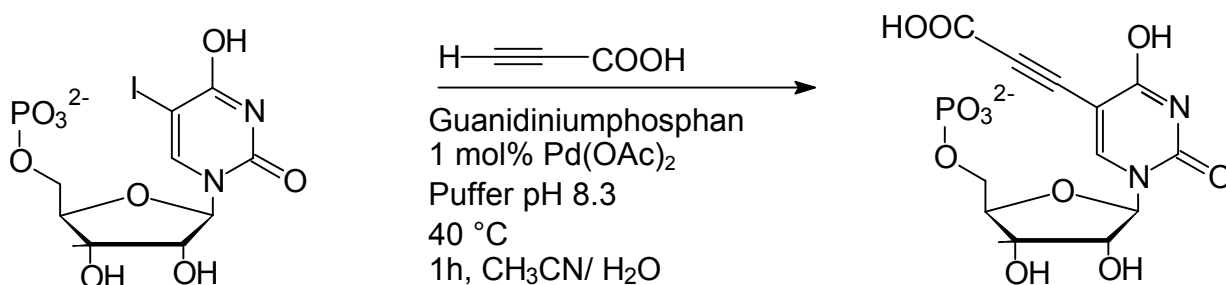


Abb. 21: Struktur von Guanidiniumhydrogencarbonat

Die Röntgenstrukturanalyse von Guanidiniumhydrogencarbonat <sup>134</sup> läßt zwei Wasserstoffbrückenbindungen (Bindungsabstand  $\text{N-H}\cdots\text{O} = 287 \text{ pm}$ ) für den planaren Kation/Anion- Komplex erkennen und belegt die Eignung von Guanidinium- Derivaten als Anionen-Rezeptor.

Als Katalysatorliganden bewirken Guanidiniumphosphate eine Präkoordination anionischer Substrate in der Peripherie des katalytisch aktiven Zentrums und führen so zu einer Beschleunigung der Reaktion. Auf diese Weise gelingt es, auch natürliche Substrate (Proteine, Nucleotide) unter milden Reaktionsbedingungen umzusetzen.

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Gemeinschaftsprojektes konnte in der Arbeitsgruppe Prof. F.P. Schmidtchen (Institut für Chemie und Biochemie an der TU München) gezeigt werden, daß Guanidiniumphosphate als hervorragende Liganden für die palladiumkatalysierte C-C- Kupplungsreaktion von 5-Joduridin-5'-monophosphat mit Propinsäure eingesetzt werden können.

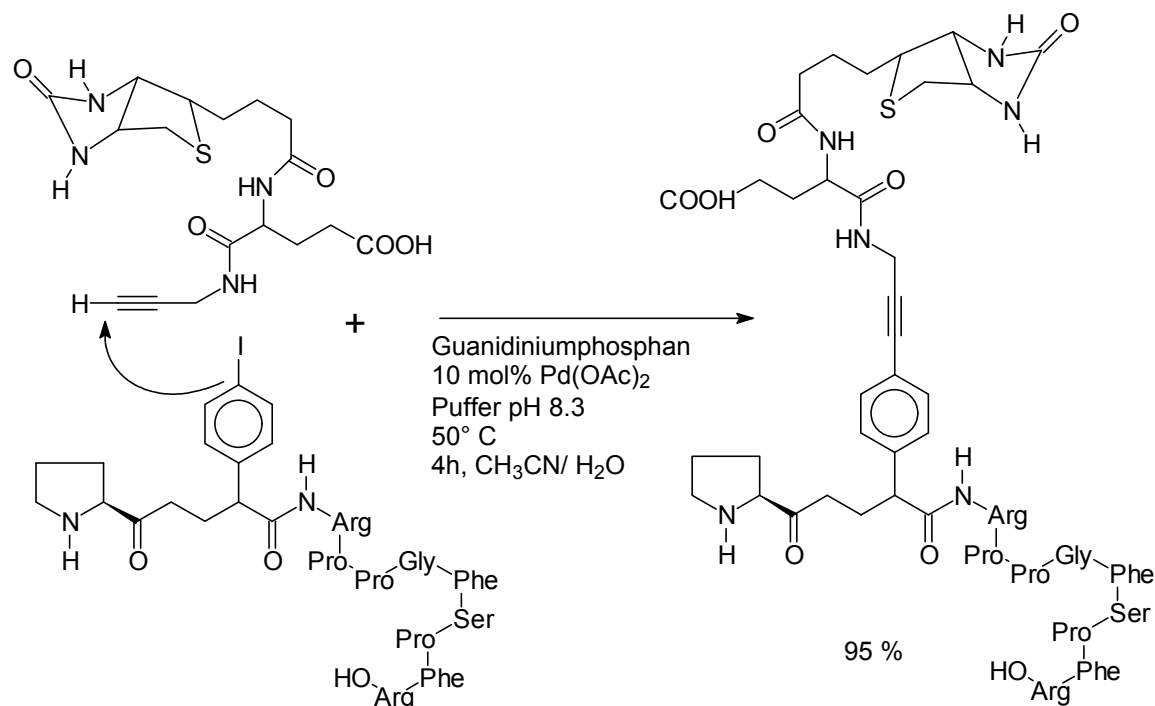


#### Gl. 66: Palladiumkatalysierte Reaktion mit 5-Ioduridin-5'-monophosphat

Ein weiteres, eindrucksvolles Beispiel für derartige Kupplungsreaktionen ist die Verknüpfung eines Biotinderivates mit einem Oligopeptidrest, die ohne Verwendung von Schutzgruppen durchgeführt wurde. Als Katalysator für diese Reaktionen diente

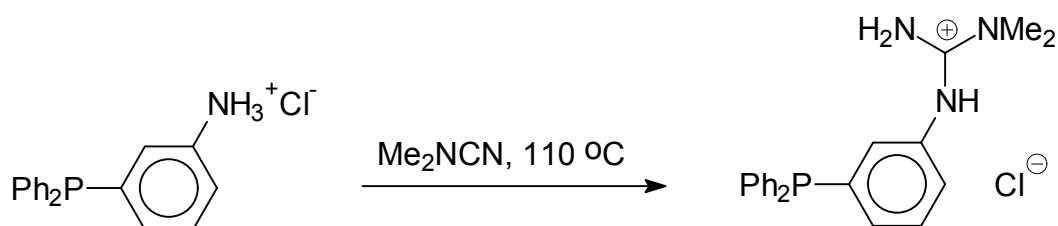


ein Triphenylphosphanderivat mit drei *meta*-ständigen Guanidiniumgruppen in Verbindung mit Pd(OAc)<sub>2</sub>.



Gl. 67: C-C- Verknüpfung eines Biotinderivates mit einem Oligopeptid

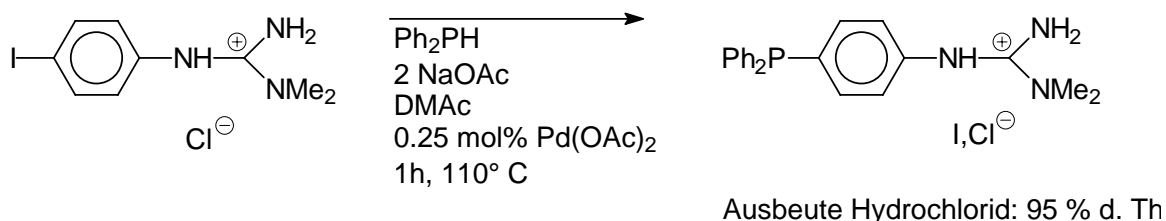
Für den Aufbau derartiger Guanidiniumphosphane wurden in früheren Arbeiten<sup>90</sup> aminosubstituierte Triphenylphosphane in Form ihrer Hydrochloride mit Dimethylcyanamid umgesetzt.



Gl. 68: Umsetzung von Anilinderivaten mit Me<sub>2</sub>CNCN

Mit Hilfe der palladiumkatalysierten P-C- Kupplung können die gewünschten Guanidiniumphosphane direkt durch Umsetzung von Jodphenyl-guanidiniumsalzen mit primären und sekundären Phosphanen hergestellt werden. Bei dieser Reaktion wird ein Gemisch aus Guanidin- Hydrochlorid bzw. Hydrojodid erhalten. Guanidiniumphosphane einheitlicher Zusammensetzung können über die freie Guanidinbase

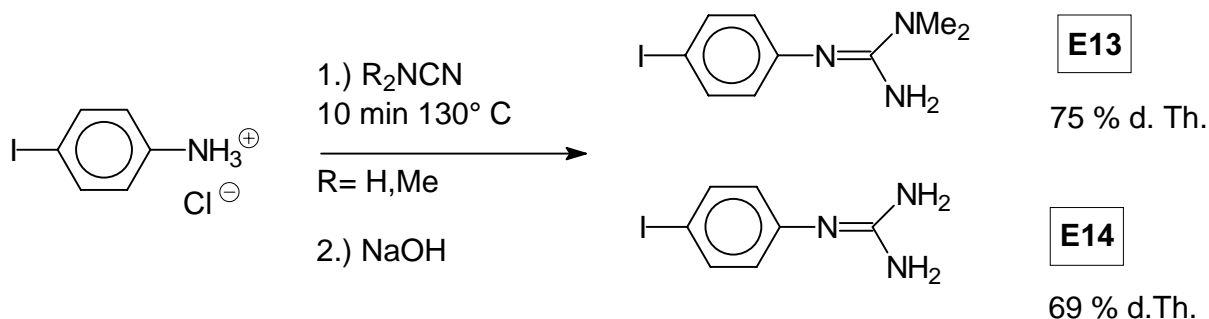
synthetisiert werden, die durch Zugabe von konzentrierter Natronlauge zum Rohprodukt der Reaktion erhalten wird.



Gl. 69: Darstellung von **50**

Durch die nachfolgende Umsetzung der Guanidinbase mit äquimolaren Mengen beliebiger Säuren werden Guanidiniumsalze definierter Zusammensetzung gewonnen.

Eine Optimierung der Katalysereaktion konnte durch den Einsatz der stark basischen Jodphenylguanidine als Edukte für die P-C- Kupplungsreaktion erreicht werden. Diese, gleichzeitig als Edukte und Hilfsbasen dienenden Jodaromaten können in guten Ausbeuten durch Zusammenschmelzen der Jodanilliniumsalze mit  $\text{Me}_2\text{NCN}$  bzw.  $\text{H}_2\text{NCN}$  und anschließender Aufarbeitung unter stark basischen Bedingungen synthetisiert werden.



Gl. 70: Darstellung von **E13** und **E14**

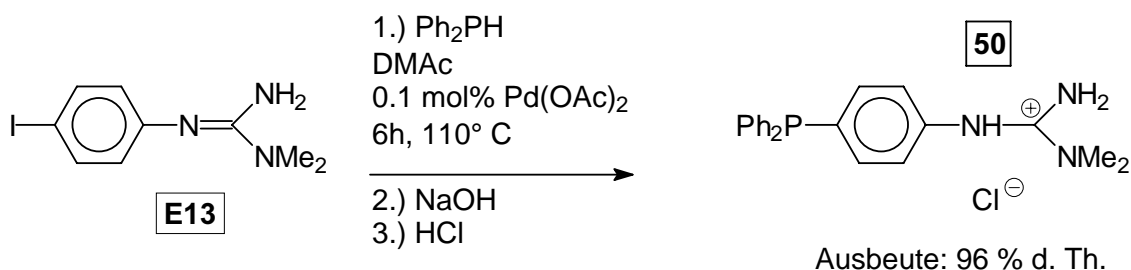
Die Edukte **E13** und **E14** zeigen im Tieffeldbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums eine Resonanz für das Guanidin- Kohlenstoffatom (**E13**:  $\delta_{\text{C}} = 153.9$  ppm ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), **E14**:  $\delta_{\text{C}} = 152.7$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )). Bei der Verwendung von  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel für die Aufnahme des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrums von **E14** wurde ein intensives  $\text{CHCl}_3$ -Singulettsignal neben einem schwachen  $\text{CDCl}_3$ -1:1:1- Triplettsignal beobachtet. Dieses H-D- Austauschphänomen belegt den stark basischen Charakter von **E14**. **E14** liegt ausschließlich in der in Abb. 22 mit **A** bezeichneten tautomeren Form vor. Dies wird durch die Aufnahme eines  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -DEPT- Spektrums bewiesen, in dem

lediglich ein Signal mit einer typischen  $\text{NH}_2$ - Resonanzlage (s.u.) ( $\delta_{\text{N}} = -307.3$  ppm, (DMSO- $\text{D}_6$ )) nachgewiesen werden kann.



Abb. 22: Tautomere Formen von **E14**

Die Umsetzung von **E13** mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  führt in einer glatt verlaufenden Reaktion zum schwerlöslichen Guanidin- Hydrojodid. Dieses kann über die freie Guanidinbase in das Hydrochlorid **50** überführt werden (96 % Gesamtausbeute) <sup>135</sup>.



Gl. 71: Darstellung von **50**

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **50** ist neben dem Auftreten der typischen Tieffeldresonanz für das kationische Guanidinium- Kohlenstoffatom ( $\delta_{\text{C}} = 155.5$  ppm) das intensive Signal für die beiden Methylgruppen der  $\text{NMe}_2$ - Gruppe strukturbelegend. Zur weitergehenden Charakterisierung des Phosphans wurden  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektren aufgenommen.

Das Stickstoff- Isotop  $^{15}\text{N}$  ( $I = 1/2$ ) gehört mit einer natürlichen Häufigkeit von 0.37 % zu den für die NMR- Spektroskopie schwer zugänglichen Elementisotopen. Gleichzeitig bedingt der kleine Wert des gyromagnetischen Verhältnisses ( $-2.7126 \cdot 10^{-7} \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) eine um den Faktor 15 geringere Empfindlichkeit im NMR- Experiment als das Standardmessungen zugängliche  $^{13}\text{C}$ - Kohlenstoffisotop. Der negative Betrag des gyromagnetischen Verhältnisses kann weiterhin zu Problemen für die Beobachtbarkeit von  $^{15}\text{N}$ - Signalen bei Messungen führen, die dem NOE- Effekt unterliegen (z.B. Protonen- Breitbandentkopplung). Durch Anwendung der DEPT- und INEPT- Pulssequenztechnik kann eine enorme Steigerung der Meßempfindlichkeit erreicht werden, da diese Methoden einen Polarisationstransfer von den Protonen auf die  $^{15}\text{N}$ - Kerne bewirken.

Die  $^{15}\text{N}$ -Resonanzen der  $\text{NH}$ - und  $\text{NH}_2$ -Gruppe von **50** konnten über ein DEPT-Experiment (Annahme  $^1J_{\text{NH}} \sim 90 \text{ Hz}$ ) nachgewiesen werden, das  $^{15}\text{N}$ -Signal der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe war mit Hilfe eines INEPT-Experimentes (Annahme:  $^2J_{\text{NH}} \sim 2.3 \text{ Hz}$ ) nachzuweisen. Als Referenz für die  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -Messungen diente Formamid ( $\delta_{\text{N}}(\text{HCONH}_2) = -267.6 \text{ ppm}^{136}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Als Lösungsmittel/ Lock bewährte sich die Mischung  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD} \sim 10:1$ . Austauschphänomene zwischen stickstoffgebundenem Wasserstoff und Deuterium konnten durch Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches unterdrückt werden. Die ermittelten Werte für die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{N}}$  der drei Stickstoffatome in **50** zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Phenylguanidiniumchlorid<sup>137</sup> (Abb. 23).

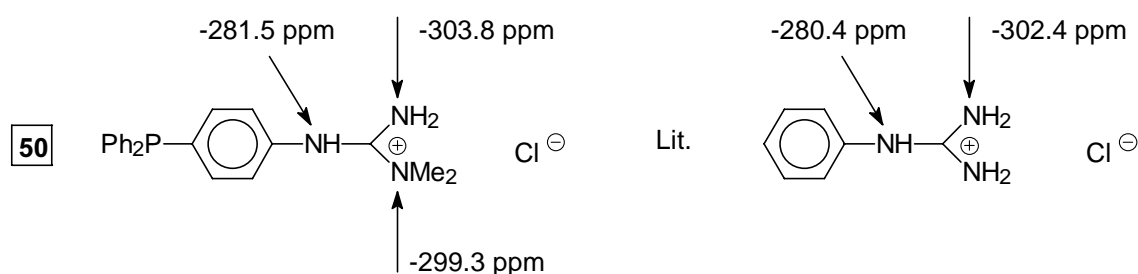


Abb. 23:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten von **50** und Literaturdaten<sup>137</sup> im Vergleich

Bei der notwendigen Meßdauer von ca. 5 Tagen erfolgte im 10 mm NMR-Meßröhrchen die Abscheidung von Einkristallen aus der übersättigten Lösung, die sich als geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erwiesen.

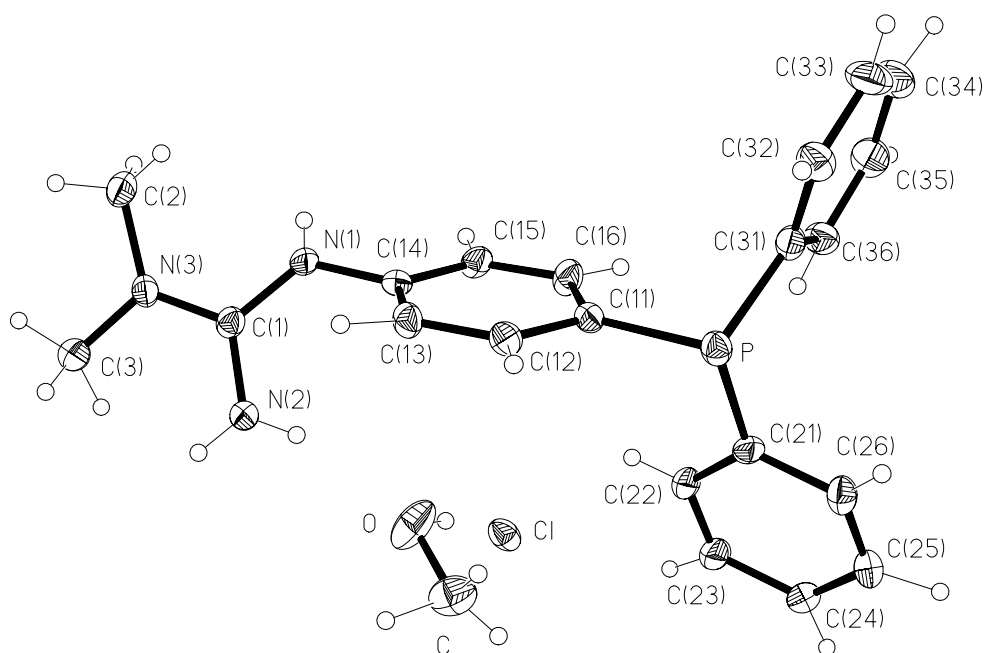
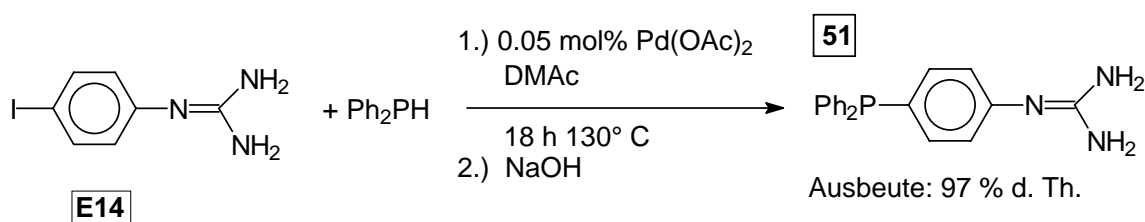


Abb. 24: Röntgenstruktur von **50**

Die ermittelten Strukturdaten für das  $\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4$ - Gerüst unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Daten des  $\text{Ph}_3\text{P}$  <sup>46</sup>. Der Guanidinium- Substituent ist um  $52.0^\circ$  [Torsionswinkel C(13)C(14)N(1)C(1)] aus der Phenylringebene (C(11) - C(16)) herausgedreht. Die Stickstoffatome N(1), N(2), N(3) und das Kohlenstoffatom C(1) der Guanidiniumgruppe liegen alle in einer Ebene. Die ermittelten C-N-Bindungslängen liegen zwischen den Werten für C-N- Einfachbindungen (147 pm) und C=N- Doppelbindungen (124 pm <sup>138</sup>) in einem Bereich, der für substituierte Guanidiniumkationen typisch ist <sup>139</sup> (C(1)-N(1) 133.7(6) pm, C(1)-N(2) 132.9(7) pm, C(1)-N(3) 132.6(7) pm). Wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen den H-Atomen N(1)H, N(2)H<sub>2</sub> und den beiden Methylgruppen des NMe<sub>2</sub>- Substituenten ist die Ebene der Atome C(2)N(3)C(3) gegenüber der Ebene der Guanidiniumgruppe N(1)C(1)N(2)N(3) um  $-16.8(7)^\circ$  verdreht. (Einzelheiten siehe Tabelle 8, S.98)

Interessant ist die dreidimensionale Assoziation der Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen. Das Chloridion ist über Wasserstoffbrücken mit den beiden Stickstoffatomen N(1) und N(2) verbunden. Dadurch entsteht eine kettenförmige Anordnung parallel zur a- Achse der orthorhombischen Elementarzelle. Jeweils zwei dieser Ketten sind über Wasserstoffbrückenbindungen (NH $\cdots$ OH $\cdots$ Cl) mit dem im Kristall eingebauten Methanol zu einer Bandstruktur verbunden.

Durch die Reaktion der monosubstituierten Guanidinbase **E14** mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  konnte das Guanidinphosphan **51** in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden.



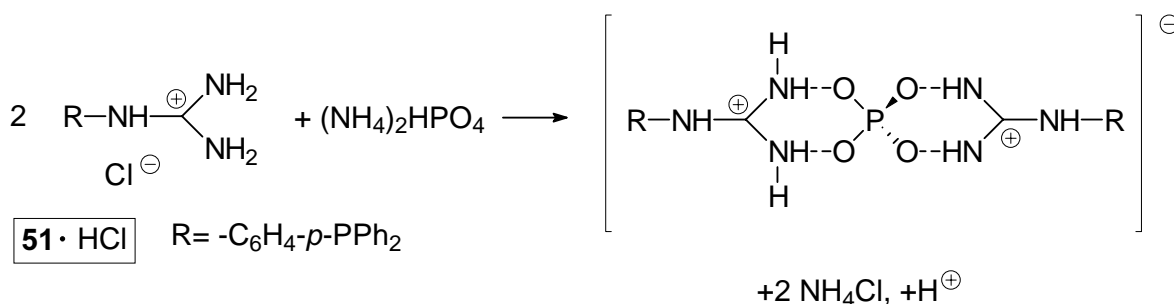
Gl. 72: Darstellung von **51**

Das Guanidin- Phosphan **51** wird in Form eines glasartig erstarrten Feststoffs erhalten. **51** konnte nicht durch eine Elementaranalyse charakterisiert werden, da sich Lösungsmittelreste auch durch längeres Erhitzen im Hochvakuum nicht abtrennen ließen.

Die Charakterisierung des Phosphans **51** mit Hilfe der NMR- Spektroskopie belegt die in Gl. 72 angegebene Struktur der Verbindung. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum wird ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -6.2$  ppm beobachtet, das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum der Verbindung

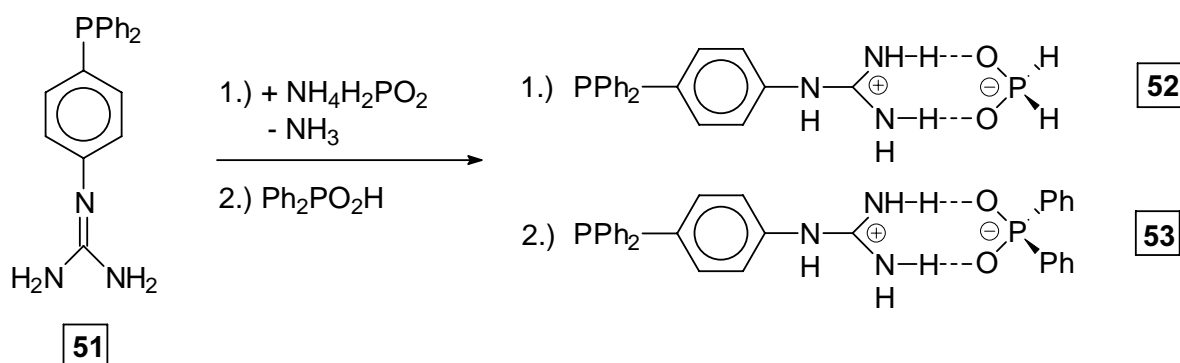
zeigt neun Signale. Die Resonanz für das C-Atom der Guanidiniumgruppe wird in Form eines Singulettsignals im Tieffeldbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums beobachtet ( $\delta_{\text{C}} = 152.8$  ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **51** läßt sich das breite Signal der  $\text{NH}_2$ -Gruppe nachweisen ( $\delta_{\text{H}} = 5.5$  ppm).

Im Gegensatz zu **50** bilden monosubstituierte Guanidiniumphosphane wie **51**·HCl beim Versetzen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung keine schwerlöslichen Hexafluorophosphate. Durch Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung zu einer wäßrig/ methanolischen Lösung von **51**·HCl wird hingegen ein schwerlöslicher Niederschlag gebildet. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des isolierten Niederschlags werden zwei Signale beobachtet ( $\delta_{\text{P}} = +3.6$  ppm und  $-6.1$  ppm) deren Signalintensität im Verhältnis 1:2 stehen. Dieses beobachtete Signalverhältnis der  $^{31}\text{P}$ -Signale kann durch die Bildung eines Guanidiniumsalzes der Zusammensetzung  $[(\mathbf{51})_2\text{PO}_4]\text{H}$  erklärt werden.



Gl. 73: Bildung schwerlöslicher Guanidiniumphosphate

Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes wurde die Bildung von kristallisierbaren Guanidiniumsalzen mit Oxoanionen einbasiger Phosphorsäuren untersucht. Die Reaktion der starken Base **51** mit Ammoniumhypophosphit  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$  erfolgt unter Verdrängung von  $\text{NH}_3$  und liefert das in einer 1:1-Zusammensetzung vorliegende Guanidinium-hypophosphit **52**.



Gl. 74: Bildung der Salze **52** und **53**

Die Neutralisation von **51** mit Diphenylphosphinsäure führt zur Bildung des Diphenylphosphinat- Salzes **53**. Beide Salze können durch Umkristallisieren aus Methanol analysenrein gewonnen werden können. Die Zusammensetzung von **52** wird durch die Beobachtung von zwei Signalen im  $^{31}\text{P}$ - NMR- Spektrum belegt ( $\delta_{\text{P}} = 8.3$  ppm, t,  $^1J_{\text{PH}} = 503.2$  Hz und  $\delta_{\text{P}} = -1.0$  ppm, s). Die Resonanz des Hypophosphitanions wird im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum in Form eines Dublettsignals ( $\delta_{\text{H}} = 7.14$  ppm) beobachtet.

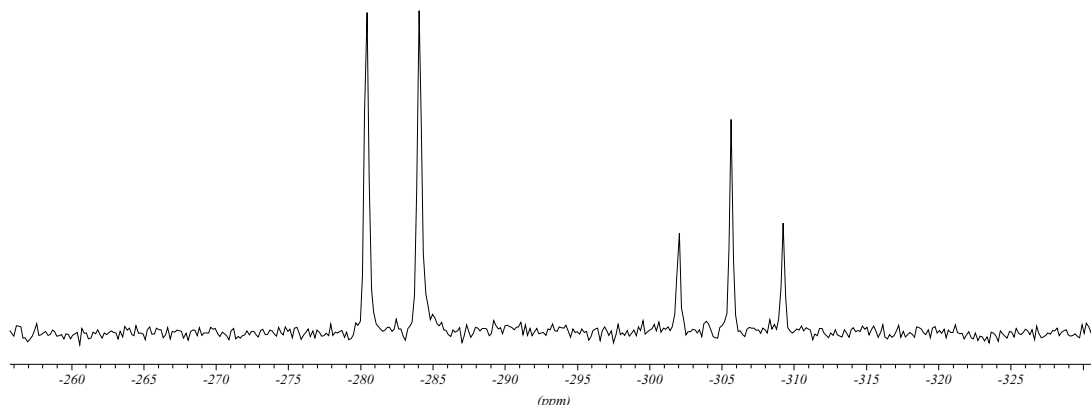


Abb. 25:  $^{15}\text{N}$ - NMR- Spektrum von **52** (Meßzeit: 31 h, Lsgm.:  $\text{CDCl}_3/\text{EtOH}$  10:1)

Mit Hilfe eines  $^{15}\text{N}$ -DEPT- Experiments (Gl. 74) werden die Resonanzen der beiden chemisch inäquivalenten Stickstoffatome von **52** in Form eines Dublett- und eines Triplettsignales erfaßt.

( $\delta(\text{NH}) = -282.2$  ppm, d,  $^1J_{\text{NH}} = 92.5$  Hz,  $\delta(\text{NH}_2) = -305.7$  ppm, t,  $^1J_{\text{NH}} = 91.8$  Hz).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum zeigt **52** acht Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome des Triphenylphosphangerüsts sowie die Resonanz für das kationische Guanidinium- Kohlenstoffatom ( $\delta_{\text{P}} = 157.8$  ppm). Im Falle des Diphenylphosphinats **53** ist die Zuordnung der aromatischen  $^{13}\text{C}$ - Signale dadurch erschwert, daß neben den zu erwartenden acht Signalen für das Triphenylphosphangerüst vier weitere  $^{13}\text{C}$ - Dublettsignale für das Anion  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  auftreten. Diese vier  $^{13}\text{C}$ - Signale können durch Vergleichsmessung mit einer  $(\text{NH}_4)\text{Ph}_2\text{PO}_2$ - Lösung eindeutig bestimmt werden. Die in Gl. 74 skizzierte Struktur von **52** und **53** (als Kation/ Anion- Komplexe unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ionen) ließ sich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht belegen. Die Phosphane **52** und **53** kristallisieren in Form von dünnen, miteinander verwachsenen Blättchen, die sich als ungeeignet für die Röntgenstrukturanalyse erwiesen.

In Anlehnung an ein literaturbekanntes Zweiphasen- Austauschexperiment<sup>140</sup> konnte die Bildung eines solchen Kation/ Anion- Komplexes jedoch nahegelegt werden. Dem Experiment liegt die Annahme zugrunde, daß durch die bevorzugte Adduktbildung zwischen Guanidiniumkation und Oxoanion schwach assoziierte Anionen wie  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{PF}_6^-$  vollständig verdrängt werden und die Phase wechseln.

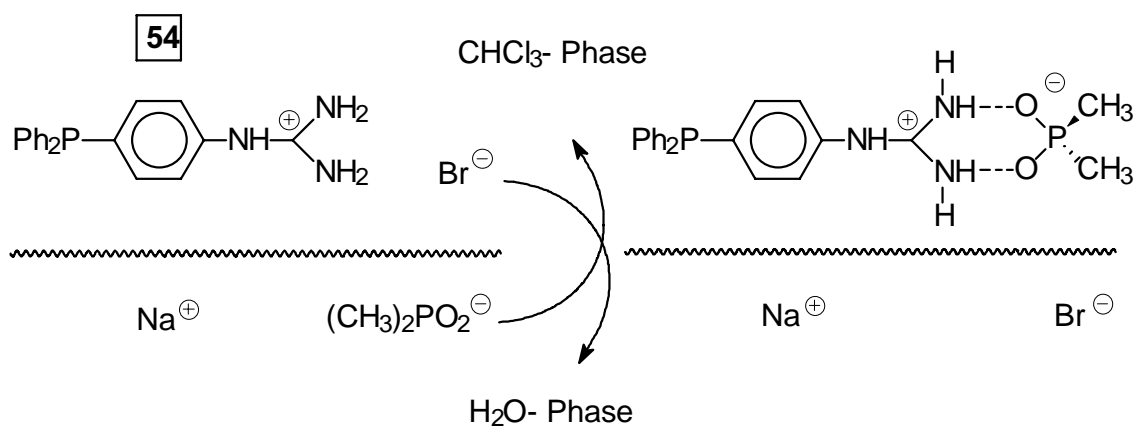


Abb. 26: Schematische Darstellung des Austauschexperimentes

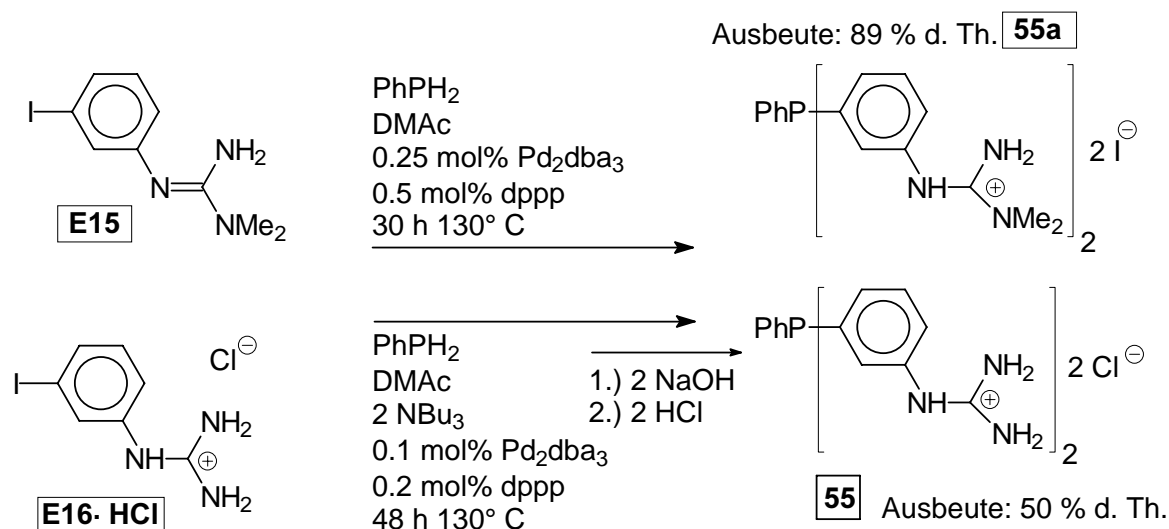
Wird die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von **54** mit einer wäßrigen Lösung von Natrium-dimethylphosphinat ( $\text{NaMe}_2\text{PO}_2$ ) überschichtet und gerührt, so findet ein nachweisbarer Austausch der Anionen zwischen den beiden Phasen statt, da die Bildung des über Wasserstoffbrücken stabilisierten Komplexes stark bevorzugt ist (Abb. 26).

Die beiden Phasen wurden separat untersucht: Die Anwesenheit von Bromidanionen in der angesäuerten wäßrigen Phase kann mit Hilfe von  $\text{AgNO}_3$ - bzw.  $\text{Cl}_2$ - Lösung/  $\text{CHCl}_3$  leicht nachgewiesen werden.

Die  $\text{CHCl}_3$ - Phase wird im Hochvakuum eingeeigt und der Rückstand getrocknet. Nach dem Lösen dieses Rückstandes in  $\text{CDCl}_3$  ist im  $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum das Dublettsignal des  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2^-$ - Anions ( $\delta_{\text{H}} = 1.19 \text{ ppm}$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 13.4 \text{ Hz}$ ) zu beobachten. Durch einen Vergleich der Flächeninhalte des Methyl- und Aromatensignals im  $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum kann auf einen fast vollständigen Austausch der Anionen zwischen der wäßrigen und der Chloroformphase geschlossen werden. Eine von den Autoren<sup>140</sup> beschriebene, für die Bildung der Assoziat diagnostische Tieffeldverschiebung der  $\text{NH}$ - Resonanz des Guanidiniumrestes um  $\Delta\delta_{\text{H}} = 1.4 \text{ ppm}$  konnte nicht beobachtet werden.



Die zuvor beschriebenen Triphenylphosphanderivate mit nur einer Guanidiniumgruppe zeigen eine viel zu geringe Wasserlöslichkeit um als Liganden für die Zweiphasenkatalyse in Frage zu kommen. Die zweifache palladiumkatalysierte Arylierung von Phenylphosphan mit geeigneten Guanidinderivaten ermöglicht einen Zugang zu  $\text{Ph}_3\text{P}$ - Derivaten von annähernd unbegrenzter Wasserlöslichkeit.



#### Gl. 75: Darstellung der Phosphane **55** und **55a**

Bei den für die zweifache Arylierung von  $\text{PhPH}_2$  erforderlichen langen Reaktionszeiten (ca. 2d) konnte in einem Probeversuch die teilweise Zersetzung der freien Guanidinbase **E16** festgestellt werden. Deshalb müssen zur Darstellung von Phosphanen des Typs **55** die, unter den Reaktionsbedingungen stabilen Guanidiniumsalze z.B. **E16**·HCl eingesetzt werden. Dies macht den Zusatz einer Hilfsbase wie  $\text{Bu}_3\text{N}$  erforderlich. Ein Problem bei der Isolierung des Produktes **55** besteht in der vollständigen Abtrennung der anfallenden Ammoniumsalze. Erst durch mehrfache, mit großen Ausbeuteverlusten einhergehende Umfällungen aus EtOH/ Aceton kann **55** weitestgehend von den Tributylammoniumsalzen befreit werden.

Bei der Darstellung des N-methylierten Guanidiniumphosphans **55a**, einer von A. Heßler bereits auf anderem Wege<sup>90</sup> synthetisierten Verbindung kann hingegen die freie Guanidinbase **E15** eingesetzt werden, die dann als Hilfsbase und Elektrophil fungiert. Das bei der Reaktion primär entstandene, schlecht wasserlösliche Hydrojodid **55a** kann durch alkalische Aufarbeitung und nachfolgendes Umsetzen mit HCl bzw. HBr in die ausgezeichnet wasserlöslichen Guanidiniumchloride bzw. -bromide überführt werden.

Im  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **55** können die beiden Signale der inäquivalenten Stickstoffatome mit dem erwarteten Intensitätsverhalten beobachtet werden. Für die **NH**- Resonanz kann eine Dublettfeinstruktur des  $^{15}\text{N}$ - Signals nachgewiesen werden, die als  $^4\text{J}$ - Kopplung zwischen dem  $^{15}\text{N}$ - und dem  $^{31}\text{P}$ - Kern interpretiert werden kann ( $^4\text{J}_{\text{NP}} = 2.1 \text{ Hz}$ ).

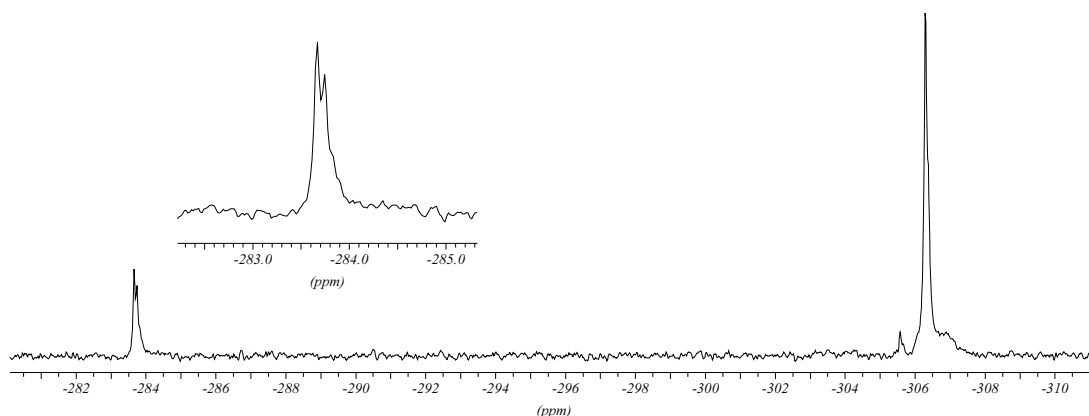


Abb. 27:  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von **56**, Meßzeit: 1.4 h, Lsgm.:  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} \sim 5:1$

Die zweifach substituierten Phosphane vom Typ **55** bilden keine schwerlöslichen Salze mit Hypophosphit oder Diphenyl- bzw. Dimethylphosphinat, die bei der monosubstituierten Spezies **50** mit Erfolg zur Aufreinigung verwendet werden konnten. Das Guanidiniumphosphan **55** fällt nach dem Umfällen aus EtOH/ Aceton als cremefarbener Feststoff an, der stark hygroskopisch ist.

## 5 Ausgewählte Daten der Verbindungen

### 5.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 3: Kristallstrukturanalyse von <b>1</b>		
Summenformel $C_{20}H_{22}NO_4P$	Molekulargewicht $371.36 \text{ g mol}^{-1}$	Ber. Dichte $1.266 \text{ g cm}^{-3}$
Zellkonstanten:	$a = 9.687(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
Volumen $3898(2) \text{ \AA}^3$	$b = 10.629(3) \text{ \AA}$ $c = 37.856(7) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Temperatur $T = 293(2) \text{ K}$	Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Absorptionskoeffizient $\mu = 0.165 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße $0.26 \times 0.4 \times 0.72 \text{ mm}$	gemessene Reflexe $0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 45$	Zahl der Parameter 236
Kristallsystem orthorhombisch	Zahl d. gem. Reflexe 3463	Restelektronendichte $0.223 / -0.212 \text{ e \AA}^{-3}$
Raumgruppe Pbca	unabhängige Reflexe 3463	R- Wert 0.0446
Z- Wert 8	beobachtete Reflexe 3456	$R_w$ - Wert 0.0705

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **1**:

Bindungslängen in Å		Bindungswinkel in °	
P-C(11)	1.849(4)	C(11)-P-C(21)	101.6(2)
P-C(21)	1.839(4)	C(21)-P-C(31)	100.6(2)
P-C(31)	1.848(4)	C(11)-P-C(31)	104.4(2)
C(11)-C(12)	1.400(5)	P-C(11)-C(12)	121.0(3)
C(12)-C(13)	1.375(5)	C(11)-C(12)-C(121)	121.5(4)
C(13)-C(14)	1.383(5)	C(13)-C(12)-C(121)	117.7(4)
C(14)-C(15)	1.381(5)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(4)
C(15)-C(16)	1.376(5)	C(12)-C(121)-N(121)	109.2(3)
C(11)-C(16)	1.405(5)	C(12)-C(121)-C(122)	111.6(3)
C(12)-C(121)	1.512(5)	C(122)-C(121)-N(121)	108.8(3)
C(121)-N(121)	1.504(4)	C(121)-C(122)-O(121)	117.2(4)
C(121)-C(122)	1.545(5)	C(121)-C(122)-O(122)	115.1(4)
C(122)-O(121)	1.249(4)	O(121)-C(122)-O(122)	127.7(5)
C(122)-O(122)	1.247(4)		
C(21)-C(22)	1.401(5)		
C(22)-C(23)	1.370(6)		
C(23)-C(24)	1.359(7)		

Tabelle 5: Kristallstrukturanalyse von <b>24</b>		
Summenformel $C_{17}H_{20}K_2NO_{10}PS_2$	Molekulargewicht $571.63 \text{ g mol}^{-1}$	Ber. Dichte $1.577 \text{ g cm}^{-3}$
Zellkonstanten: Volumen $4814 \text{ \AA}^3$	$a = 12.315(3)$ $b = 29.076(4)$ $c = 13.444(3)$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Temperatur $T = 293(2) \text{ K}$	Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Absorptionskoeffizient $\mu = 0.686 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße $0.58 \times 0.46 \times 0.22 \text{ mm}$	gemessene Reflexe $-14 \leq h \leq 0, -34 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 16$	Zahl der Parameter 307
Kristallsystem orthorhombisch	Zahl d. gem. Reflexe 4172	Restelektronendichte $-0.375 / 0.395 \text{ e \AA}^{-3}$
Raumgruppe Pmna	unabhängige Reflexe 4172	R- Wert 0.1888
Z- Wert 8	beobachtete Reflexe 4167	$R_w$ - Wert 0.1264

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **24**:

Bindungslängen in Å		Bindungswinkel in °	
P-C(11)	1.822(7)	C(11)-P-C(21)	103.7(3)
P-C(21)	1.828(7)	C(21)-P-C(31)	100.6(3)
P-C(31)	1.856(8)	C(11)-P-C(31)	100.2(3)
C(21)-C(22)	1.349(4)	P-C(31)-N	111.7(6)
C(22)-C(23)	1.386(9)	C(31)-N-C(33)	118.2(7)
C(23)-C(24)	1.363(9)	N-C(33)-C(34)	132.1(9)
C(31)-C(32)	1.382(10)	C(33)-C(34)-C(35)	119.1(9)
C(32)-C(35)	1.381(12)	C(34)-C(35)-C(32)	118.8(9)
C(35)-C(34)	1.375(12)	C(35)-C(32)-C(31)	119.1(8)
C(34)-C(33)	1.367(13)	C(32)-C(31)-N	121.6(8)
N-C(31)	1.351(9)	C(16)-C(11)-C(12)	117.7(7)
N-C(33)	1.330(10)	C(11)-C(12)-C(13)	121.9(7)
C(24)-S(2)	1.774(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119.5(7)
S(2)-O(21)	1.469(6)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(7)
S(2)-O(22)	1.436(6)	C(13)-C(14)-S(1)	122.4(6)
S(2)-O(23)	1.426(6)	C(14)-S(1)-O(12)	104.5(3)
		O(11)-S(1)-O(12)	112.7(3)

Tabelle 7: Kristallstrukturanalyse von <b>50</b>		
Summenformel $C_{22}H_{27}ClN_3OP$	Molekulargewicht $415.91 \text{ g mol}^{-1}$	Ber. Dichte $1.238 \text{ g cm}^{-3}$
Zellkonstanten:	$a = 8.103(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
Volumen $2231.3(5) \text{ \AA}^3$	$b = 15.041(2) \text{ \AA}$ $c = 18.308(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Temperatur $T = 193(3) \text{ K}$	Wellenlänge $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$	Absorptionskoeffizient $\mu = 0.26 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}$	gemessene Reflexe $0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 11$	Zahl der Parameter 361
Kristallsystem orthorhombisch	Zahl d. gem. Reflexe 3807	Restelektronendichte $-0.39 / 0.34 \text{ e \AA}^{-3}$
Raumgruppe $P2_12_12_1$	unabhängige Reflexe 3251	R- Wert 0.06
Z- Wert 4	beobachtete Reflexe 3807	$R_w$ - Wert 0.152

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **50**:

Bindungslängen in Å		Bindungswinkel in °	
P-C(11)	1.817(4)	C(11)-P-C(21)	102.0(2)
P-C(21)	1.848(5)	C(21)-P-C(31)	103.1(2)
P-C(31)	1.836(5)	C(11)-P-C(31)	102.7(2)
C(11)-C(12)	1.408(7)	C(12)-C(11)-C(16)	117.0(4)
C(12)-C(13)	1.396(7)	C(11)-C(12)-C(13)	120.9(4)
C(13)-C(14)	1.366(7)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(4)
C(14)-N(1)	1.432(7)	C(13)-C(14)-C(15)	120.3(5)
N(1)-C(1)	1.337(6)	C(13)-C(14)-N(1)	120.9(4)
N(2)-C(1)	1.329(7)	C(14)-N(1)-C(1)	124.3(4)
N(3)-C(1)	1.326(7)	N(1)-C(1)-N(2)	120.3(5)
N(3)-C(2)	1.465(8)	N(2)-C(1)-N(3)	120.0(5)
N(83)-C(3)	1.456(7)	N(1)-C(1)-N(3)	119.6(4)
		C(1)-N(3)-C(2)	121.2(4)
		C(1)-N(3)-C(3)	121.1(5)
		C(2)-N(3)-C(3)	117.7(5)

## 5.2 Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen

Die Aufnahme der NMR- Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

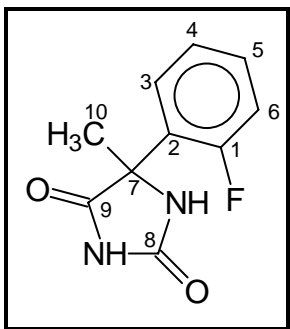
- Jeol FX 90Q (89.9 MHz) →  $^{31}\text{P}$ - NMR,
- Bruker AC 250 (250.1 MHz) →  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR,
- Bruker ARX 400 (400.1 MHz) →  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR, 2D- NMR



### 5.2.1. Ausgewählte spektroskopische Daten von wichtigen, synthetisierten Eduktverbindungen

#### E3: 5-Methyl-5-(2'-fluorphenyl)-

##### hydantoin



$C_{10}H_9FN_2O_2$

Molmasse: 208.19  $g\ mol^{-1}$

$^{19}F$ - NMR (DMSO- $D_6$ ): -113.1 ppm

$^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ ):

NH 10.9 ppm, s, breit

NH 8.32 ppm, s

Aromaten- H 7.2- 7.6 ppm, m

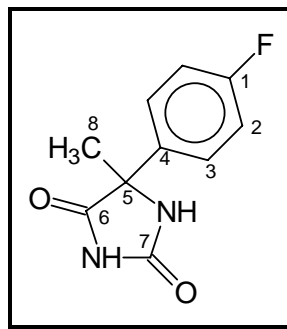
$CH_3$  1.74 ppm, s

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- $D_6$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CF}$ [Hz]
C1	160.6	$^1J = 248.0$
C2	126.5	$^2J = 11.6$
C3	130.8	$^3J = 8.9$
C4	124.5	$^4J = 3.3$
C5	128.6	$^3J = 3.3$
C6	116.2	$^2J = 21.9$
C7	61.4	
C8	156.5	
C9	177.3	
C10	23.2	

#### E4: 5-Methyl-5-(4'-fluorphenyl)-

##### hydantoin



$C_{10}H_9FN_2O_2$

Molmasse: 208.19  $g\ mol^{-1}$

$^{19}F$ - NMR (DMSO- $D_6$ ): -110.3 ppm

$^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ ):

NH 8.7 ppm, s

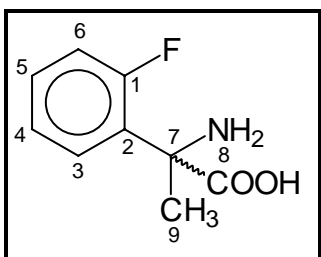
NH 3.9 ppm, s, sehr breit

Aromaten- H 7.2- 7.6 ppm, m

$CH_3$  1.74 ppm, s

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- $D_6$ ):

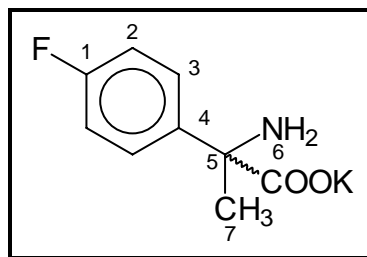
	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CF}$ [Hz]
C1	162.2	$^1J = 244.7$
C2	115.6	$^2J = 21.5$
C3	127.9	$^3J = 8.4$
C4	136.4	$^4J = 3.1$
C5	64.1	
C6	177.4	$^6J = 0.7$
C7	156.8	
C8	25.4	

**E5:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)glycin**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub>Molmasse: 183.18 g mol<sup>-1</sup><sup>19</sup>F- NMR(CD<sub>3</sub>OD/ D<sub>2</sub>O): -111.2 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD/ D<sub>2</sub>O):

Aromaten- H 7.0- 7.7 ppm, m

CH<sub>3</sub> 1.71 ppm, s<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD/ D<sub>2</sub>O):

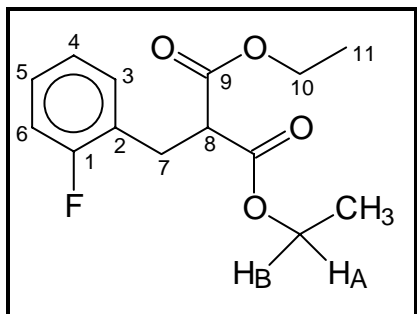
	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CF}$ [Hz]
C1	164.9	<sup>1</sup> J= 244.5
C2	138.9	<sup>2</sup> J= 12.9
C3	131.0	<sup>3</sup> J= 5.0
C4	127.4	<sup>4</sup> J= 3.2
C5	131.9	<sup>3</sup> J= 8.8
C6	118.9	<sup>2</sup> J= 22.8
C7	63.0	
C8	185.2	
C9	28.9	

**E6:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(4-fluorophenyl)glycin**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>FKNO<sub>2</sub>Molmasse: 221.27 g mol<sup>-1</sup><sup>19</sup>F- NMR (D<sub>2</sub>O): -114.2 ppm<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):

Aromaten- H 6.7- 7.4 ppm, m

CH<sub>3</sub> 1.45 ppm, s<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CF}$ [Hz]
C1	163,7	<sup>1</sup> J= 242.0
C2	117.3	<sup>2</sup> J= 21.3
C3	129.4	<sup>3</sup> J= 8.2
C4	144.3	
C5	≈63, breit	
C6	169.1	
C7	28.6	

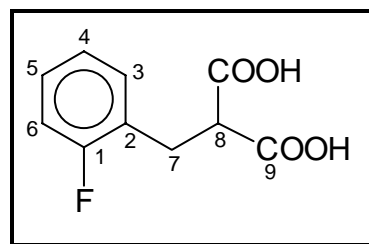
**Spektroskopische Daten zu den Vorstufen bei der Synthese von E8****2-Fluorphenylalanin**1.) 2-Fluorbenzyl-malonsäurediethylester:**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**ABM<sub>3</sub>- Spinsyst. (AB= CH<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>= CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>: δ<sub>A</sub>= 3.96 ppm, δ<sub>B</sub>= 3.93 ppm<sup>3</sup>J<sub>AM</sub>= 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BM</sub>= 7.2 Hz,<sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= -16.9 HzCH<sub>3</sub>: δ<sub>M</sub>= 0.99 ppmC(7)H<sub>2</sub>: 3.07 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.9 Hz

C(8)H: 3.57 ppm, t

Aromaten-H: 6.7- 7.1 ppm, m

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CF</sub> [Hz]
C1	160.8	<sup>1</sup> J= 245.5
C2	122.2	<sup>2</sup> J= 15.4
C3	130.8	<sup>3</sup> J= 4.5
C4	123.5	<sup>4</sup> J= 3.6
C5	128.1	<sup>3</sup> J=8.2
C6	114.7	<sup>2</sup> J= 21.9
C7	27.8	<sup>3</sup> J= 2.5
C8	51.4	<sup>4</sup> J= 1.5
C9	167.9	
C10	60.7	
C11	13.3	

2.) 2-Fluorbenzylmalonsäure:**<sup>19</sup>F- NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):** -114.5 ppm**<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):**CH<sub>2</sub>: 3.24 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.8 HzCH: 3.75 ppm, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.8 Hz

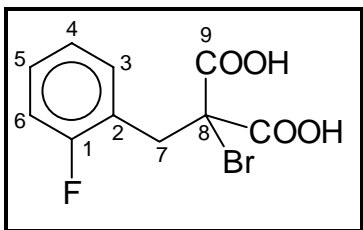
Aromaten-H: 6.8- 7.5 ppm, m

COOH: 9.5 ppm, s, sehr breit

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):**

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CF</sub> [Hz]
C1	162.7	<sup>1</sup> J= 244.2
C2	126.6	<sup>2</sup> J= 15.3
C3	132.8	<sup>3</sup> J= 4.6
C4	125.6	<sup>4</sup> J= 3.5
C5	130.1	<sup>3</sup> J= 8.2
C6	116.5	<sup>2</sup> J= 22.0
C7	29.5	
C8	52.9	
C9	170.8	

3.) 2-Brom-2(2'-fluorbenzyl)-malon-  
säure



$^{19}\text{F}$ - NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ): -111.3 ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ):

$\text{CH}_2$ : 3.70 ppm, s

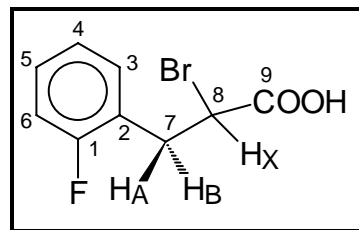
Aromaten-H: 6.9- 7.4 ppm, m

$\text{COOH}$ : 8.15 ppm, s

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CF}}$ [Hz]
C1	162.9	$^1\text{J} = 245.5$
C2	123.8	$^2\text{J} = 14.9$
C3	133.6	$^3\text{J} = 3.8$
C4	125.3	$^4\text{J} = 3.7$
C5	130.9	$^3\text{J} = 8.3$
C6	116.6	$^2\text{J} = 22.8$
C7	37.4	
C8	64.3	
C9	168.6	

4.) 2-Brom-3-(2'-fluorphenyl)propion-  
säure



$^{19}\text{F}$ - NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ): -114.0 ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ):

ABX- Spinsystem (AB=  $\text{CH}_2$ , X= CH)

$\text{CH}_2$ :  $\delta_{\text{A}} = 3.51$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = 3.34$  ppm

$\text{J}_{\text{AB}} = -14.40$  Hz,  $\text{J}_{\text{BX}} = \text{J}_{\text{AX}} = 7.69$  Hz

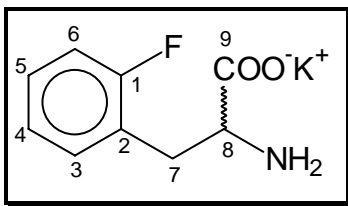
CH:  $\delta_{\text{X}} = 4.61$  ppm

N= 15.4 Hz

Aromaten-H: 7.0- 7.6 ppm,m

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- $\text{D}_6$ ):

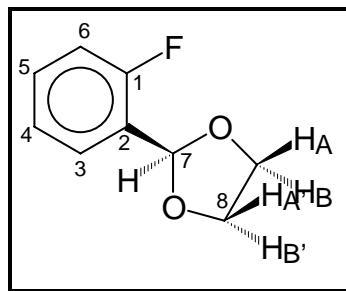
	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CF}}$ [Hz]
C1	162.5	$^1\text{J} = 245.0$
C2	125.4	$^2\text{J} = 15.2$
C3	133.0	$^3\text{J} = 4.4$
C4	125.6	$^4\text{J} = 3.5$
C5	130.6	$^3\text{J} = 8.2$
C6	116.5	$^2\text{J} = 21.9$
C7	35.4	$^3\text{J} = 2.2$
C8	45.7	$^4\text{J} = 1.8$
C9	171.1	

**E8: 2-Fluor-phenylalanin**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>FKNO<sub>2</sub>Molmasse: 221.27 g mol<sup>-1</sup><sup>19</sup>F- NMR (D<sub>2</sub>O): -118.6 ppm<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):ABX- Spinsystem (AB= CH<sub>2</sub>, X= CH)CH<sub>2</sub>: δ<sub>A</sub>= 2.95 ppm, δ<sub>B</sub>= 3.14 ppmJ<sub>AX</sub>= 7.70 Hz, J<sub>AB</sub>= -13.62 HzJ<sub>BX</sub>= 5.28 HzCH: δ<sub>X</sub>= 3.63 ppm,

Aromaten- H: 7.3 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CF</sub> [Hz]
C1	161.5	<sup>1</sup> J= 242.0
C2	125.1	<sup>2</sup> J= 21.3
C3	129.1	<sup>3</sup> J= 8.2
C4	124.7	<sup>4</sup> J= 3.1
C5	132.1	<sup>3</sup> J= 4.1
C6	115.6	<sup>2</sup> J= 22.4
C7	34.3	
C8	56.8	
C9	181.5	

**E9: 2-(o-Fluorphenyl)- 1,3-dioxolan**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>FO<sub>2</sub>Molmasse: 168.17 g mol<sup>-1</sup><sup>19</sup>F- NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>F</sub>= -120.0 ppm<sup>3</sup>J<sub>FH</sub>= 10.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub>= 7.2 Hz,<sup>4</sup>J<sub>FH</sub>= 5.3 Hz<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

AA'BB'- Spinsystem (s.o.)

CH<sub>2</sub>: δ<sub>AA'</sub>= 4.14 ppm, δ<sub>BB'</sub>= 4.03 ppm<sup>2</sup>J<sub>AB</sub>= -7.67 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub>= 5.40 Hz,<sup>3</sup>J<sub>AA'</sub>= 6.98 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BB'</sub>= 6.89 Hz

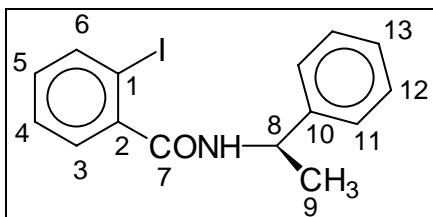
CH: 6.08 ppm, s

Aromaten- H: 7.0 - 7.6 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CF</sub> [Hz]
C1	160.7	<sup>1</sup> J= 248.9
C2	125.0	<sup>2</sup> J= 12.2
C3	127.4	<sup>3</sup> J= 3.8
C4	123.5	<sup>4</sup> J= 3.5
C5	130.4	<sup>3</sup> J= 8.2
C6	115.1	<sup>2</sup> J= 22.1
C7	98.3	<sup>3</sup> J= 3.8
C8	64.8	

**E10: (R)-2-Jodbenzoesäure-(1-phenylethyl)amid**



$C_{15}H_{14}INO$

Molmasse:  $351.19 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\text{CH}_3$ : 1.61 ppm, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$

$\text{CH}$ : 5.29 ppm, dq,

$\text{NH}$ : 6.21 ppm, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$

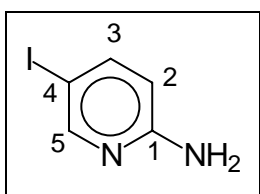
Aromaten-H: 6.9 - 7.9 ppm, m

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

	$\delta$ [ppm]
C1	92.4
C2	142.1
C3*	128.3
C4*	127.5
C5	131.0
C6	139.7
C7	168.4
C8	49.4
C9	21.4
C10	142.5
C11	126.4
C12	128.6
C13*	128.1

\* Zuordnung unsicher

**E11: 2-Amino-5-jodpyridin**



$C_5H_5IN_2$  Molmasse:  $220.01 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ):

$\text{NH}_2$ : 3.68 ppm, s, breit

Aromaten-H:

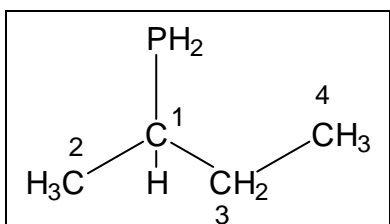
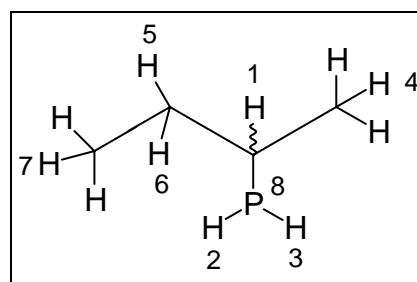
C(2)-H: 6.38 ppm, d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$

C(3)-H: 7.56 ppm, dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$ ,  
 $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$

C(5)-H: 8.05 ppm, d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{DMSO-D}_6$ ):

	$\delta$ [ppm]
C1	158.7
C2	111.0
C3	144.4
C4	75.7
C5	152.9

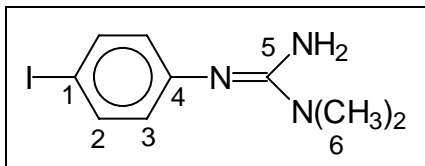
**E12: RS-2-Butylphosphan**C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>PMolmasse: 90.11 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -113.4 ppm<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):Meßfrequenz <sup>1</sup>H= 400.13 MHz, Analyse unter Vernachlässigung von <sup>n</sup>J mit n ≥ 4

	Nr.(i)	N	δ [Hz]	J(1, i)	J(2, i)	J(3, i)	J(4, i)	J(5, i)	J(6, i)	J(7, i)
<sup>1</sup> H	1	1	618.10							
<sup>1</sup> H	2	1	1058.95	6.25						
<sup>1</sup> H	3	1	1051.90	6.03	-12.11					
<sup>1</sup> H	4	3	405.19	6.67	0.0	0.0				
<sup>1</sup> H	5	1	516.24	7.26	0.0	0.0	0.0			
<sup>1</sup> H	6	1	524.85	7.69	0.0	0.0	0.0	-13.09		
<sup>1</sup> H	7	3	327.11	0.0	0.0	0.0	0.0	7.38	7.38	
<sup>31</sup> P	8	1	-18358.20	5.13	188.04	188.04	12.46	11.26	8.65	0.0

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	24.9	<sup>1</sup> J= 6.1
C2	23.4	<sup>2</sup> J= 8.1
C3	32.8	<sup>2</sup> J= 9.2
C4	13.3	<sup>3</sup> J= 7.1

**E13: N,N-Dimethyl-N'-(4-iodphenyl)guanidin**



$C_9H_{12}IN_3$

Molmasse: 289.12  $g\text{mol}^{-1}$

Schmp.: 101 °C

$^1\text{H-NMR}$ : ( $CD_3CN$ )

$CH_3$ : 2.88 ppm, s

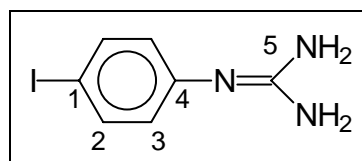
$NH_2$ : 4.30 ppm, s, sehr breit

Aromaten-H: 6.5 - 7.5 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: ( $CD_3CN$ )

$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]
C1	83.3
C2	138.9
C3	118.2
C4	152.7
C5	153.9
C6	37.8

**E14: 4-Jodphenylguanidin**



$C_7H_8IN_3$

Molmasse: 261.07  $g\text{mol}^{-1}$

Schmp.: 155 °C

$^1\text{H-NMR}$ : ( $DMSO-D_6$ )

$NH_2$ : 5.11 ppm, s, breit

Aromaten-H: 6.6 - 7.4 ppm, m

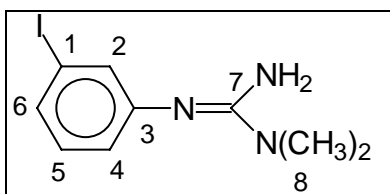
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: ( $DMSO-D_6$ )

$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]
C1	83.0
C2	137.4
C3	125.9
C4	150.6
C5	153.1

$^{15}N\{^1H\}$ -NMR: ( $DMSO-D_6$ )

-307.3 ppm, s

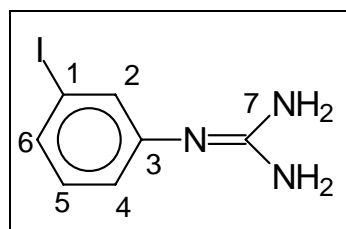


**E15: N,N-Dimethyl-N'-3-(jod-phenyl)guanidin**C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>IN<sub>3</sub>Molmasse: 289.12 g mol<sup>-1</sup><sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>: 2.88 ppm, sNH<sub>2</sub>: 4.14 ppm, s, breit

Aromaten-H: 6.7 - 7.2 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]	δ [ppm]
C1	94.7
C2	130.1
C3	152.2
C4	122.7
C5	132.2
C6	130.5
C7	152.5
C8	37.3

**E16: 3-Jodphenylguanidin**C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>IN<sub>3</sub>Molmasse: 261.07 g mol<sup>-1</sup>

Schmp.: 125 °C

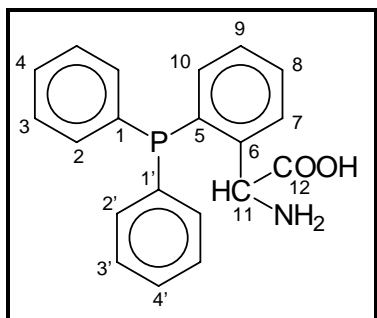
<sup>1</sup>H-NMR: (CD<sub>3</sub>CN)NH<sub>2</sub>: 4.98 ppm, s

Aromaten-H: 6.7 - 7.3 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (CD<sub>3</sub>CN)

δ [ppm]	δ [ppm]
C1	95.8
C2	131.0
C3	153.9
C4	124.3
C5	133.6
C6	132.1
C7	154.8

## 5.2.2. Ausgewählte spektroskopische Daten der synthetisierten Phosphane

**1: 2-(Diphenylphosphino)-phenylglycin**

$C_{20}H_{18}NO_2P$  Molmasse: 335.34  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: -9.6 ppm ( $CD_3OD$ )

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

-CH( $NH_2$ )COOH 5.72 ppm, d,  $^4J_{HP} = 8.4$  Hz

Aromaten-H: H(7): 7.59 ppm, ddd,  $^4J_{HP} = 4.5$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz  
 H(8): 7.41 ppm, td,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz  
 H(9): 7.25 ppm, td,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz  
 H(10): 7.07 ppm, ddd,  $^4J_{HP} = 3.8$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz  
 H(1), H(2), H(3), H(4): 7.29- 7.36 ppm, m

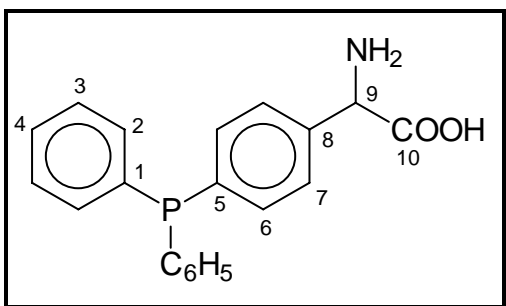
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	137.8 ppm	$^1J = 9.7$	C1'	137.4 ppm	$^1J = 8.9$	0.425
C2	134.9 ppm	$^2J = 19.2$	C2'	134.6 ppm	$^2J = 18.8$	0.302
C3	129.7 ppm	$^3J = 6.8$	C3'	129.6 ppm	$^3J = 6.7$	0.162
C4	130.0 ppm		C4'	129.8 ppm		0.268
C5	138.4 ppm	$^1J = 13.7$				
C6	142.4 ppm	$^2J = 27.2$				
C7	128.6 ppm	$^3J = 4.7$				
C8	131.2 ppm					
C9	130.1 ppm					
C10	136.1 ppm	$^2J = 1.3$				
C11	57.6 ppm	$^3J = 27.7$				
C12	179.8					

$^{13}C$ - NMR:

$^1J_{CH} = 143.3$  Hz,  $^3J_{CH} = 3.8$  Hz

$^2J_{CH} = 5.7$  Hz

**2:  $\alpha$ -(4-Diphenylphosphinophenyl)glycin**

$C_{20}H_{18}NO_2P$

Molmasse: 335.34  $g\text{mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ): -1.3 ppm

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

- $CH(NH_2)COOH$  4.36 ppm, s

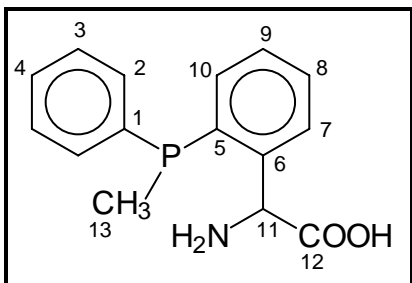
Aromaten-H 7.1- 7.6 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	138.8	$^1J = 10.9$
C2	134.8	$^2J = 19.6$
C3	129.8	$^3J = 6.9$
C4	130.1	
C5	137.1	$^1J = 10.5$
C6	135.0	$^2J = 20.0$
C7	128.6	$^3J = 7.2$
C8	145.8	
C9	62.1	
C10	179.6	

**3:  $\alpha$ -(2-Methylphenylphosphino-phenyl)glycin**

2 Diastereomere



$C_{15}H_{16}NO_2P$

Molmasse: 273.27  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

$\delta = -38.6$  ppm,  $\delta' = -39.5$  ppm

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

-CH(NH<sub>2</sub>)COOH:

$\delta = 5.37$  ppm, d  $^4J_{HP} = 8.1$  Hz

$\delta' = 5.42$  ppm, d  $^4J_{HP} = 9.2$  Hz

CH<sub>3</sub>:

$\delta = 1.64$  ppm, d,  $^2J_{HP} = 4.1$  Hz

$\delta' = 1.68$  ppm, d,  $^2J_{HP} = 3.6$  Hz

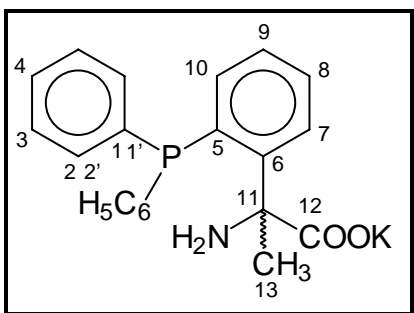
\* Zuordnung unsicher

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ): Diast. 1

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	143.0	$^1J = 11.2$
C2	132.8	$^2J = 17.3$
C3	129.5	$^3J = 6.1$
C4	128.8	
C5	140.7	$^1J = 13.2$
C6	150.8	$^2J = 26.4$
C7*	128.6	
C8*	130.7	
C9*	128.3	$^3J = 6.1$
C10	133.9	$^2J = 2.1$
C11	59.8	$^3J = 22.4$
C12	180.2	
C13	13.2	$^1J = 14.2$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ): Diast. 2

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1'	142.9	$^1J = 11.2$
C2'	133.2	$^2J = 18.3$
C3'	129.7	$^3J = 5.1$
C4'	129.3	
C5'	140.6	$^3J = 13.2$
C6'	150.6	$^3J = 26.4$
C7' *	128.5	
C8' *	130.5	
C9' *	127.8	$^3J = 5.1$
C10'	133.2	$^2J = 2.0$
C11'	59.2	$^3J = 25.4$
C12'	179.9	
C13'	13.1	$^1J = 13.2$

**4:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(2-diphenylphosphinophenyl)glycin**
 $C_{21}H_{19}KNO_2P$ 

 Molmasse: 387.45  $g\text{mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $D_2O$ ): -13.7 ppm

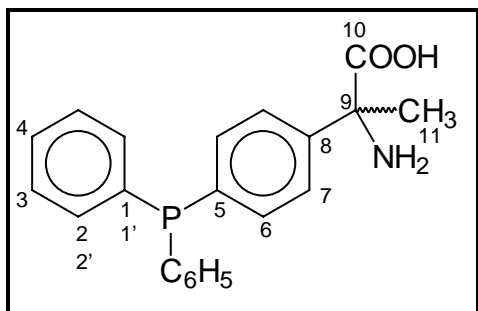
 $^1\text{H}$ -NMR ( $D_2O$ ):

 $\text{CH}_3$  1.45 ppm, s

Aromaten- H 6.3- 7.4 ppm, m

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

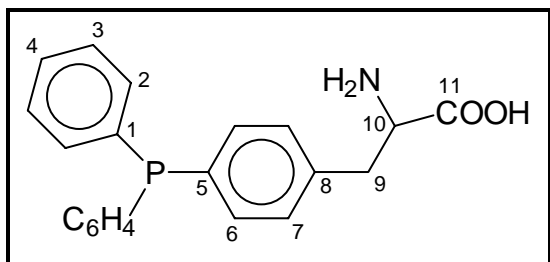
	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	139.8	$^1J= 10.6$	C1'	139.8	$^1J= 10.1$	0.032
C2	135.3	$^2J= 18.8$	C2'	135.3	$^2J= 18.4$	0.070
C3	130.7	$^3J= 6.1$				
C4	130.6					
C5	136.5	$^1J= 16.6$				
C6	154.2	$^2J= 25.8$				
C7*	129.2					
C8*	132.0					
C9	128.7	$^3J= 7.2$				
C10	139.5					
C11	65.3	$^3J= 7.0$				
C12	186.0	$^4J= 1.4$				
C13	30.5	$^4J= 4.4$				

**5:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(4-diphenylphosphinophenyl)glycin**C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>PMolmasse: 349.36 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): -1.7 ppm<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):CH<sub>3</sub>: 1.71 ppm, s

Aromaten- H: 7.1- 7.6 ppm, m

NH<sub>2</sub>: 8.2 ppm, breit<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):

	$\delta$ [ppm]	$^n J_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^n J_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	136.7	<sup>1</sup> J= 11.4	C1'	136.7	<sup>1</sup> J= 11.3	0.027
C2	133.2	<sup>2</sup> J= 19.5	C2'	133.2	<sup>2</sup> J= 19.4	0.027
C3	128.8	<sup>3</sup> J= 6.9				
C4	129.0					
C5	135.2	<sup>1</sup> J= 11.1				
C6	132.9	<sup>2</sup> J= 19.9				
C7	126.2	<sup>3</sup> J= 7.1				
C8	142.3					
C9	61.9					
C10	170.4					
C11	23.4					

**6: (4-Diphenylphosphino)-phenylalanin**

$C_{21}H_{19}NO_2P$

Molmasse:  $348.36 \text{ gmol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ,  $NH_3$ ):  $-5.4 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ,  $NH_3$ ):

$CH_2$ : AB- Teil eines ABX- Spinsystems

(AB=  $CH_2$ , X=  $CH(NH_2)COOH$ )

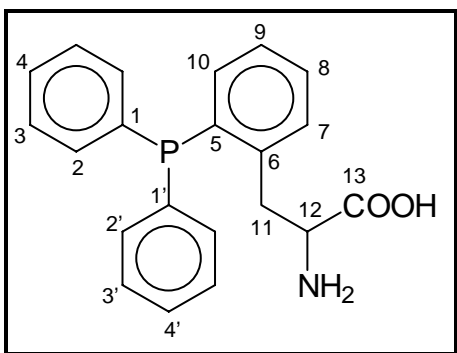
$\delta_A$ : 3.41 ppm,  $\delta_B$ : 3.31 ppm,  $J_{AB}$ = 13.8 Hz

CH:  $\delta_X$ : 3.86 ppm,  $J_{AX}$ = 4.6 Hz,  $J_{BX}$ = 7.9 Hz

Aromaten-H: 7.2 - 7.8 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ,  $NH_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	138.2	$^1J= 9.1$
C2	134.5	$^2J= 19.3$
C3	129.7	$^3J= 7.1$
C4	130.1	
C5	135.5	$^1J= 8.4$
C6	134.8	$^2J= 19.3$
C7	130.9	$^3J= 7.3$
C8	141.1	
C9	42.1	
C10	58.7	
C11	181.4	

**7: (2-Diphenylphosphino)-phenylalanin**

$C_{21}H_{19}NO_2P$  Molmasse: 348.36  $g\text{mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ): -13.0 ppm

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

$CH_2$ : AB- Teil eines ABX- Spinsystems

(AB=  $CH_2$ , X=  $CH(NH_2)COOH$ )

$\delta_A = 3.59$  ppm,  $\delta_B = 3.18$  ppm,  $J_{AB} = 14.9$  Hz

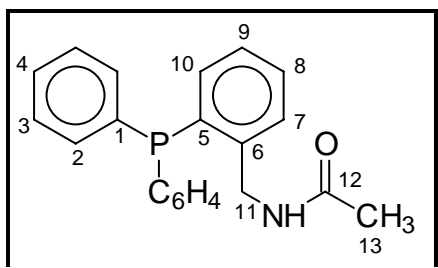
CH:  $\delta_X = 4.02$  ppm,  $J_{AX} = 5.1$  Hz,  $J_{BX} = 9.5$  Hz

Aromaten- H: 6.8- 7.5 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	137.4	$^1J = 9.5$	C1'	137.3	$^1J = 9.4$	0.093
C2	135.0	$^2J = 19.4$	C2'	135.1	$^2J = 19.4$	0.154
C3	129.8	$^3J = 7.0$	C3'	129.7	$^3J = 6.9$	0.056
C4	130.1		C4'	130.0		0.051
C5	137.9	$^1J = 13.6$				
C6	141.9	$^2J = 25.5$				
C7*	131.5	$^3J = 5.1$				
C8*	130.7					
C9	128.7					
C10	135.1					
C11	36.9	$^3J = 19.3$				
C12	57.0	$^4J = 4.1$				
C13	173.7					

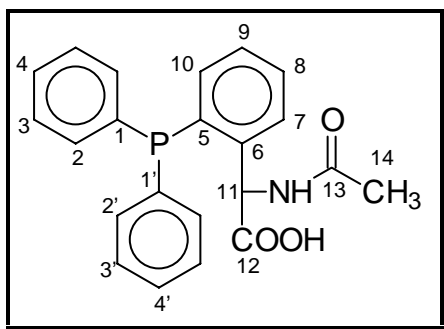


**8: N-Acetyl-2-diphenylphosphino-benzylamin**C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NOPMolmasse: 332.36 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -14.3 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

CH <sub>3</sub>	1.66 ppm, s
CH <sub>2</sub>	4.60 ppm, d, <sup>4</sup> J <sub>HP</sub> = 5.8 Hz
NH	5.74 ppm, s, breit
Aromaten- H	6.8- 7.4 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>)

	$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	135.9	<sup>1</sup> J = 9.4
C2	133.8	<sup>2</sup> J = 19.7
C3	128.6	<sup>3</sup> J = 7.1
C4	128.9	
C5	135.6	<sup>1</sup> J = 14.0
C6	142.3	<sup>2</sup> J = 24.5
C7	129.7	<sup>3</sup> J = 5.2
C8	129.2	
C9	127.7	<sup>3</sup> J = 0.7
C10	133.5	
C11	42.4	<sup>3</sup> J = 25.3
C12	169.5	
C13	22.8	

**9: N-Acetyl- $\alpha$ -(2-diphenylphosphinophenyl)glycin**

$C_{22}H_{20}NO_3P$  Molmasse:  $377.34 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):  $-11.8 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

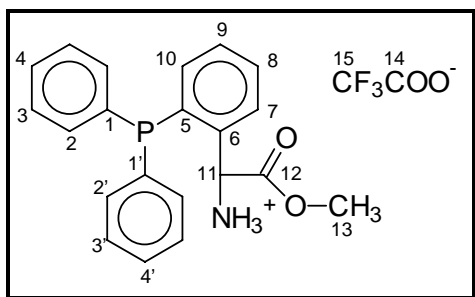
$CH_3$  1.58 ppm, s

CH 6.39 ppm, d,  $^4J_{HP} = 9.0 \text{ Hz}$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	140.3	$^1J = 10.0$	C1'	140.1	$^1J = 9.6$	0.247
C2	137.7	$^2J = 20.4$	C2'	137.3	$^2J = 19.5$	0.358
C3	132.1	$^3J = 7.3$	C3'	132.1	$^3J = 6.7$	0.029
C4*	132.3					
C5	141.2	$^1J = 14.4$				
C6	145.1	$^2J = 27.4$				
C7*	132.5					
C8*	133.2					
C9*	131.5	$^3J = 4.6$				
C10	138.2					
C11	58.6	$^3J = 26.5$				
C12	176.7	$^4J = 1.7$				
C13	175.0					
C14	24.3					

\* Zuordnung unsicher

**10:  $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinophenyl)glycinmethylester-trifluoracetat**

$C_{23}H_{21}F_3NO_4P$  Molmasse:  $463.39 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):  $-13.3 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

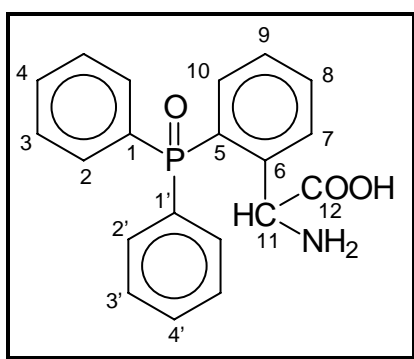
$CH_3$   $3.34 \text{ ppm, s}$

$CH$   $6.10 \text{ ppm, d}$   $^4J_{HP} = 10.3 \text{ Hz}$

$^{19}F$ - NMR:  $-73.1 \text{ ppm, s}$  ( $^{13}C$ -Satelliten:  $^1J_{CF} = 292.0 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\delta = -0.124 \text{ ppm}$ )

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	136.5	$^1J = 8.9$	C1'	137.3	$^1J = 8.7$	0.811
C2	134.8	$^2J = 19.6$	C2'	134.7	$^2J = 19.5$	0.068
C3	129.6	$^3J = 7.1$	C3'	129.8	$^3J = 6.9$	0.183
C4	130.2		C4'	130.1		0.075
C5	138.9	$^1J = 14.8$				
C6	139.4	$^2J = 27.6$				
C7*	131.5					
C8*	131.0					
C9	128.1					
C10	136.6	$^2J = 1.2$				
C11	54.6	$^3J = 32.0$				
C12	170.9					
C13	49.8					
C14	$\approx 163$	sehr intensitätsschwach				
C15	118.1	$^1J_{CF} = 292.6 \text{ Hz}$				* Zuordnung unsicher

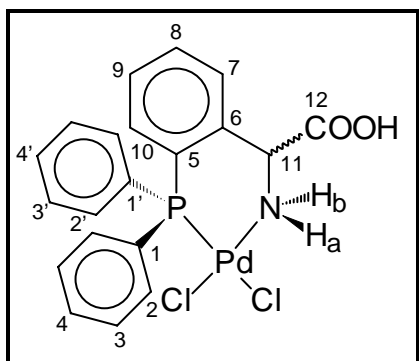
**11: 2-Diphenylphosphinyl-phenylglycin**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>PMolmasse: 351.35 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD): +42.7 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):CH 5.12 ppm, d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.1 Hz

Aromaten-H 7.0- 7.8 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	Δδ [ppm]
C1*	131.8	<sup>1</sup> J = 104.5	C1'*	132.7	<sup>1</sup> J = 100.7	ca.0.9 *
C2	133.1	<sup>2</sup> J = 10.5	C2'	133.5	<sup>2</sup> J = 10.1	0.429
C3	130.3	<sup>3</sup> J = 12.6	C3'	130.1	<sup>3</sup> J = 12.6	0.229
C4	134.2	<sup>4</sup> J = 3.2	C4'	134.2	<sup>4</sup> J = 3.2	0.051
C5*	132.8	<sup>1</sup> J = 108.1				
C6	141.4	<sup>2</sup> J = 6.9				
C7	135.3	<sup>3</sup> J = 12.8				
C8	134.6	<sup>4</sup> J = 2.5				
C9	130.1	<sup>3</sup> J = 12.7				
C10	132.6	<sup>2</sup> J = 9.1				
C11	57.8	<sup>3</sup> J = 4.9				
C12	174.3	<sup>4</sup> J = 0.9				

\* Wegen Linienkoinzidenzen nicht eindeutig bestimmbar

**12: PdCl<sub>2</sub>-Komplex von 1**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PPdMolmasse: 512.67 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF-D<sub>7</sub>/CD<sub>3</sub>CN): 16.5 ppm, w<sub>1/2</sub>: 50 ± 2 Hz<sup>1</sup>H-NMR (DMF-D<sub>7</sub>/ CD<sub>3</sub>CN):NH<sub>a</sub> 4.33 ppm, d, breit, J= 7.0 HzNH<sub>b</sub> 4.82 ppm, d, breit, J= 10.3 Hz

CH 4.16 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF-D<sub>7</sub>/ CD<sub>3</sub>CN):

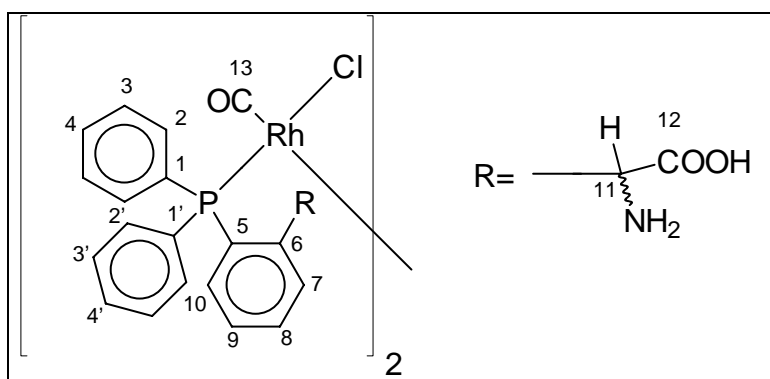
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	Δδ [ppm]
C1*	130.8	<sup>1</sup> J= 63.1	C1'*	127.2	<sup>1</sup> J= 57.0	
C2	135.4	<sup>2</sup> J= 11.2	C2'	134.3	<sup>2</sup> J= 11.2	1.011
C3	129.0	<sup>3</sup> J= 12.2				
C4*	132.7	<sup>4</sup> J= 2.0	C4'	132.2	<sup>4</sup> J= 3.1	0.501
C5*	123.5	<sup>1</sup> J= 47.8				
C6	141.7	<sup>2</sup> J= 14.3				

C7, C8, C9, C10	134.8 ppm (J= 2.0 Hz), 133.6 ppm (J= 9.1 Hz), 131.9 ppm (J= 3.0 Hz), 130.2 ppm (J= 8.1 Hz)
-----------------	--

C11 58.1 <sup>3</sup>J= 7.1

C12 171.1

\* Zuordnung unsicher

**13: Rh(CO)Cl-Komplex von 1**C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub>PRhMolmasse: 501.72 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 45.6 ppm, d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 170.2 Hz<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):NH<sub>2</sub>, CH            4.84 ppm, d, J = 10.3 Hz, 4.04 ppm, t, J ≈ 8 Hz

4.50 ppm, s, breit

Aromaten- H        6.8 - 7.6 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	Δδ [ppm]
C1*	133.0	<sup>1</sup> J = 43.7	C1'*	129.7	<sup>1</sup> J = 41.7	
C2	135.6	<sup>2</sup> J = 11.2	C2'	135.2	<sup>2</sup> J = 12.2	0.440
		<sup>3</sup> J <sub>CRh</sub> = 1.3			<sup>3</sup> J <sub>CRh</sub> = 1.0	
C3	130.3	<sup>3</sup> J = 10.7	C3'	130.2	<sup>3</sup> J = 11.2	0.119
C4	132.6	<sup>4</sup> J = 3.1	C4'	132.5	<sup>4</sup> J = 2.0	0.025
C5	134.9					
C6	142.4	<sup>2</sup> J = 14.2, <sup>3</sup> J <sub>CRh</sub> = 2.0				

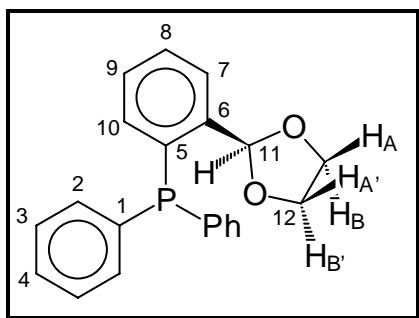
C7\*, C8\*, C9\*, C10\* 134.4 ppm (d, J = 3.1 Hz), 133.3 ppm (d, J = 1.5 Hz), 132.6 ppm (d, J = 2.5 Hz), 130.7 ppm (d, J = 7.1 Hz)

C11        57.7        <sup>3</sup>J = 10.0

C12        173.2

C13        191.0        <sup>2</sup>J = 17.3<sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 71.2

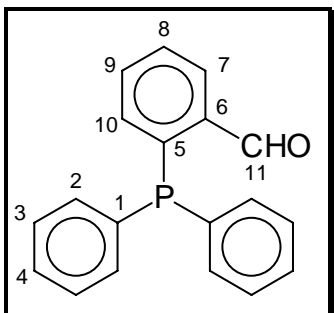
\* Zuordnung unsicher

**14: 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd-ethylenacetal**C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>PO<sub>2</sub>Molmasse: 334.36 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -15.2 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: AA'BB'- Spinsystem (s.o.),δ<sub>A</sub> = 4.09 ppm, <sup>3</sup>J<sub>AA'</sub> = 7.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = -8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AB'</sub> = 5.5 Hzδ<sub>B</sub> = 3.96 ppm, <sup>3</sup>J<sub>BB'</sub> = 6.9 HzCH 6.47 ppm, d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5.0 Hz

Aromaten-H 6.9- 7.7 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	136.7	<sup>1</sup> J = 10.6
C2	133.4	<sup>2</sup> J = 19.6
C3	128.1	<sup>3</sup> J = 6.8
C4	128.2	
C5	135.6	<sup>1</sup> J = 19.2
C6	141.8	<sup>2</sup> J = 21.6
C7*	128.8	
C8*	129.0	
C9	126.2	<sup>3</sup> J = 5.9
C10	133.7	<sup>2</sup> J = 1.3
C11	101.3	<sup>3</sup> J = 24.2
C12	64.9	

**15: 2-Diphenylphosphino- benzaldehyd**

$C_{19}H_{15}PO$

Molmasse:  $290.30 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -10.3 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

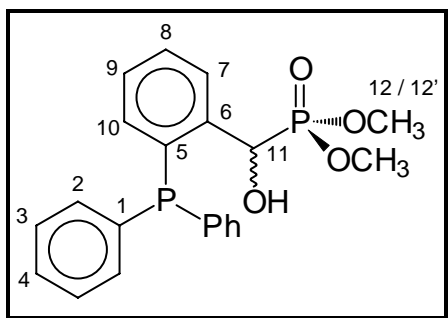
CHO 10.53 ppm, d,  $^4J_{HP} = 5.4 \text{ Hz}$

Aromaten-H 6.9- 8.1 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	136.0	$^1J = 9.7$
C2	133.9	$^2J = 20.4$
C3	128.6	$^3J = 7.3$
C4	129.0	$^4J = 0.3$
C5	138.2	$^1J = 14.5$
C6	141.0	$^2J = 26.5$
C7	130.6	$^3J = 3.9$
C8	128.8	
C9	133.7	
C10	133.5	$^2J = 0.8$
C11	191.5	$^3J = 19.0$



**16:  $\alpha$ -Hydroxy-2-diphenylphosphino-benzylphosphonsäure-dimethylester**C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Molmasse: 400.35 g mol<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):      $\delta_{P(III)}$  = -17.7 ppm, d  
    $\delta_{P(V)}$  = 25.3 ppm, d, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 1.0 Hz

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>3</sub>                           3.48 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.2 Hz3.52 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.7 HzCH                             6.23 ppm, dd, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 9.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 11.7 Hz

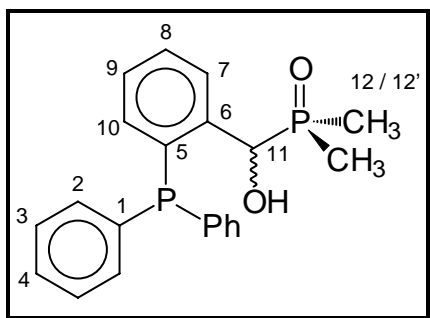
OH                             4.6 ppm, s, breit

Aromaten-H                 7.0- 7.9 ppm,m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	137.6	<sup>1</sup> J = 9.2	C1'	136.1	<sup>1</sup> J = 9.2	1.537
C2	133.9	<sup>2</sup> J = 19.3	C2'	133.1	<sup>2</sup> J = 19.3	0.738
C3	128.3	<sup>3</sup> J = 7.1				
C4	128.3					
C5	135.5	<sup>1</sup> J = 9.2, <sup>3</sup> J = 14.2				
C6	142.5	<sup>2</sup> J = 25.3				
C7*	129.6	<sup>3</sup> J = 3.1				
C8*	128.5					
C9*	128.4					
C10	134.8					
C11	67.9	<sup>3</sup> J = 32.0, <sup>1</sup> J = 161.2				
C12	53.6	<sup>2</sup> J = 6.1	C12'	53.1	<sup>2</sup> J = 7.1	0.450

\* Zuordnung unsicher

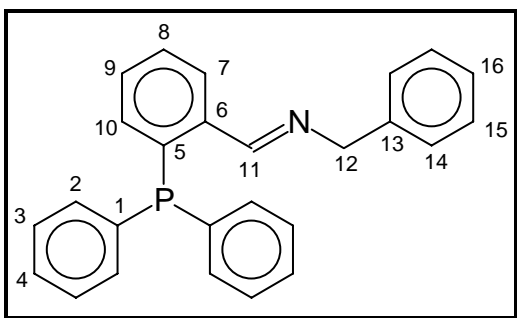
**17:  $\alpha$ -Hydroxy-2-diphenylphosphinobenzyl-dimethyl-phosphanoxid**C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Molmasse: 368.36 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P(III)} = -15.8$  ppm, s $\delta_{P(V)} = 47.9$  ppm, s<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>3</sub> 1.48 ppm, d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.6 Hz1.21 ppm, d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.6 HzCH 5.82 ppm, dd, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 7.5 Hz

OH 5.4 ppm, s, breit

Aromaten-H 7.0- 7.9 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	135.8	<sup>1</sup> J = 10.0	C1'	136.1	<sup>1</sup> J = 9.3	0.317
C2	134.2	<sup>2</sup> J = 20.0	C2'	133.2	<sup>2</sup> J = 18.9	0.978
C3	128.7	<sup>3</sup> J = 7.0	C3'	128.5	<sup>3</sup> J = 6.7	0.109
C4	129.0		C4'	128.7		0.322
C5	135.1	<sup>1</sup> J = 13.9, <sup>3</sup> J = 6.5				
C6	142.6	<sup>2</sup> J = 24.2				
C7	128.1	<sup>3</sup> J(CP <sub>III</sub> ) $\approx$ <sup>3</sup> J(CP <sub>V</sub> ) = 4.4				
C8*	129.8	<sup>4</sup> J = 2.3				
C9*	128.3	<sup>3</sup> J = 2.3				
C10	134.2					
C11	70.7	<sup>3</sup> J = 28.8, <sup>1</sup> J = 75.5				
C12	14.5	<sup>1</sup> J = 65.5, <sup>5</sup> J = 4.4				
C12'	13.2	<sup>1</sup> J = 65.9, <sup>5</sup> J = 4.0				1.287

**18: N-Benzyl-2-diphenylphosphino-benzaldimin**

$C_{26}H_{22}PN$  Molmasse:  $379.44 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -12.7 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

CH=N 9.08 ppm, d,  $^4J_{HP} = 4.0 \text{ Hz}$

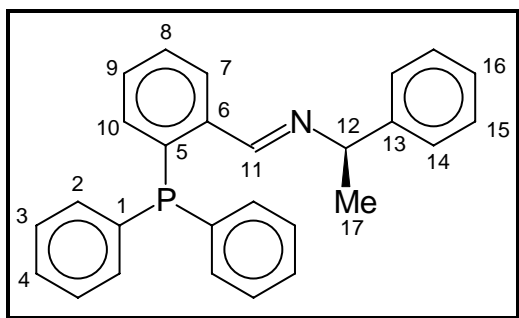
CH<sub>2</sub> 4.72 ppm, s

Aromaten-H 6.7- 8.2 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	136.3	$^1J = 9.6$
C2	134.0	$^2J = 19.9$
C3	128.6	$^3J = 7.2$
C4	128.8	
C5	139.4	$^1J = 17.1$
C6	137.5	$^2J = 19.1$
C7*	130.3	
C8*	128.8	
C9*	127.6	$^3J = 4.2$
C10*	133.1	
C11	160.5	$^3J = 22.4$
C12	65.0	
C13	138.9	
C14	128.3	
C15	127.9	
C16	126.7	

\* Zuordnung unsicher

**19: (R)-N-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-2-diphenylphosphino-benzaldimin**

$C_{27}H_{24}PN$  Molmasse:  $393.47 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -11.4 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

CH=N 9.20 ppm, d,  $^4J_{HP} = 4.7 \text{ Hz}$

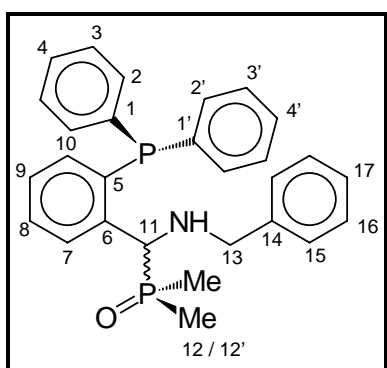
CH(CH<sub>3</sub>) 4.64 ppm, q,  $^3J_{HH} = 6.6 \text{ Hz}$

CH<sub>3</sub> 1.59 ppm, d,  $^3J_{HH} = 6.6 \text{ Hz}$

Aromaten-H 7.1- 8.3 ppm,m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	136.6	$^1J = 10.0$	C1'	136.5	$^1J = 10.0$	0.104
C2	133.9	$^2J = 20.0$	C2'	133.8	$^2J = 20.0$	0.082
C3	128.4	$^3J = 7.1$	C3'	128.4	$^3J = 7.1$	0.019
C4	128.5					
C5	139.3	$^1J = 16.9$				
C6	137.2	$^2J = 20.0$				
C7	129.9					
C8	128.5					
C9	128.0	$^3J = 4.1$				
C10	133.0					
C11	157.8	$^3J = 19.7$				
C12	69.5					
C13	144.5					
C14	128.1					
C15	126.4					
C16	126.4					
C17	24.2					

**20: ( $\alpha$ -N-Benzylamino-2-diphenylphosphino-)benzyl-dimethyl-phosphanoxid**C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>P<sub>2</sub>NOMolmasse: 457.50 g mol<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):      $\delta_{P(III)}$  = -17.1 ppm, s  
    $\delta_{P(V)}$  = 46.1 ppm, s

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

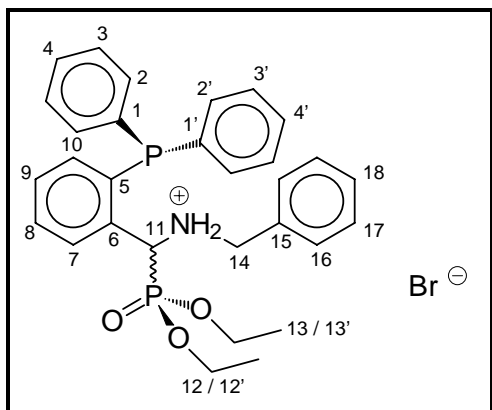
CH<sub>3</sub>                    1.63 ppm, d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.7 Hz  
                                  1.11 ppm, d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.5 Hz  
 CH<sub>2</sub>                    AB- Spinsystem  
                                   $\delta_A$  = 3.47 ppm,  $\delta_B$  = 3.16 ppm, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = -13.2 Hz  
 NH                    2.58 ppm, s, breit  
 CH                    5.05 ppm, t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> ≈ <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 9.6 Hz  
 Aromaten-H            6.9- 7.9 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		$\delta$ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	135.8	<sup>1</sup> J = 9.9	C1'	135.9	<sup>1</sup> J = 8.9	0.043
C2	133.8	<sup>2</sup> J = 19.9	C2'	133.9	<sup>2</sup> J = 19.8	0.059
C3	128.7	<sup>3</sup> J = 7.1	C3'	128.8	<sup>3</sup> J = 6.9	0.077
C4	129.1		C4'	129.0		0.116
C5	137.2	<sup>1</sup> J = 12.9, <sup>3</sup> J = 6.7				
C6	142.2	<sup>2</sup> J = 24.7				
C7*	128.1					
C8	130.1	<sup>4</sup> J = 2.2				
C9*	128.1					
C10	134.5	<sup>2</sup> J ≈ <sup>4</sup> J = 1.4				
C11	59.4	( <sup>3</sup> J = 27.6, <sup>1</sup> J = 77.1)				
C12	14.2	( <sup>1</sup> J = 66.6, <sup>5</sup> J = 4.1)				
C12'	15.3	( <sup>1</sup> J = 68.3, <sup>5</sup> J = 2.9)				1.134
C13	51.4	<sup>3</sup> J = 13.7				
C14	139.8					
C15	128.1					
C16	127.9					
C17	126.8					

\* Zuordnung unsicher

## 21: $\alpha$ -N-Benzylamino-2-diphenylphosphino-benzylphosphonsäure-diethylester-hydrobromid



$C_{30}H_{34}BrNP_2O_3$  Molmasse: 598.47  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{P(III)} = -19.1$  ppm, s  
 $\delta_{P(V)} = 15.8$  ppm, s

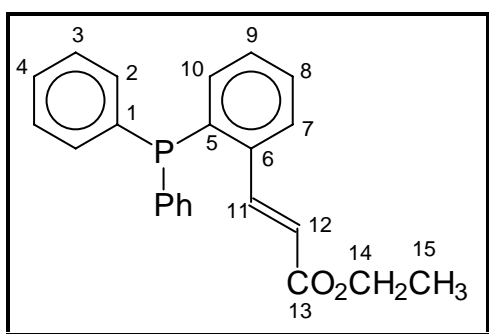
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_3$  1.17 ppm, t,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz  
 0.95 ppm, t,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz  
 $CH_2$  3.5 - 4.3 ppm, m  
 $NH_2$  10.36 ppm, breit  
 $CH$  5.93 ppm, breit  
 Aromaten-H 7.0 - 8.5 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]		$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]
C1	135.6	$^1J = 9.2$	C1'	135.5	$^1J = 9.2$	
C2	133.7	$^2J = 19.8$	C2'	133.5	$^2J = 19.1$	0.168
C3	128.6	$^3J = 6.7$	C3'	128.4	$^3J = 7.2$	0.114
C4	129.0		C4'	128.8		0.199
C5	138.1	$^1J = 15.1, ^3J = 7.5$				
C6*	133.7	$^2J = 18.2$				
C7*	130.2	$^3J \approx ^3J = 3.9$				
C8	128.8					
C9*	130.9					
C10	134.0	$^2J = 4.7$				
C11	54.1	$^3J = 35.4, ^1J = 152.9$				
C12	64.9	$^2J = 7.1$	C12'	64.4	$^2J = 7.2$	0.490
C13	16.2	$^3J = 5.5$	C13'	16.0	$^3J = 5.4$	0.219
C14	50.0	$^3J = 7.2$				
C15	130.7					
C17	128.6					
C18	129.8					

\* Zuordnung unsicher

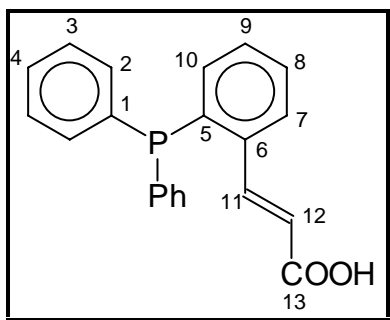
**22: *trans*-2-Diphenylphosphino-zimtsäureethylester**C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>PO<sub>2</sub>Molmasse: 360.40 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -13.1 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>3</sub> 1.28 ppm, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 HzCH<sub>2</sub> 4.21 ppm, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 HzPhCH= 8.55 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.3 Hz=CH(CO) 6.35 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HP</sub> = 1.2 Hz

Aromaten-H 7.0 - 7.8 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	135.7	<sup>1</sup> J = 10.2
C2	133.7	<sup>2</sup> J = 20.4
C3	128.3	<sup>3</sup> J = 7.1
C4	128.6	
C5	137.8	<sup>1</sup> J = 16.3
C6	138.9	<sup>2</sup> J = 22.3
C7*	128.9	
C8*	129.5	
C9	126.4	<sup>3</sup> J = 4.1
C10	133.3	
C11	142.5	<sup>3</sup> J = 25.5
C12	119.9	<sup>4</sup> J = 2.0
C13	166.0	
C14	59.9	
C15	14.0	

\* Zuordnung unsicher

**23: *trans*-2-Diphenylphosphino-zimtsäure**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>PO<sub>2</sub>Molmasse: 332.34 g mol<sup>-1</sup>

Wasserlöslichkeit Na- Salz:

>500 g/ 1000g H<sub>2</sub>O (RT)

entspr. ~ 1.4 M

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -13.7 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):PhCH= 8.54 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 15.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>= 4.8 Hz=CH(CO) 6.29 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 15.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HP</sub>= 0.9 Hz

COOH 10.3, breit

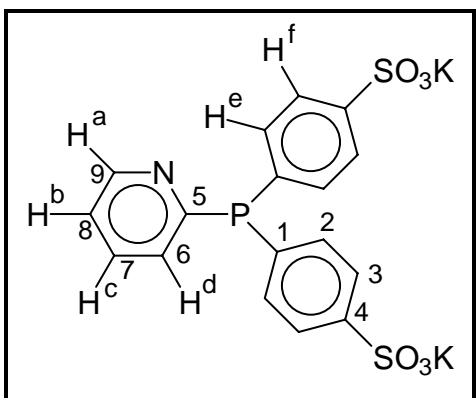
Aromaten-H 6.9 - 7.7 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	135.8	<sup>1</sup> J= 10.0
C2	134.0	<sup>2</sup> J= 19.9
C3	128.7	<sup>3</sup> J= 7.1
C4	128.9	
C5	138.5	<sup>1</sup> J= 16.6
C6	138.8	<sup>2</sup> J= 22.2
C7*	130.2	
C8*	129.2	
C9	126.9	<sup>3</sup> J= 4.1
C10	133.3	
C11	145.1	<sup>3</sup> J= 26.4
C12	119.3	<sup>4</sup> J= 2.6
C13	172.0	

\* Zuordnung unsicher



**24: Dikalium-(2-pyridyl)-diphenylphosphan-4,4'-disulfonat**

$$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{K}_2\text{NPS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

 Molmasse: 571.65  $\text{g mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (CDCl}_3\text{): } -13.7 \text{ ppm}$ 
 $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{):}$ 

 Aromaten-H:  $\text{H}_a$ : 8.55 ppm,  $\text{H}_b$ : 7.34 ppm,

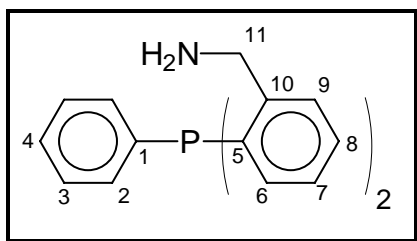
 $\text{H}_c$ : 7.61 ppm,  $\text{H}_d$ : 7.07 ppm,

 $\text{H}_e$ : 7.39 ppm,  $\text{H}_f$ : 7.78 ppm

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (CDCl}_3\text{):}$ 

	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	138.7	$^1\text{J} = 10.2$
C2	134.6	$^2\text{J} = 20.4$
C3	126.0	$^3\text{J} = 7.1$
C4	143.9	
C5	160.5	$^1\text{J} = 4.1$
C6	129.2	$^2\text{J} = 16.3$
C7	137.9	$^3\text{J} = 3.1$
C8	124.2	
C9	150.2	$^3\text{J} = 12.2$

**25: Bis(2-aminomethylphenyl)-  
phenylphosphan**



$C_{20}H_{21}N_2P$

Molmasse:  $320.38 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $-24.7 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_2$ :  $3.93 \text{ ppm, s}$

$NH_2$ :  $1.32 \text{ ppm, s}$

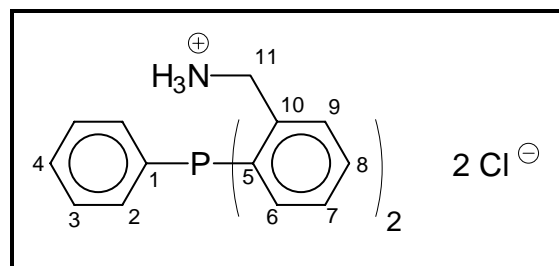
Aromaten-H:  $6.8- 7.5 \text{ ppm, m}$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	135.0	$^1J= 9.2$
C2	133.3	$^2J= 21.4$
C3	127.9	$^3J= 7.1$
C4	128.1	
C5	133.5	$^1J= 13.2$
C6	146.6	$^2J= 23.4$
C7	127.1	$^3J= 6.2$
C8	128.6	
C9	126.2	
C10	132.7	
C11	44.3	$^3J= 23.4$

\* Zuordnung unsicher

**26: Bis(2-aminomethylphenyl)-  
phenylphosphan- dihydrochlorid**



$C_{20}H_{23}N_2PCl_2$

Molmasse:  $393.30 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ):  $-24.7 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):

$CH_2$ :  $4.44 \text{ ppm, s}$

Aromaten-H:  $6.8- 7.8 \text{ ppm}$

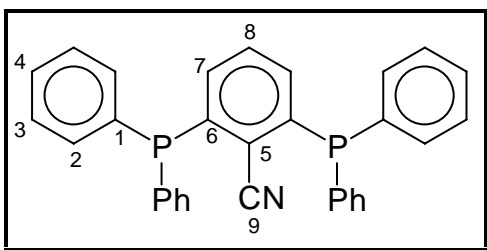
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	134.2	$^1J= 4.6$
C2	135.5	$^2J= 19.8$
C3	130.8	$^3J= 11.7$
C4	131.6	
C5	138.0	$^2J= 24.9$
C7*	132.1	
C8*	130.8	
C9*	131.1	
C10	135.4	
C11	41.1	$^3J= 24.8$

Löslichkeit in Wasser:

$22^\circ C$ :  $27 \text{ g/1l } H_2O$  entspr.  $0.067 \text{ M}$

$70^\circ C$ :  $182 \text{ g/ 1 l } H_2O$  entspr.  $0.463 \text{ M}$

**27: 2,6-Bis-diphenylphosphino-benzonitril**
 $C_{31}H_{23}NP_2$ 

 Molmasse: 471.48  $g\text{mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): - 6.5 ppm  $^4J_{\text{PP}} = 4.8$  Hz

 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

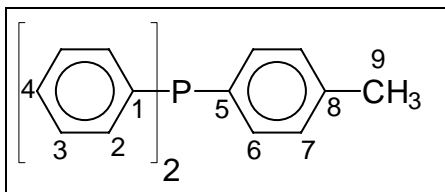
Aromaten-H: 6.8 - 7.5 ppm, m

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

 C- Atome 1, 2, 3, 4, 6 und 7: X- Teile von ABX- Spinsystem (A,B=  $^{31}\text{P}$ , X=  $^{13}\text{C}$ ),

C- Atome 5, 8 und 9: Signale 1. Ordnung

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	134.6	$N =  ^1J + ^4J  = 10.6$
C2	133.7	$N =  ^2J + ^6J  = 20.3$
C3	128.6	$N =  ^3J + ^7J  = 7.2$
C4	129.2	
C5	122.5	$^2J = 32.8$
C6	144.2	$N =  ^1J + ^3J  = 17.8$
C7	132.9	
C8	131.5	
C9	115.6	$^3J = 3.5$

**28: Diphenyl-4-tolylphosphan**C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>PMolmasse: 276.32 g mol<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: -5.0 ppm (CD<sub>3</sub>OD),  
-3.9 ppm (Aceton-D<sub>6</sub>)

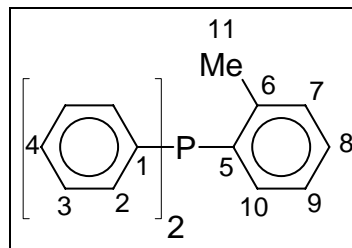
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):CH<sub>3</sub>: 2.32 ppm, s

Aromaten-H: 7.0 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	139.1	<sup>1</sup> J= 11.8
C2	134.8	<sup>2</sup> J= 19.5
C3	129.9	<sup>3</sup> J= 7.5
C4	130.0	
C5	*	
C6	135.2	<sup>2</sup> J= 20.1
C7	130.8	<sup>3</sup> J= 7.3
C8	140.2	
C9	21.9	

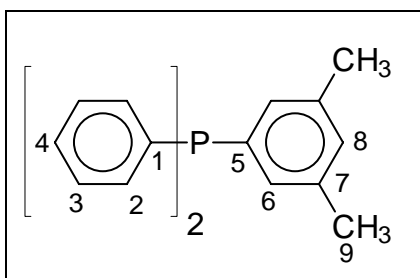
\* Signal wird von den Resonanzen für  
C2 bzw. C6 verdeckt

**29: Diphenyl-2-tolylphosphan**C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>PMolmasse: 276.32 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): -11.2 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>3</sub>: 2.53 ppm, s

Aromaten-H: 6.8 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

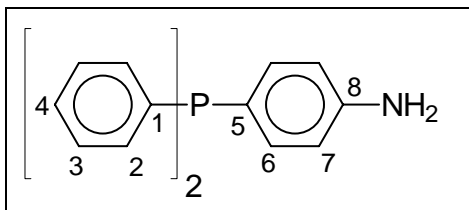
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	136.2	<sup>1</sup> J= 11.1
C2	133.9	<sup>2</sup> J= 19.8
C3	128.5	<sup>3</sup> J= 7.0
C4	128.6	
C5	135.9	<sup>1</sup> J= 11.8
C6	142.1	<sup>2</sup> J= 25.3
C7	130.0	<sup>3</sup> J= 4.7
C8	128.6	
C9	125.9	
C10	132.7	
C11	21.2	<sup>3</sup> J= 21.1

**30: 3,5-Dimethylphenyl-diphenylphosphan**C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>PMolmasse: 290.35 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): -1.5 ppm<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):CH<sub>3</sub>: 2.00 ppm, s

Aromaten-H: 6.6 - 7.6 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

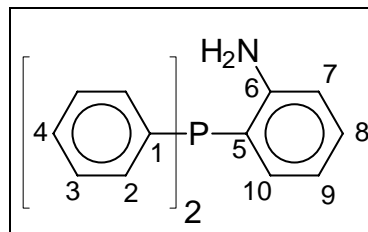
	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	138.9	<sup>1</sup> J= 12.4
C2	134.6	<sup>2</sup> J= 19.6
C3	129.3	<sup>3</sup> J= 6.6
C4	129.3	
C5	138.0	<sup>1</sup> J= 11.5
C6	132.6	<sup>2</sup> J= 20.0
C7	138.7	<sup>3</sup> J= 7.3
C8	131.4	
C9	21.7	

**31: 4-Diphenylphosphino-anilin**C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NPMolmasse: 277.31 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -7.9 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):NH<sub>2</sub>: 3.95 ppm, s

Aromaten-H: 6.7 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

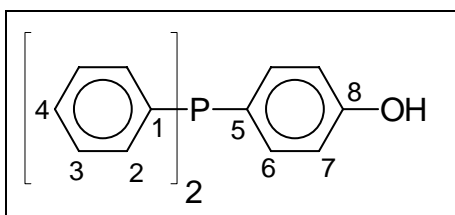
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	138.1	<sup>1</sup> J = 10.8
C2	133.0	<sup>2</sup> J = 18.8
C3	128.1	<sup>3</sup> J = 6.8
C4	128.0	
C5	123.5	<sup>1</sup> J = 6.2
C6	135.4	<sup>2</sup> J = 21.6
C7	114.8	<sup>3</sup> J = 8.4
C8	147.3	

Daten <sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>)C3 m, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.7 HzC4 m, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.7 HzC5 "q", <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.2 HzC6 ddd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.6, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.9 HzC7 ddd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156.6, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5.5 HzC8 t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8.6 Hz**32: 2-Diphenylphosphino-anilin**C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NPMolmasse: 277.31 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -18.9 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):NH<sub>2</sub>: 4.17 ppm, s

Aromaten-H: 6.7 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

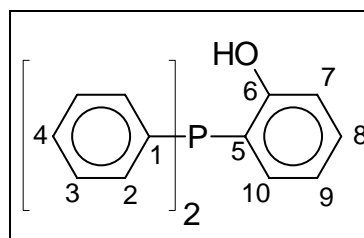
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	135.4	<sup>1</sup> J = 7.7
C2	133.6	<sup>2</sup> J = 19.2
C3	128.5	<sup>3</sup> J = 9.0
C4	128.7	
C5	119.2	<sup>1</sup> J = 8.4
C6	149.7	<sup>2</sup> J = 20.6
C7	115.3	<sup>3</sup> J = 2.8
C8	130.3	
C9	118.6	<sup>3</sup> J = 2.2
C10	134.2	<sup>2</sup> J = 2.7

**33: 4-Diphenylphosphino-phenol**C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>POMolmasse: 278.29 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMAc): -4.8 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Aromaten-H: 6.8 - 7.5 ppm

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

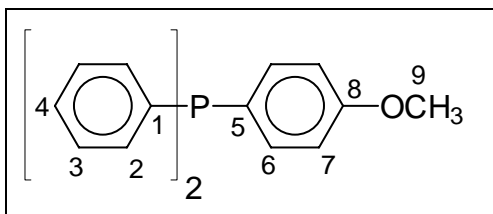
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	137.3	<sup>1</sup> J= 8.9
C2	133.2	<sup>2</sup> J= 18.9
C3	128.3	<sup>3</sup> J= 6.8
C4	128.4	
C5	126.7	<sup>1</sup> J= 6.1
C6	135.6	<sup>2</sup> J= 21.2
C7	115.9	<sup>3</sup> J= 8.3
C8	156.8	

**34: 2-Diphenylphosphino-phenol**C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>POMolmasse: 278.29 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -13.3 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Aromaten-H: 6.8 - 7.8 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

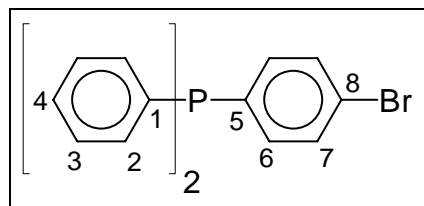
	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	135.1	<sup>1</sup> J= 5.5
C2	133.4	<sup>2</sup> J= 18.8
C3	128.6	<sup>3</sup> J= 7.2
C4	128.9	
C5	121.1	<sup>1</sup> J= 6.1
C6	159.1	<sup>2</sup> J= 18.5
C7	115.5	<sup>3</sup> J= 1.6
C8	131.4	
C9	121.0	<sup>3</sup> J= 2.3
C10	134.6	<sup>2</sup> J= 3.6

**35: 4-Diphenylphosphino-anisol**C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>POMolmasse: 292.32 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -5.3 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):CH<sub>3</sub>: 3.88 ppm, s

Aromaten-H: 7.0 - 7.8 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	137.9	<sup>1</sup> J= 10.2
C2	133.3	<sup>2</sup> J= 18.3
C3	128.3	<sup>3</sup> J= 7.1
C4	128.4	
C5	135.5	<sup>2</sup> J= 21.4
C7	114.2	<sup>3</sup> J= 8.1
C8	160.3	
C9	55.0	

**36: 4-Bromphenyl-diphenylphosphan**C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>PBrMolmasse: 341.20 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -4.9 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

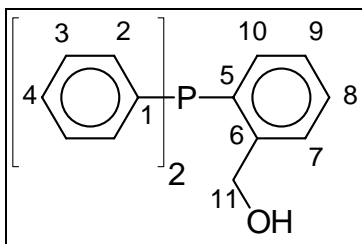
Aromaten-H: 7.4 - 7.6 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	136.5	<sup>1</sup> J= 11.2
C2	133.5	<sup>2</sup> J= 20.4
C3	128.5	<sup>3</sup> J= 7.1
C4	128.7	
C5	136.5	<sup>1</sup> J= 13.2
C6	135.0	<sup>2</sup> J= 20.4
C7	131.5	<sup>3</sup> J= 6.1
C8	123.2	



**37: 2-Diphenylphosphino-  
benzylalkohol**



$C_{19}H_{17}PO$

Molmasse:  $292.32 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -15.0 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_2$ : 4.86 ppm, d,  $^4J_{HP} = 1.3 \text{ Hz}$

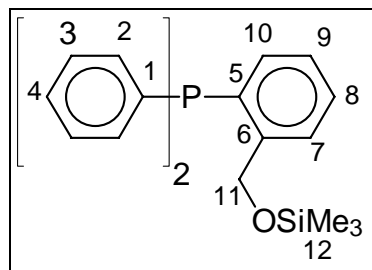
$OH$ : 2.81 ppm, s

Aromaten-H: 6.9 - 7.8 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

37	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	135.9	$^1J = 9.0$
C2	133.8	$^2J = 19.6$
C3	128.5	$^3J = 7.1$
C4	128.6	
C5	134.6	$^1J = 14.0$
C6	144.8	$^2J = 23.0$
C7	127.7	$^3J = 5.9$
C8	129.1	
C9	127.6	$^3J = 1.2$
C10	133.2	
C11	63.4	$^3J = 23.1$

**37a: O-Trimethylsilyl-2-diphenyl-  
phosphino-benzylalkohol**



$C_{22}H_{25}POSi$

Molmasse:  $364.50 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -15.1 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_3$ : 0.11 ppm, s

$CH_2$ : 4.93 ppm, s

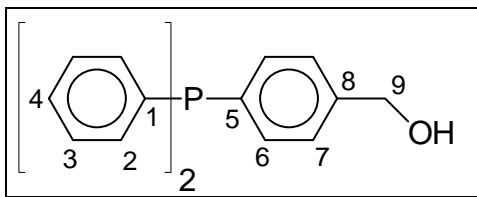
Aromaten-H: 6.9 - 7.7 ppm, m

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 19.6 ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	136.3	$^1J = 9.6$
C2	133.8	$^2J = 19.7$
C3	128.5	$^3J = 7.0$
C4	128.7	
C5	*	
C6	145.1	$^2J = 22.2$
C7	126.5	$^3J = 5.7$
C8	128.9	
C9	127.1	$^3J = 0.9$
C10	133.0	
C11	62.8	$^3J = 26.8$
C12	-0.6	$^1J_{CSi} = 58.8$

\*Linienkoinzidenz mit Signal C2

**38: 4-Diphenylphosphino- benzylalkohol**

$C_{19}H_{17}PO$

Molmasse:  $292.32 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -4.8 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

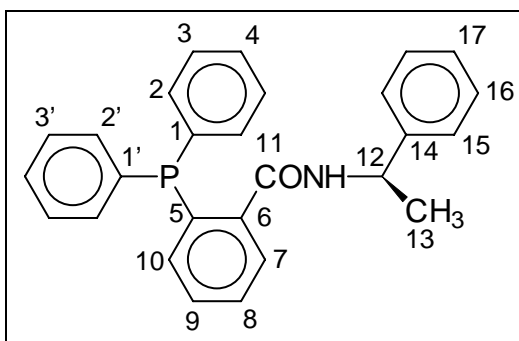
$CH_2$ : 4.67 ppm, s

OH: 2.34 ppm, s

Aromaten-H: 7.2 - 7.5 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	137.0	$^1J = 10.4$
C2	133.6	$^2J = 19.4$
C3	128.4	$^3J = 7.0$
C4	128.7	
C5	136.3	$^1J = 10.6$
C6	133.9	$^2J = 19.4$
C7	127.0	$^3J = 7.1$
C8	141.5	
C9	64.7	

**39: 2-Diphenylphosphinbenzoesäure- [(R)-1-phenyl-ethyl]amid**

$C_{27}H_{24}NPO$  Molmasse: 409.47  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): - 9.4 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_3$ : 1.38 ppm, d,  $^3J_{HH} = 6.88$  Hz

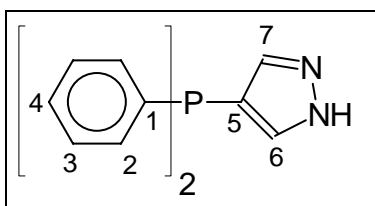
$CH$ : 5.17 ppm, qt,  $^3J(H-CH_3) \sim ^3J(H-NH)$

$NH_2$ : 6.46 ppm, d,  $^3J_{HH} = 6.93$  Hz

Aromaten-H: 6.9 - 7.7 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	
C1	136.7	$^1J = 10.3$	C12	49.4	
C1'	136.4	$^1J = 10.2$	C13	21.3	0.351
C2	133.8	$^2J = 18.7$	C14	142.6	
C2'	133.6	$^2J = 20.0$	C15	128.4	0.098
C3	128.6	$^3J = 8.2$	C16	126.1	
C3'	128.4	$^3J = 7.9$	C17	127.0	0.109
C4	128.7				
C5	135.0	$^1J = 19.6$			
C6	141.3	$^2J = 26.0$			
C7	128.0	$^3J = 5.1$			
C8	130.0				
C9	128.8				
C10	133.9				
C11	167.9	$^3J = 0.8$			

**40: 4-Diphenylphosphino-1H-****pyrazol**C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>PMolmasse: 252.26 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -31.5 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

C(6)H/C(7)H: 7.69 ppm, d,

<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 1.0 Hz

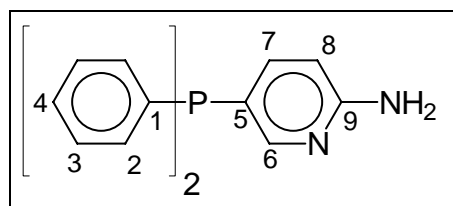
NH: 12.78 ppm, s

Aromaten-H: 7.4 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	137.9	<sup>1</sup> J = 8.1
C2	132.8	<sup>2</sup> J = 19.3
C3	128.4	<sup>3</sup> J = 5.1
C4	128.3	
C5	112.8	<sup>1</sup> J = 6.1
C6*	140.0	<sup>2</sup> J = 20.9
C7*	140.0	<sup>3</sup> J = 21.2

\* Zuordnung unsicher

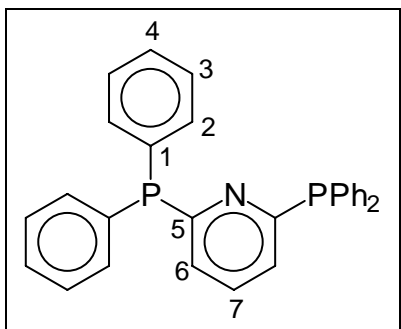
**41: 2-Amino-5-diphenylphosphino-****pyridin**C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P Molmasse: 278.29 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -12.0 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):C(6)H: 8.09 ppm, dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.0 Hz,  
<sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 HzC(8)H: 6.45 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.41 HzNH<sub>2</sub>: 4.80 ppm, s

Aromaten-H: 7.2 - 7.4 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	137.3	<sup>1</sup> J = 9.9
C2	133.1	<sup>2</sup> J = 19.1
C3	128.4	<sup>3</sup> J = 6.9
C4	128.4	
C5	120.0	<sup>1</sup> J = 9.6
C6	154.1	<sup>2</sup> J = 31.7
C7	143.1	<sup>2</sup> J = 14.5
C8	108.8	<sup>3</sup> J = 5.0
C9	158.9	

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):C6: <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 177.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.8 HzC7: <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.5 HzC8: <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.7 HzC9: <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8.3 Hz

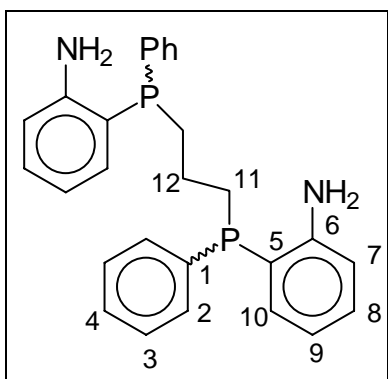
**42: 2.6-Bis(diphenylphosphino)-pyridin**
 $C_{29}H_{23}NP_2$ 

 Molmasse: 447.46  $\text{g mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -3.8 ppm  $^4J_{\text{PP}} = 2.4 \text{ Hz}$ 
 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

Aromaten-H: 6.9 - 7.5 ppm, m

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	N bzw. $^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	136.3	$N =  ^1J + ^5J  = 11.0 \text{ Hz}$
C2	134.1	$N =  ^2J + ^6J  = 20.0 \text{ Hz}$
C3	128.3	$N =  ^3J + ^7J  = 128.3 \text{ Hz}$
C4	128.7	
C5	164.3	$N =  ^1J + ^3J  = 10.4 \text{ Hz}$
C6	126.5	$N =  ^2J + ^4J  = 22.3 \text{ Hz}$
C7	135.0	$^3J = 4.1 \text{ Hz}$

**43: P,P'-Bis-(2-aminophenyl)-P,P'-diphenyl-1,3-diphosphinopropan**

$C_{27}H_{28}N_2P_2$  Molmasse:  $442.49 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): - 34.28 ppm, - 34.15 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

C(11)H<sub>2</sub>: 2.2 ppm, m

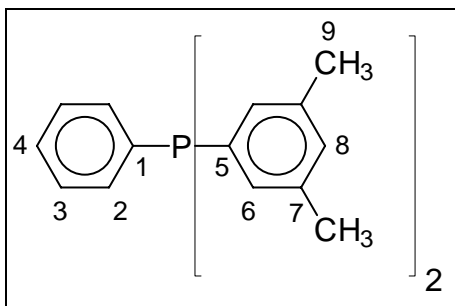
C(12)H<sub>2</sub>: 1.7 ppm, m

NH<sub>2</sub>: 3.6 ppm, s, breit

Aromaten-H: 6.6 - 7.4 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ bzw. $^nN_{CP}$ [Hz]
C1	137.86	$N =  ^1J + ^5J  = 10.2 \text{ Hz}$
C2	131.91	$N =  ^2J + ^6J  = 17.6 \text{ Hz}$
C3	128.37	$N =  ^3J + ^7J  = 6.5 \text{ Hz}$
C4	128.17	
C5	119.42	$N =  ^1J + ^5J  = 9.9 \text{ Hz}$
C5'	119.44	$N =  ^1J + ^5J  = 10.1 \text{ Hz}$
C6	150.21	$N =  ^2J + ^6J  = 18.9 \text{ Hz}$
C7	115.29	$N =  ^3J + ^7J  = 2.7 \text{ Hz}$
C8	130.16	
C9	118.57	$N =  ^3J + ^7J  = 2.5 \text{ Hz}$
C10	132.60	$N =  ^2J + ^6J  = 3.7 \text{ Hz}$
C11	28.03	$N =  ^1J + ^3J  = 23.6 \text{ Hz}$
C11'	28.03	$N =  ^1J + ^3J  = 23.6 \text{ Hz}$
C12	22.39	$^2J = 17.3 \text{ Hz}$
C12'	22.35	$^2J = 17.4 \text{ Hz}$

**44: Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phenylphosphan**
 $C_{21}H_{23}P$ 

 Molmasse: 306.39  $\text{g mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- $D_6$ ): - 1.3 ppm

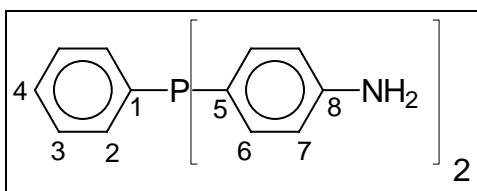
 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

 $\text{CH}_3$ : 2.42 ppm, s

Aromaten-H: 7.0 - 7.8 ppm, m

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	137.6	$^1\text{J} = 10.6$
C2	133.6	$^2\text{J} = 19.4$
C3	128.2	$^3\text{J} = 8.0$
C4	128.3	
C5	136.9	$^1\text{J} = 10.4$
C6	131.4	$^2\text{J} = 19.7$
C7	137.7	$^3\text{J} = 7.1$
C8	130.4	
C9	21.2	

**45: Bis-(4-aminophenyl)-phenylphosphan**
 $C_{18}H_{17}N_2P$ 

 Molmasse: 292.32  $\text{g mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -6.9 ppm

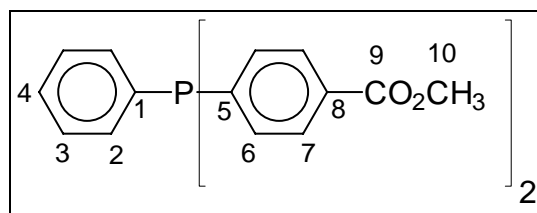
 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

 $\text{NH}_2$ : 3.87 ppm, s

Aromaten-H: 6.5 - 7.5 ppm, m

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	139.1	$^1\text{J} = 10.3$
C2	132.2	$^2\text{J} = 18.2$
C3	127.7	$^3\text{J} = 6.2$
C4	127.3	
C5	124.2	$^1\text{J} = 5.8$
C6	134.6	$^2\text{J} = 21.1$
C7	114.5	$^3\text{J} = 8.1$
C8	146.9	

**46: Triphenylphosphan-4,4'-dicarbonsäuredimethylester**
 $C_{22}H_{19}PO_4$ 

 Molmasse: 378.37  $\text{g mol}^{-1}$ 
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -3.6 ppm

 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

 $\text{CH}_3$ : 3.94 ppm, s

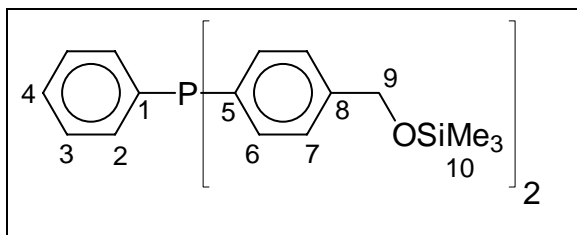
Aromaten-H: 7.3 - 8.1 ppm, m

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^n\text{J}_{\text{CP}}$ [Hz]
C1	135.2	$^1\text{J} = 10.2$
C2	134.1	$^2\text{J} = 20.3$
C3	128.8	$^3\text{J} = 7.1$
C4	129.4	
C5	142.8	$^1\text{J} = 14.2$
C6	133.3	$^2\text{J} = 19.3$
C7	129.4	$^3\text{J} = 7.1$
C8	130.4	
C9	166.6	
C10	52.1	



**47: Bis-O-trimethylsilyl- bis-(4-hydroxymethylphenyl)-phenylphosphan**



$C_{25}H_{35}PO_2Si_2$

Molmasse: 454.70  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -5.4 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$CH_3$ : 0.27 ppm, s

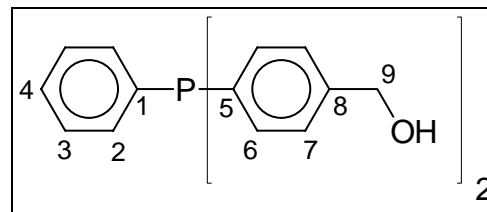
$CH_2$ : 4.80 ppm, s

Aromaten-H: 7.3 - 7.6 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	137.3	$^1J = 11.1$
C2	133.4	$^2J = 19.3$
C3	128.2	$^3J = 6.8$
C4	128.4	
C5	135.7	$^1J = 10.7$
C6	133.6	$^2J = 19.8$
C7	126.3	$^3J = 7.1$
C8	141.5	
C9	64.1	
C10	-0.5	$^1J_{CSi} = 58.9$

**48: Bis(4-hydroxymethylphenyl)-phenylphosphan**



$C_{19}H_{19}PO_2$

Molmasse: 310.34  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): -5.6 ppm

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

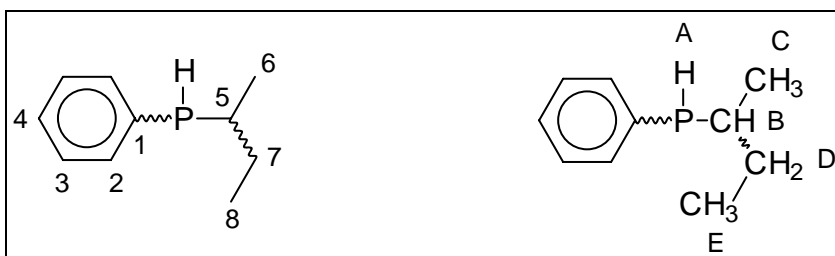
$CH_2$ : 4.54 ppm, s

OH: 3.72 ppm, s

Aromaten-H: 7.0 - 7.5 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	136.8	$^1J = 9.8$
C2	133.4	$^2J = 19.3$
C3	128.4	$^3J = 6.9$
C4	128.6	
C5	135.8	$^1J = 9.9$
C6	133.6	$^2J = 19.6$
C7	126.9	$^3J = 7.2$
C8	141.5	
C9	64.2	

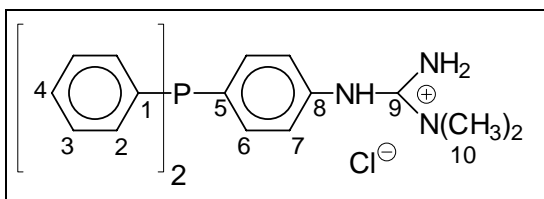
**49: 2-Phenylphosphinobutan**C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>PMolmasse: 166.20 g mol<sup>-1</sup><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): -20.5 ppm, -24.8 ppm<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

CH <sub>3</sub> (C):	0.95 ppm, dd, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 14.8 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz
(C')	1.01 ppm, dd, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 11.4 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1 Hz
CH <sub>3</sub> (E):	0.85 ppm, t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz
(E')	0.86 ppm, t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz
CH <sub>2</sub> (D/D')	~1.24 ppm, ~1.48 ppm, m
CH(B/B')	~1.70 ppm, ~1.78 ppm, m
PH (A):	4.10 ppm, dd, <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> = 205.5 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.3 Hz
(A')	3.94 ppm, dd, <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> = 205.5 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz
Aromaten-H:	7.0 - 7.5 ppm, m

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]		δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]	Δδ [ppm]
C1	134.3	<sup>1</sup> J= 13.2	C1'	133.9	<sup>1</sup> J= 13.2	0.410
C2	134.2	<sup>2</sup> J= 15.5	C2'	133.8	<sup>2</sup> J= 15.1	0.389
C3	127.9	<sup>3</sup> J= 5.4	C3'	127.9	<sup>3</sup> J= 5.9	0.014
C4	127.9		C4'	127.8		0.154
C5	30.8	<sup>1</sup> J= 10.0	C5'	30.3	<sup>1</sup> J= 9.1	0.473
C6	18.8	<sup>2</sup> J= 5.9	C6'	17.7	<sup>2</sup> J= 15.5	1.097
C7	28.0	<sup>2</sup> J= 9.9	C7'	27.6	<sup>2</sup> J= 15.3	0.400
C8	11.9	<sup>3</sup> J= 8.1	C8'	11.8	<sup>3</sup> J= 11.3	0.084

**50: 1-(4'-Diphenylphosphino-phenyl)-2,2-dimethylguanidinium-chlorid**



$C_{22}H_{27}N_3POCl$

Molmasse:  $415.91 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):  $-3.6 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $DMSO-D_6$ ):

$CH_3$ :  $3.12 \text{ ppm, s}$

$NH_2$ :  $7.82 \text{ ppm, s}$

$NH$ :  $9.52 \text{ ppm, s}$

Aromaten-H:  $7.1 - 7.6 \text{ ppm, m}$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	137.0	$^1J = 10.8$
C2	133.7	$^2J = 19.5$
C3	129.3	$^3J = 6.9$
C4	129.6	
C5	133.8	$^1J = 11.5$
C6	135.1	$^2J = 20.4$
C7	124.0	$^3J = 7.4$
C8	138.2	
C9	155.5	
C10	39.0	

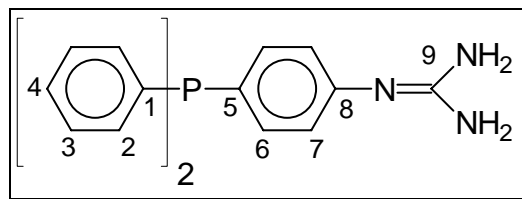
$^{15}N\{^1H\}$ -NMR: ( $CD_3OD/CH_3OH$ )

$NH$ :  $-299.3 \text{ ppm}$

$NH_2$ :  $-281.4 \text{ ppm}$

$NMe_2$ :  $-303.8 \text{ ppm}$

**51: 4-Diphenylphosphino-phenyl-guanidin**



$C_{19}H_{18}N_3P$

Molmasse:  $319.35 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $DMSO-D_6$ ):  $-6.2 \text{ ppm}$

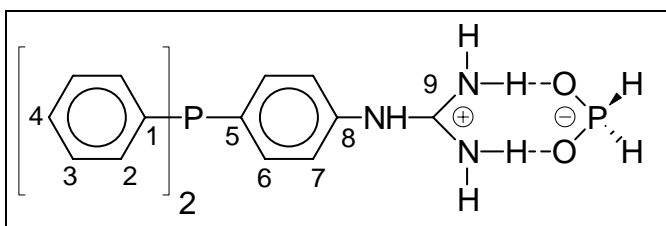
$^1H$ -NMR ( $DMSO-D_6$ ):

$NH_2$ :  $5.46 \text{ ppm, s, breit}$

Aromaten-H:  $6.8 - 7.4 \text{ ppm, m}$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $DMSO-D_6$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	137.9	$^1J = 11.2$
C2	132.9	$^2J = 19.3$
C3	128.4	$^3J = 6.1$
C4	128.5	
C5	125.6	$^1J = 7.12$
C6	134.6	$^2J = 21.4$
C7	123.3	$^3J = 8.1$
C8	151.3	
C9	152.8	

**52: 4-Diphenylphosphino-phenylguanidinium-hypophosphit**C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Molmasse: 385.35 g mol<sup>-1</sup>

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>OD): -1.0 ppm, s  
8.3 ppm, t, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 503.1 Hz

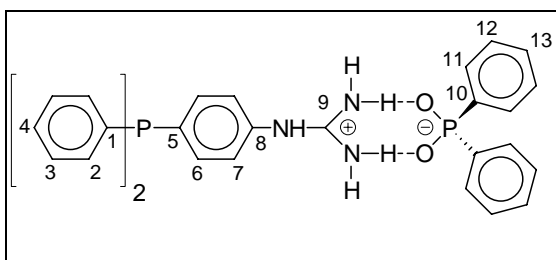
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  
PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 7.14 ppm, d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 503.1 Hz  
Aromaten-H: 7.1 - 7.5 ppm, m

<sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  
NH<sub>2</sub>: -305.7 ppm, t, <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> = 91.8 Hz  
NH: -282.3 ppm, d, <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> = 92.5 Hz

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

	δ [ppm]	<sup>n</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]
C1	138.1	<sup>1</sup> J = 10.9
C2	134.7	<sup>2</sup> J = 19.9
C3	129.7	<sup>3</sup> J = 6.9
C4	130.1	
C5	137.8	<sup>1</sup> J = 12.7
C6	136.2	<sup>2</sup> J = 20.3
C7	125.8	<sup>3</sup> J = 7.1
C8	137.0	
C9	157.8	

**53: 4-Diphenylphosphino-phenyl-guanidinium-diphenylphosphinat**



$C_{31}H_{29}N_3P_2O_2$

Molmasse: 537.54  $g\ mol^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: ( $CD_3OD$ )

-1.2 ppm      26.6 ppm

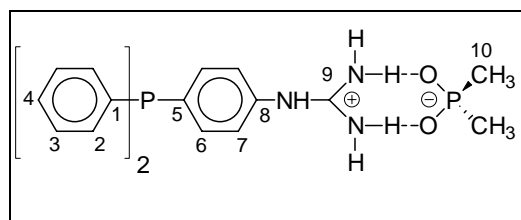
$^1H$ -NMR: ( $CD_3OD$ )

Aromaten-H: 6.9 - 7.8 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: ( $CD_3OD$ )

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	138.1	$^1J = 10.9$
C2	134.7	$^2J = 19.8$
C3	129.7	$^3J = 7.0$
C4	130.0	
C5	137.4	$^1J = 12.6$
C6	136.1	$^2J = 20.4$
C7	125.7	$^3J = 7.1$
C8	137.0	
C9	157.6	
C10	140.2	$^1J = 131.4$
C11	132.0	$^2J = 9.5$
C12	128.9	$^3J = 12.1$
C13	131.0	$^4J = 2.6$

**53a: 4-Diphenylphosphino-phenyl-guanidinium-dimethylphosphinat**



$C_{21}H_{25}N_3P_2O_2$

Molmasse: 413.40  $g\ mol^{-1}$

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

-5.0 ppm      38.6 ppm

$^1H$ -NMR: ( $CDCl_3$ )

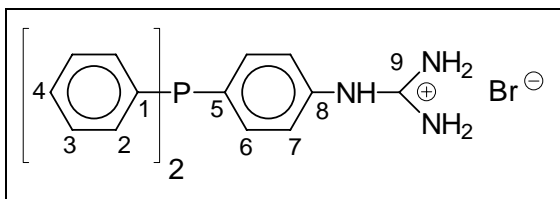
$CH_3$ : 1.19 ppm, d,  $^2J_{HP} = 13.4$  Hz

Aromaten-H: 7.4 - 7.7 ppm, m

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	136.4	$^1J = 10.6$
C2	133.6	$^2J = 19.7$
C3	128.5	$^3J = 7.0$
C4	128.9	
C5	135.8	$^1J = 12.6$
C6	135.2	$^2J = 20.0$
C7	124.1	$^3J = 7.0$
C8	136.4	
C9	156.9	
C10	18.8	$^1J = 92.0$

**54: 4-Diphenylphosphino-phenyl-guanidiniumbromid**



$C_{19}H_{19}N_3PBr$

Molmasse:  $400.27 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):  $-1.0 \text{ ppm}$

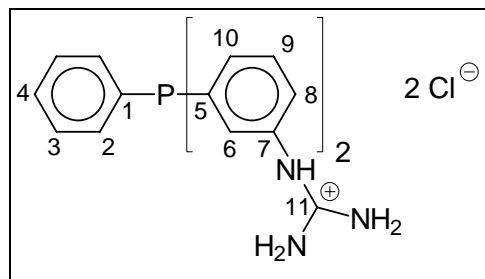
$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

Aromaten-H:  $7.0 - 7.6 \text{ ppm, m}$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3OD$ ):

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	137.4	$^1J = 8.9$
C2	134.7	$^2J = 19.7$
C3	129.4	$^3J = 7.1$
C4	130.2	
C5	137.3	$^1J = 9.3$
C6	135.1	$^2J = 20.1$
C7	125.7	$^3J = 7.2$
C8	136.5	
C9	157.4	

**55: Phenylphosphino-bis-(3-phenylguanidinium)-dichlorid**



$C_{20}H_{23}N_6PCl_2$

Molmasse:  $449.33 \text{ g mol}^{-1}$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $D_2O$ ):  $-5.0 \text{ ppm}$

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):

Aromaten-H:  $7.1 - 7.7 \text{ ppm, m}$

$^{15}N$ -NMR ( $H_2O/CD_3OH$ ):

NH:  $-283.8 \text{ ppm, d}$ ,  $^1J_{NH} = 91.8 \text{ Hz d}$ ,  
( $^{15}N\{^1H\}$ -NMR:  $^4J_{NP} = 2.1 \text{ Hz}$ )

NH<sub>2</sub>:  $-306.4 \text{ ppm, t}$ ,  $^1J_{NH} = 92.0 \text{ Hz}$

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

	$\delta$ [ppm]	$^nJ_{CP}$ [Hz]
C1	134.3	$^1J = 8.2$
C2	131.8	$^2J = 18.7$
C3	129.7	$^3J = 7.2$
C4	129.3	
C5	137.7	$^1J = 10.9$
C6	133.1	$^2J = 20.0$
C7	134.0	$^3J = 8.0$
C8	125.5	
C9	129.0	$^3J = 3.0$
C10	128.3	$^2J = 7.5$
C11	155.2	

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen mit primären und sekundären Phosphanen sowie den verwendeten Metallorganophosphiden wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff unter Zuhilfenahme der Schlenktechnik durchgeführt. Die wenig sauerstoffempfindlichen Derivate des Triphenylphosphans können kurzzeitig an der Luft erhitzt (z.B. umkristallisiert) werden, ohne daß es hier zu nennenswerten Oxidationsreaktionen kommt. Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Standardmethoden gereinigt und getrocknet<sup>141,142,143</sup>. Die Ausgangsverbindungen wurden von der Firma Aldrich käuflich erworben oder waren Geschenke der Hoechst AG bzw. der Celanese Chemicals Europe GmbH.

**Elementaranalysen:** Die Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen wurden zum überwiegenden Teil im mikroanalytischen Laboratorium I. Beller (Göttingen) in Auftrag gegeben oder wurden von Herrn Dipl.- Ing. Ralf Radon, Analytische Chemie der BUGH Wuppertal, durchgeführt.

### 6.2 Darstellung von ausgewählten Eduktverbindungen

#### Darstellung von E3      5-(2-Fluorphenyl)-5-methyl-hydantoin

80.4 g KCN (1.23 mol) und 237.6 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (2.47 mol) wurden in einer Mischung aus 750 ml Ethanol und 750 ml Wasser gelöst. 85.3 g (0.62 mol) 2- Fluoraceto-phenon wurden in einer Portion hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h auf 40 °C erwärmt. Zur Isolierung wurde auf 750 ml eingeeengt und das ausgefallene Hydantoin abgesaugt. Eine zweite Fraktion konnte aus der Mutterlauge durch An-säuern auf pH 5 (HCN!) gewonnen werden. Ausbeute: 98.5 g entspr. 76.6 % d.Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FN}_2\text{O}_2$	Molmasse: 218.19 $\text{g mol}^{-1}$	
ber. C 57.69 %	H 4.36 %	N 13.46 %
gef. C 57.90 %	H 4.48 %	N 13.52 %

Darstellung von E5       $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(2-fluorphenyl)glycin

97.0 g **E3** (466 mmol) wurden in 250 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von 76.9 g KOH 85% (1165 mmol) in Lösung gebracht. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Rückfluß gekocht. Zur Isolierung wurde mit konz. HCl ein pH- Wert von 5 eingestellt und die ausgefallene Aminosäure nach 12 h bei 0 °C abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden 64.1 g **E5** erhalten. Ausbeute: 64.1 % d.Th.

$C_9H_{10}FNO_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$       Molmasse: 183.18  $g\ mol^{-1}$

ber. C 56.24 %      H 5.77 %      N 7.29 %

gef. C 56.68 %      H 5.19 %      N 8.14 %

Darstellung von E4      5-(4-Fluorphenyl)-5-methyl-hydantoin

13.0 g KCN (200 mmol) und 38.4 g  $(NH_4)_2CO_3$  (400 mmol) wurden in einer Mischung aus 200 ml Ethanol und 200 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 13.8 g 4- Fluoracetophenon (100 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 2 h auf 40 °C erwärmt. Zur Isolierung wurde das Reaktionsgemisch zur Hälfte eingeeengt und das ausgefallene Hydantoin abgesaugt. Eine zweite Fraktion konnte aus der Mutterlauge durch Ansäuern auf pH 5 gewonnen werden. Ausbeute: 14.2 g entspr. 68.2 % d.Th.

Darstellung von E6       $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(4-fluorphenyl)glycin

14.2 g **E4** (68 mmol) wurden in 150 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von 6.0 g NaOH (150 mmol) in Lösung gebracht. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Rückfluß gekocht. Zur Isolierung von **E6** wurde mit konz. HCl ein pH- Wert von 5 eingestellt und die ausgefallene Aminosäure nach 12 h bei 0 °C abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser konnten 8.9 g **E6** erhalten werden. Ausbeute: 77.2 % d.Th.

$C_9H_9FKNO_2$       Molmasse: 221.27  $g\ mol^{-1}$

ber. C 59.01 %      H 5.50 %      N 7.64 %

gef. C 59.25 %      H 5.56 %      N 7.72 %



Darstellung von E82-Fluorphenylalanin*1.) Synthese von 2- Fluorbenzylmalonsäurediethylester*

Nach der in der Literatur<sup>144</sup> beschriebenen Vorschrift wurden 110.8 g Malonsäurediethylester (692 mmol) mit 15.9 g Natrium (692 mmol) in das Natriumsalz überführt und anschließend mit 100.0 g 2-Fluorbenzylchlorid (692 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 133.0 g des alkylierten Malonesters erhalten. Ausbeute 72 % d.Th.

*2.) Alkalische Verseifung des Malonesters*

56.6 g 2-Fluorbenzylmalonsäure-diethylester (211 mmol) wurden mit 21.1 g NaOH (530 mmol) in 100 ml Wasser versetzt und das Zweiphasensystem auf 90 °C erwärmt. Nach 1 h war die destillative Abscheidung von Ethanol beendet und das Reaktionsgemisch wurde einphasig. Der abgekühlte Reaktionsansatz wurde mit 400 ml Wasser verdünnt und anschließend mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 1 angesäuert. Die abgeschiedene 2- Fluorbenzylmalonsäure wurde mit fünf Portionen à 100 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert und die gesammelten Etherextrakte nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

*3.)  $\alpha$ -Bromierung von 2-Fluorbenzylmalonsäure*

Zu der oben erhaltenen Etherlösung wurden unter Kühlung im Wasserbad innerhalb von 1 h 33.6 g Br<sub>2</sub> (10.7 ml, 210 mmol) zugetropft, nach beendeter Zugabe noch 1/2 h nachgerührt und dann der Ether abdestilliert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurden 56.6 g  $\alpha$ -Brom-2-fluorbenzylmalonsäure erhalten.

Ausbeute: 92.6 % d.Th.

*4.) Decarboxylierung der  $\alpha$ - bromierten Malonsäure*

30.0 g  $\alpha$ -Brom-2-fluorbenzylmalonsäure (121.4 mmol) wurden in einem Schlenk Kolben im Grobvakuum ( $\approx$  50 mbar) auf 130 °C erhitzt. Nach 15 min war die Entwicklung von CO<sub>2</sub> beendet. Die erhaltene  $\alpha$ -Brom-2-fluorphenylelessigsäure ließ sich unter leichter Zersetzung destillieren. Kp. 160 °C (10<sup>-2</sup> mbar).

5.) E8 DL-2-Fluorphenylalanin

Das oben erhaltene Destillat wurde in 500 ml 25% NH<sub>3</sub> gelöst und nach Zusatz von 50.0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.52 mol) eine Woche unter Ausschluß von Tageslicht aufbewahrt. Zur Isolierung von **E8** wurde der Reaktionsansatz auf 100 ml eingeeengt und mit 10 % HBr auf einen pH- Wert von 4 eingestellt. Nach 12 h bei 0 °C wurde die auskristallisierte Aminosäure abgesaugt und aus H<sub>2</sub>O/ MeOH 2:1 umkristallisiert. Ausbeute: 6.2 g entspr. 27.8 % d.Th.

Darstellung von E9 2-(2-Fluorphenyl)-1,3-dioxolan

80.0 g 2-Fluorbenzaldehyd (645 mmol) und 48.0 g Ethylenglycol (774 mmol) wurden in 100 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit einer Spatelspitze Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung eines Wasserabscheiders 3 h unter kräftigem Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung des Acetals wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch zuerst mit 50 ml 5 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- Lösung gewaschen und danach zum Entfernen überschüssigen Ethylenglycols dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert und der flüssige Rückstand einer Vakuumdestillation (10<sup>-3</sup> mbar) unterworfen.

Ausbeute: 105.5 g entspr. 97.2 % d. Th.

Darstellung von E10 (R)-2-Jodbenzoesäure-(α-phenyl-ethyl)amid

12.4 g 2-Jodbenzoesäure (50.0 mmol) wurden in 60 ml SOCl<sub>2</sub> suspendiert und mit 5 Tropfen DMF versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion erforderte zu Beginn eine Kühlung im Wasserbade um einen unkontrollierten Verlauf der Umsetzung zu verhindern. Gegen Ende der Reaktion mußte unter Rückfluß erhitzt werden (erneute Zugabe von 5 Tropfen DMF). Nach 1h war die Säure in Lösung gegangen und es konnte kein Entweichen von HCl und SO<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden. Das homogene Reaktionsgemisch wurde im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar, RT) von überschüssigem SOCl<sub>2</sub> befreit und der feste Rückstand in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die auf 0 °C abgekühlte Lösung des Säurechlorids wurde zuerst mit 6.1 g NEt<sub>3</sub> (60 mmol, 8.4 ml) versetzt. Danach wurden 6.1 g (R)-1-Phenylethylamin (50.0 mmol), gelöst in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> derart zugetropft, daß die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Nach

beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 15 min bei RT gerührt und danach mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  umkristallisiert.

Ausbeute: 16.2 g entspr. 92.1 % d. Th.

#### Darstellung von **E11** 2-Amino-5-jodpyridin

10.0 g 2- Aminopyridin (106.3 mmol) und 27.0 g  $\text{I}_2$  (106.3 mmol) wurden in 100 ml DME gelöst und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung von **E11** wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit einer Lösung von 15.2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (110.0 mmol) in 50 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.8 g entspr. 29.1 % d. Th.

#### Darstellung von **E13** und **E15** N,N-Dimethyl-N'-(4- bzw. 3-jodphenyl)guanidin

70.0 g 4- bzw. 3-Jodaniliniumchlorid (274 mmol) wurden mit 21.1 g Dimethylcyanamid (301 mmol) versetzt und das Gemisch in ein auf  $130\text{ }^\circ\text{C}$  vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Unter Dunkelfärbung und Verflüssigung des Reaktionsgemisches erfolgte die heftige Umsetzung zum Guanidiniumchlorid. Nach der vollständigen Verflüssigung des Reaktionsgemisches (1-2 min) wurde zu dem noch heißen Reaktionsansatz 250 ml Wasser vorsichtig zugeetzt und die dunkel gefärbte Lösung im Eisbad abgekühlt. Die wäßrige Lösung wurde so lange mit je 50 ml Ether extrahiert, bis die Etherphase und auch die wäßrige Phase nur noch schwach gefärbt waren (5- 6 mal). Durch Zugabe von konz. NaOH wurde ein pH-Wert von 12 eingestellt und die ausgeschiedene Guanidinbase (**E13** bzw **E15**) mit drei Portionen von je 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 10 ml Wasser gewaschen und danach über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels

im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurden die freien Guanidinbasen als schwach gelbe Öle erhalten, die bei Raumtemperatur schnell erstarrten.

Ausbeute **E13**: 59.1 g entspr. 74.6 % d. Th.

Ausbeute **E15**: 62.4 g entspr. 78.7 % d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{IN}_3$  Molmasse:  $289.12\text{ g mol}^{-1}$

<b>E13</b> : ber.	C 37.39 %	H 4.18 %	N 14.53 %
gef.	C 37.72 %	H 4.17 %	N 14.64 %

#### Darstellung von **E14** bzw. **E16** 4- bzw 3- Jodphenylguanidin

40.0 g 4-Jodaniliniumchlorid (157 mmol) wurden mit 6.31 g Cyanamid (150 mmol) im Mörser innig verrieben und das erhaltene Gemisch in einem auf  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgeheizten Ölbad zur Reaktion gebracht. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion und der vollständigen Verflüssigung des Gemisches (1-2 min) wurden 250 ml Wasser hinzugegeben und die dunkel gefärbte Lösung im Eisbad abgekühlt. Die wäßrige Lösung wurde so lange mit je 50 ml Ether extrahiert, bis die Etherphase und auch die wäßrige Phase nur noch schwach blau gefärbt waren (5- 6 mal). Durch Zugabe von konz. NaOH wurde ein pH-Wert von 12 eingestellt und die ausgeschiedene Guanidinbase abgesaugt. Die freie Guanidinbase wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28.1 g entspr. 68.7 % d. Th.

Für die Präparation von **E16** wurde analog verfahren: 25.0 g 3-Jodaniliniumchlorid (97.9 mmol), 4.11 g  $\text{NH}_2\text{CN}$  (97.9 mmol).

Ausbeute: 21.3 g entspr. 73.1 % d.Th.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{IN}_3$  Molmasse:  $261.07\text{ g mol}^{-1}$

<b>E14</b> : ber.	C 32.21 %	H 3.09 %	N 16.10 %
gef.	C 32.46 %	H 3.11 %	N 15.98 %
<b>E16</b> : ber.	C 32.21 %	H 3.09 %	N 16.10 %
gef.	C 32.52 %	H 3.23 %	N 16.12 %

### 6.3. Synthese von Phosphino-aminosäuren und ihren Derivaten

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung von Natrium- bzw. Kaliumsalzen der verwendeten Fluorarylamino-säuren E1, E2, E5, E6, E7, E8.

10.0 g (54.6 mmol E5, E6, E7, E8 bzw. 59.1 mmol E1, E2) wurden in 25 ml absolutem Methanol suspendiert und gegen Phenolphthalein mit einer 5% NaOH bzw. KOH in abs. Methanol bis zur deutlichen Rotfärbung titriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand 2 h bei 60 °C im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die Ausbeuten sind quantitativ.

#### Darstellung von 1 $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinophenyl)glycin

675 mg Kalium (16.5 mmol) wurden in 60 ml DME suspendiert und mit 3.07 g Ph<sub>2</sub>PH (16.5 mmol) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung und vollständiger Auflösung des Kaliums wurden der erhaltenen Lösung von Kalium-diphenylphosphid 3.00 g Natrium-2-fluorphenylglycinat E1 (15.7 mmol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3h unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß an Kalium-diphenylphosphid wurde durch Zugabe von 10 ml Methanol hydrolysiert, danach wurde das Lösungsmittelgemisch vollständig im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar, 80°C) abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser gelöst und diese Lösung durch Zugabe von HCl 10% auf einen pH- Wert von 4- 5 eingestellt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mehrfach mit MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen und im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt (4.70 g entspr. 89.3 % d.Th.) wurde zweimal aus Methanol/ Wasser (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 3.61g entspr. 68.6% d.Th.

$C_{20}H_{18}NO_2P \cdot 2 H_2O$  Molmasse: 371.38  $g \cdot mol^{-1}$

ber. C 64.68 %    H 5.97 %    N 3.77 %

gef. C 64.74 %    H 5.95 %    N 3.84 %

#### Darstellung von 2 $\alpha$ -(4-Diphenylphosphinophenyl)glycin

In 50 ml DME als Lösungsmittel wurde aus 1020 mg (26.2 mmol) Kalium und 4.90g Ph<sub>2</sub>PH (26.3 mmol) eine KPPH<sub>2</sub>- Lösung bereitet. Zu dieser Lösung wurden 4.67 g

(26.2 mmol) Natrium-4-fluorphenyl-glycinat **E2** hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 72 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung von **2** wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Wasser gelöst. Mit 10 % HCl wurde die Lösung auf pH 4- 5 eingestellt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Nach dem Waschen mit MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 wurde das Rohprodukt aus EtOH/H<sub>2</sub>O 2:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 6.80 g entspr. 77.5 % d.Th.

$C_{20}H_{18}PNO_2 \cdot C_2H_5OH$  Molmasse: 381.42 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 69.28% H 6.34% N 3.67%

gef. C 69.58% H 6.02% N 3.99%

#### Darstellung von **3** $\alpha$ -(2-Methyphenylphosphinophenyl)glycin

Durch Zugabe von 2.11 g MePhPH (17.0 mmol) zu 665 mg Kalium (17.0 mmol) in 50 ml DME wurde eine Lösung von KPhMe bereit. Zu dieser Lösung wurden 3.00 g Na-**E1** (15.7 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 15 min unter Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung wurde das DME abdestilliert und der Rückstand in 30 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 10 % HCl wurde ein pH- Wert von 4- 5 eingestellt, das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und mehrfach mit MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 3.82 g Diastereomergemisch **3**, entspr. 89.0 % d.Th. erhalten.

Durch dreimaliges Umkristallisieren aus MeOH/H<sub>2</sub>O 2:1 konnte das Diastereomer mit  $\delta_P = -39.5$  ppm auf 95% angereichert werden.

$C_{15}H_{16}PNO_2 \cdot H_2O$  Molmasse: 291.28 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 61.85% H 6.23% N 4.81%

gef. C 62.43% H 6.55% N 4.75%

#### Darstellung von **4** $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinophenyl)- $\alpha$ -methylglycin:

Zur Darstellung von **4** wurde aus 4.28 g Ph<sub>2</sub>PH (23.1 mmol) und 910 mg Kalium eine KPh<sub>2</sub>- Lösung in 40 ml DME bereit. Nach Zugabe von 4.87 g K-**E5** (22.0 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in 40 ml Wasser gelöst und mit 10 % HCl ein pH- Wert von 4- 5 eingestellt. Das Produkt wurde abgesaugt, mehrfach

mit MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen und aus MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 umkristallisiert. Ausbeute: 4.37 g entspr. 57.0 % d. Th.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> PNO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O		Molmasse: 367.39 g mol <sup>-1</sup>
ber. C 68.65%	H 6.04%	N 3.81%
gef. C 67.94%	H 5.99%	N 3.59%

#### Darstellung von 5    α-(4-Diphenylphosphinophenyl)-α-methylglycin:

Zur Darstellung von **5** wurde aus 4.30 g Ph<sub>2</sub>PH (23.0 mmol) und 900 mg Kalium eine KPPH<sub>2</sub>- Lösung in 40 ml DME bereitet. Nach Zugabe von 5.00 g K-**E6** (22.6 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in 40 ml Wasser gelöst und mit 10 % HCl ein pH- Wert von 4- 5 eingestellt. Das Produkt wurde abgesaugt, mehrfach mit MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen und aus MeOH/H<sub>2</sub>O 5:1 umkristallisiert. Ausbeute: 6.20 g entspr. 78.5 % d. Th.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> PNO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O		Molmasse: 367.39 g mol <sup>-1</sup>
ber. C 68.65%	H 6.04%	N 3.81%
gef. C 69.54%	H 6.09%	N 3.84%

#### Darstellung von 6    4-Diphenylphosphino-phenylalanin

Aus 2.70 g Ph<sub>2</sub>PH (15.0 mmol) und 590 mg Kalium (15.0 mmol) wurde in 60 ml DME eine KPPH<sub>2</sub>- Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 3.00 g Na- **E7** (14.6 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 20 ml Wasser gelöst und mit HCl 10% auf pH 5 gestellt. Das Produkt fiel als hochviskose Flüssigkeit an, die nach Zugabe von 5 ml Methanol und 5 min Erhitzen auf 60 °C in den kristallinen Zustand überging. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde abgesaugt und mit MeOH/ H<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen.

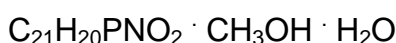
Rohprodukt: 3.16 g entspr. 62.0 % d.Th.

Nach dem Umkristallisieren aus MeOH/H<sub>2</sub>O 2:1 wurden 2.30 g entspr. 45.0 % d.Th. **6** erhalten.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> PNO <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O		Molmasse: 385.41 g mol <sup>-1</sup>
ber. C 65.45%	H 6.27%	N 3.63%
gef. C 64.80%	H 6.72%	N 3.37%

Darstellung von 7      2-Diphenylphosphino-phenylalanin

Aus 5.40 g Ph<sub>2</sub>PH (29.0 mmol) und 1130 mg Kalium (29.0 mmol) wurden in 100 ml DME eine KPh<sub>2</sub>- Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 6.00 g K- **E8** (27.1 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 50 ml Wasser gelöst und mit HCl 10% auf pH 5 gestellt. Das Produkt wurde abgesaugt und mit MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus MeOH/H<sub>2</sub>O 2:1 umkristallisiert. Ausbeute: 7.6 g entspr. 80.3 % d.Th.



ber. C 66.15%      H 6.56%      N 3.51%

gef. C 66.95%      H 6.46%      N 3.67%

Darstellung von 8      N-Acetyl-2-diphenylphosphino-benzylamin

500 mg **1** (1.43 mmol) wurden in 2.40 g Isopropenylacetat (27.2 mmol, 3.0 ml) suspendiert und nach Zugabe von 0.1 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H im Wasserbad 20 min auf 80 °C erhitzt. Dabei ging die Aminosäure in Lösung und es begann die Ausfällung von **8**. Das Produkt wurde nach kurzem Stehen im Eisbad abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus EtOH/H<sub>2</sub>O 10:1 betrug die Ausbeute 0.41 g entsprechend 86.0 % d.Th.



ber. C 75.66 %      H 6.05 %

gef. C 75.21 %      H 5.89 %

Darstellung von 9      N-Acetyl- $\alpha$ -(2-diphenylphosphinophenyl)glycin

1.00 g **1** (2.86 mmol) wurden in 5.0 ml Acetanhydrid suspendiert und mit einem Tropfen Trifluoressigsäure 100% versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min in einem Wasserbad auf 40 °C erwärmt. In dieser Zeit ging die Ausgangsverbindung in Lösung und es begann die Ausfällung von **9**, die durch Stehen im Eisbad komplettiert wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Ethylether wurde das Produkt im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.85 g entspr. 75.5 % d. Th.



ber. C 69.65%      H 5.84%      N 3.69%

gef. C 68.89%      H 5.60%      N 3.22%



Darstellung von **10**  $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinophenyl)-glycinmethylester-trifluoracetat

856 mg **1** (2.55 mmol) wurden in 5.0 ml absolutem Methanol gelöst und mit 795 mg Orthoameisensäuretrimethylester (7.5 mmol, 0.83 ml) versetzt. Unter Kühlung auf 0 °C wurde zu diesem Gemisch 300 mg Trifluoressigsäure 100% (2.6 mmol, 0.2 ml) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurden 1.10 g **10** erhalten (96 % d.Th.).

$C_{23}H_{21}F_3NPO_4$  Molmasse: 463.39  $g\text{mol}^{-1}$

ber. C 59.62 % H 4.57 % N 3.02 %

gef. C 58.92 % H 4.65 % N 2.91 %

Darstellung von **11**  $\alpha$ -(2-Diphenylphosphinylphenyl)-glycin

500 mg **1** (1.43 mmol) wurden in 1.0 ml Wasser suspendiert und unter Kühlung im Eisbad mit 0.16 ml  $H_2O_2$  30% ( 1.5 mmol) versetzt. Unter Bildung von **11** ging das Phosphan in Lösung. Die Isolierung des Phosphanoxids erfolgte durch Abziehen des Wassers im Hochvakuum. Ausbeute quantitativ.

$C_{20}H_{18}NO_3P \cdot H_2O$  Molmasse: 369.39  $g\text{mol}^{-1}$

ber. C 65.03 % H 5.46 % N 3.79 %

gef. C 64.63 % H 5.34 % N 3.59 %

Darstellung von **12**  $PdCl_2$ -Komplex von **1**

383 mg Bis-(benzonnitril)-palladium(II)-chlorid (1.0 mmol) wurden in 5.0 ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 335 mg **1** (1.0 mmol) in 3.0 ml Methanol versetzt. Die Ausgangsverbindung ging in Lösung und nach 30 s begann die Ausfällung des schwach gelb gefärbten Palladium- Phosphankomplexes **12**. Dieser wurde nach 1 h abgesaugt und viermal mit MeOH/Et<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen um anhaftendes Benzonnitril zu entfernen. Ausbeute: 416 mg entspr. 81.2 % d. Th.

$C_{20}H_{18}Cl_2NO_2PPd$  Molmasse: 512.68  $g\text{mol}^{-1}$

Darstellung von **13**  $Rh(CO)Cl$ -Komplex von **1**

389 mg  $[Rh(CO)Cl]_2$  (1.0 mmol) wurden in 10 ml Methanol suspendiert und mit 671 mg **1** (2.0 mmol) in 5-6 Portionen versetzt um die heftige CO- Entwicklung zu kontrollieren. Bereits während der Zugabe von **1** begann die Ausfällung des gelb

gefärbten Rhodiumkomplexes **13**. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h. Nach dem Absaugen wurde der verbleibende Rückstand mit MeOH/Et<sub>2</sub>O 1:3 gewaschen und im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.85 g entspr. 84.7 % d.Th.

C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Molmasse: 1039.47 g mol <sup>-1</sup>
ber. C 48.53%      H 3.88%      N 2.69%	
gef. C 48.63%      H 4.57%      N 2.56%	

#### 6.4. Synthese von 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd und daraus abgeleiteten Derivaten

##### Darstellung von **15**      2-Diphenylphosphino- benzaldehyd

Zu einer aus 10.7 g Ph<sub>2</sub>PH (57.5 mmol) und 2.24 g Kalium (57.3 mmol) in 150 ml DME hergestellten Lösung von Ph<sub>2</sub>PK wurden 9.7 g **E9** (57.5 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h auf 80 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Zum Entfernen des bei der Reaktion gebildeten KF wurde die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- Lösung zweimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Das Dichlormethan wurde abdestilliert und das rohe Acetal **14** in 80 ml DME unter Zusatz von 30 ml Wasser aufgenommen. Nach dem Versetzen mit 10 ml 48% HBr wurde die Mischung unter kräftigem Rühren zum Sieden gebracht. Nach 10 min bei 80 °C war die Spaltung des Acetals abgeschlossen und das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad abgekühlt. Nach 30 min wurde der ausgeschiedene Aldehyd **15** abgesaugt und mit Methanol/ Wasser 2:1 gewaschen. **15** wurde in der gerade ausreichenden Menge DME gelöst, bei ca. 80 °C bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach 30 min im Eisbad wurde abgesaugt und im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

Ausbeute: 12.5 g entspr. 74.9 % d.Th.

##### Darstellung von **16**      $\alpha$ -Hydroxy-(2-diphenylphosphino)-benzylphosphonsäure- dimethylester

2.0 g **15** (6.89 mmol) wurden in 10 ml NH<sub>3</sub>- gesättigtem Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 0.76 g Dimethylphosphit (6.9 mmol, 0.64 ml) ging der Aldehyd **15** unter

Verblässen der gelben Eigenfarbe in Lösung. Nach 10 min wurde das farblose Reaktionsgemisch in ein Eisbad gestellt und durch Reiben mit einem Spatel an der Gefäßwand die Kristallisation von **16** eingeleitet. Nach 30 min bei 0 °C wurde der Phosphonsäureester abgesaugt.

Ausbeute: 2.71 g entspr. 98 % d. Th.

Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates wurde **16** aus wenig Methanol umkristallisiert.

$C_{21}H_{22}P_2O_4$  Molmasse: 400.35  $g\ mol^{-1}$

ber. C 63.16 % H 5.81 %

gef. C 63.22 % H 5.70 %

#### Darstellung von **17** $\alpha$ -Hydroxy-2-diphenylphosphinobenzyl-dimethylphosphanoxid

1.0 g **15** (3.44 mmol) wurden in 5.0 ml DME gelöst. Nach Zugabe von 0.28 g Dimethylphosphanoxid (3.59 mmol) wurde getrocknetes  $NH_3$  in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Unter Verblässen der gelben Eigenfärbung von **15** fiel das Phosphanoxid **17** aus. Zur Vervollständigung der Ausfällung wurde noch 10 min im Eisbad gekühlt und danach abgesaugt.

Ausbeute: 1.10 g entspr. 95 % d. Th.

Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates wurde **17** aus wenig DME umkristallisiert.

$C_{21}H_{22}P_2O_2$  Molmasse: 368.36  $g\ mol^{-1}$

ber. C 68.66 % H 6.31 %

gef. C 68.32 % H 6.20 %

#### Darstellung von **18** N-Benzyl-2-diphenylphosphino-benzaldimin

5.00 g **15** (17.22 mmol) wurden zusammen mit 1.85 g Benzylamin (19.0 mmol) in 10 ml Methanol 10 min unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad abgekühlt und die mitunter verzögerte Kristallisation von **18** durch langsames Einengen im Vakuum eingeleitet. Das Produkt wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 6.28 g entspr. 96.1 % d. Th.

**18** konnte durch Umkristallisation aus Methanol in ein analysenreines Präparat überführt werden.

$C_{26}H_{22}PN$	Molmasse: 379.44 $g\ mol^{-1}$	
ber. C 82.30 %	H 5.84 %	N 3.69 %
gef. C 81.86 %	H 6.07 %	N 3.85 %

Darstellung von **19** N-( $\alpha$ -Methylbenzyl)-2-diphenylphosphino-benzaldimin

1.0 g **15** (3.44 mmol) wurden zusammen mit 0.42 g (*R*)- $\alpha$ -Phenylethylamin (3.50 mmol) in 5.0 ml DME 10 min unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. **19** wurde in Form eines zähen Öls isoliert, das keine Neigung zur Kristallisation aufweist und nicht ohne Racemisierung destilliert werden konnte.

Ausbeute: 1.2 g entspr. 88 % d. Th.

Darstellung von **20**  $\alpha$ -N-Benzylamino-2-diphenylphosphinobenzyl-dimethylphosphanoxid

2.0 g **18** (5.27 mmol) und 0.50 g Dimethylphosphanoxid (6.40 mmol) wurden unter Zusatz von ca. 20 mg  $KO^tBu$  in 5.0 ml DME 2 h auf 80 °C erhitzt. Das entstandene Phosphanoxid kristallisierte beim Einengen auf 2/3 des Volumens aus und wurde nach 20 min Abkühlen auf 0 °C abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Methanol/ Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 1.65 g entspr. 68 % d. Th.

$C_{28}H_{29}NPO_2$	Molmasse: 457.50 $g\ mol^{-1}$	
ber. C 73.51 %	H 6.39 %	N 3.06 %
gef. C 73.33 %	H 6.34 %	N 2.96 %

Darstellung von **21**  $\alpha$ -N-Benzylamino-2-diphenylphosphinobenzylphosphonsäure-diethylester-hydrobromid

1.0 g **18** (2.64 mmol), 0.41 g Diethylphosphit (3.0 mmol) und ca. 20 mg  $KO^tBu$  wurden in 6 ml DME 3 Tage auf 80 °C erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der zähflüssige Rückstand in 10 ml

Ethanol aufgenommen. Unter Eiskühlung wurde die Lösung des Phosphonsäureesters mit 20 % HBr auf pH 2 gebracht und das entstandene Hydrobromid **21** anschließend im Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. **21** wurde aus Essigester/ Ethanol (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.18 g entspr. 75 % d. Th.

$C_{30}H_{34}BrNP_2O_3$	Molmasse: 598.47 $g\text{mol}^{-1}$
ber. C 60.21 %	H 5.73 %      N 2.34 %
gef. C 59.97 %	H 5.90 %      N 2.20 %

### Darstellung von **23**      *E*-2-Diphenylphosphino-zimtsäure

#### *a) Wittig- Reaktion: 2-Diphenylphosphino-zimtsäureethylester **22***

1.5 g **15** (5.1 mmol) und 1.8 g  $Ph_3P=CH-CO_2Et$  (5.1 mmol) wurden in 10 ml Toluol 12 h auf 110 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Das ausgeschiedene  $Ph_3PO$  wurde abgesaugt und mit 3 ml kaltem Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluollösungen von **22** wurden auf ca. 6 ml eingengt und mit 1 ml Pentan versetzt. Nach 1h im Eisbad wurde erneut ausgeschiedenes  $Ph_3PO$  abgesaugt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Hochvakuum abgezogen und **22** von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. **22** fiel als zähes Öl an, das keine Neigung zur Kristallisation aufwies.

#### *b) Verseifung von **22***

400 mg ≈85% KOH (≈6.1 mmol) und eine Mikrospatelspitze  $[Et_4N]Br$  wurden in 4 ml Wasser gelöst und mit dem unter a) erhaltenen **22**, gelöst in 4 ml MeOH vermischt. Die erhaltene Emulsion wurde auf 70 °C erwärmt. Nach 30 min war die Reaktionsmischung homogen und wurde zur Aufarbeitung im Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in 10 ml Wasser gelöst und **23** durch Versetzen mit 10 % HCl ausgefällt. Die Ausfällung wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus EtOH unter Zusatz von Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 1.25 g entspr. 74 % d.Th.

$C_{21}H_{17}PO_2$	Molmasse: 332.34 $g\text{mol}^{-1}$
ber. C 75.90 %	H 5.16 %
gef. C 75.12 %	H 5.49 %

### 6.5 Darstellung von tert. Phosphanen durch nucleophile Phosphinierung

#### Darstellung von **24** Dikalium-2-pyridyl-diphenylphosphan-4,4'-bis-sulfonat

Zu einer Lösung von 11.82 g KO<sup>t</sup>Bu (105.3 mmol) in 150 ml entgastem DME wurden 5.51 g 2-Pyridylphosphan (49.6 mmol) gegeben. Nach 10 min wurden 23.2 g Kalium-4-fluorbenzolsulfonat im N<sub>2</sub>-Gegenstrom zudosiert und die erhaltene Suspension erneut durch Evakuieren und Belüften mit Stickstoff entgast. Nach dem Ablauf der Reaktion (24 h bei 80 °C) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand zweimal aus der eben ausreichenden Menge Wasser umkristallisiert. Zur vollständigen Kristallisation wurde jeweils 2h im Eisbad gekühlt.

Ausbeute: 16.3 g entspr. 61.4 % d. Th.

#### Darstellung von **25** und **26** Bis-(2-aminomethylphenyl)-phenylphosphan bzw. dihydrochlorid.

Zu einer Lösung von 1.53 g KO<sup>t</sup>Bu (13.65 mmol) in 70 ml DME wurden 3.0 g Phenylphosphan (27.3 mmol, 3.0 ml) gegeben. Nach 10 min Rühren wurden 1.71 g 2-Fluorbenzylamin (13.65 mmol, 1.55 ml) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 12 h auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch erneut mit 1.53 g KO<sup>t</sup>Bu und 1.71 g 2-Fluorbenzylamin versetzt und nochmals 12h auf 80 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml Wasser aufgeschlämmt. Die organischen Bestandteile wurden dreimal mit je 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und das erhaltene Extrakt mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das erhaltene Produktgemisch in einem Rundkolben mit aufgesetztem Schlenkrohr und Schlenkkolben auf 130 °C ( $p < 10^{-3}$  mbar) erhitzt. Unter Kühlung des Vorlage-Schlenkkolbens (fl. N<sub>2</sub>) wurden die Nebenprodukte (z.B. sekundäres Phosphan) innerhalb von 15 min aus dem Produktgemisch herauskondensiert. Nach dem Abkühlen und Belüften der Apparatur mit Stickstoff wurde die Vorlage durch einen neuen Schlenkkolben ausgetauscht und das im Rundkolben verbliebene Rohprodukt **25** unter Zuhilfenahme eines Heißluftföns in die neue Vorlage destilliert (ca. 300 °C,  $10^{-3}$  mbar).

Ausbeute: 5.89 g **25** entspr. 67.4 % d. Th.

Der nach der Probenentnahme verbliebene Rest von **25** wurde in 10 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 10 ml 10 % HCl (ca. 28 mmol) versetzt. Beim Einengen auf

die Hälfte des Volumens schied sich **26** als weißer Feststoff ab. Dieser wurde zweimal aus Wasser/ Methanol 3:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 5.2 g entspr. 48 % d. Th.

$C_{20}H_{23}Cl_2N_2P$  Molmasse:  $393.30 \text{ g mol}^{-1}$

ber. C 61.08 % H 5.89 % N 7.12 %

gef. C 60.92 % H 5.86 % N 7.21 %

### Darstellung von 27 2.6-Bis-diphenylphosphinobenzonitril

Variante 1: 2.83 g 2,6-Difluorbenzonitril (20.3 mmol) wurden in 20 ml THF gelöst und bei  $-78^\circ \text{C}$  82 ml 0.5 M  $KPh_2$ - Lösung in THF zugetropft. Die Reaktion erfolgte unverzüglich unter Entfärbung des Reaktionsgemisches. Nach beendeter Zugabe wurde mit 5 ml Wasser versetzt und alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der feste Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methanol/ $CHCl_3$  3:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 7.76 g entspr. 81 % d. Th.

Variante 2: 2.0 ml Diphenylphosphan (2.14 g, 11.5 mmol) wurden mit 30 ml DME vermischt und mit 1.36 g  $KO^tBu$  95% (11.5 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 800 mg 2,6- Difluorbenzonitril (5.75 mmol) in 50 ml DME innerhalb von 5 min zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 15 min bei RT wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 5 ml 10% HCl sauer gestellt und anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der feste Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methanol/ $CHCl_3$  3:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 2.43 g entspr. 89.6 % d. Th.

$C_{31}H_{23}NP_2$  Molmasse:  $471.48 \text{ g mol}^{-1}$

ber. C 78.97 % H 4.92 % P 13.14 %

gef. C 79.01 % H 5.04 % P 13.07 %

## 6.6. Darstellung von funktionalisierten Phosphanen durch Umsetzung von Jodaromaten unter Palladiumkatalyse

Zur genauen Dosierung der  $Pd(OAc)_2$ - Menge diente eine 10 mM Lösung von  $Pd(OAc)_2$  in DMAc. Größere Volumina dieser Maßlösung müssen im Tiefkühlschrank bei  $-40^\circ \text{C}$  aufbewahrt werden, da bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage die vollständige Zersetzung unter Palladiumabscheidung erfolgt.

Die bei der Umsetzung von primären Phosphanen verwendete Katalysatormischung  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{dppp}$  muß unmittelbar vor dem Einsatz frisch zubereitet werden. Als entscheidend für das Gelingen der Katalyse erwies sich die Filtration dieser Katalysatorlösung über ein Spritzenfilter, da bereits geringe unlösliche Anteile von Zersetzungsprodukten des  $\text{Pd}(0)$ -Komplexes eine Metallausscheidung während der Reaktion bewirken.

Typische Katalysatorpräparation: 45.8 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (~ 50  $\mu\text{mol}$ ) und 41.2 mg dppp (100  $\mu\text{mol}$ ) wurden in einem Schlenkcolben mit Septum in 4.0 ml sorgfältig entgastem DMAc unter Erwärmen gelöst. Mit einer  $\text{N}_2$ -gespülten 5 ml-Spritze wurde die gebildete, grün-gelb gefärbte Komplexlösung entnommen, die Entnahmekanüle durch ein Spritzenfilter (Porengröße 20 - 50  $\mu\text{m}$ ) mit aufgesetzter, neuer (!) Kanüle ausgetauscht und die Katalysatorlösung in das vorbereitete Reaktionsgemisch überführt.

#### Darstellung von 28      Diphenyl-4-tolylphosphan

2.0 g 4-Jodtoluol, 1.69 g Diphenylphosphan und 0.75 g NaOAc (jeweils 9.17 mmol) wurden in 25 ml DMAc suspendiert und mit 41.1 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (180  $\mu\text{mol}$ , 2 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h auf 130 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT unter kräftigem Rühren in 250 ml Wasser eingegossen. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zum Entfernen der im Phosphan gelösten Palladiumkomplexe wurde das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterworfen (ca. 250 °C,  $10^{-3}$  mbar).

Ausbeute: 2.20 g entspr. 87.0 % d.Th.

#### Darstellung von 29      Diphenyl-2-tolylphosphan

5.00 g 2-Jodtoluol, 4.27 g  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und 2.48 g KOAc (jeweils 22.9 mmol) wurden in 40 ml DMAc suspendiert. Nach der Zugabe von 9.2 ml 5 mM  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Lsg. in DMAc (0.2 mol%) wurde das Reaktionsgemisch 20 h auf 130 °C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser eingegossen und das Phosphan dreimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Zur Entfernung mitextrahierter Anteile an DMAc wurde die organische Phase dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Dichlormethan abdestilliert und das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterworfen (ca. 250 °C,  $10^{-3}$  mbar).



Das Phosphan wurde in Form eines farblosen Öls erhalten, das innerhalb von zwei Wochen kristallin erstarrt.

Ausbeute: 4.60 g entspr. 73 % d.Th.

#### Darstellung von **30**      5-Diphenylphosphino-m-xylo

Eine Suspension aus 2.14 g  $\text{Ph}_2\text{PH}$ , 0.94 g  $\text{NaOAc}$ , 2.67 g 5-Jod-m-xylo (jeweils 11.5 mmol) und 20 ml DMAc wurde mit 1.1 ml 10 mM  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Lsg in DMAc versetzt (ca. 0.1 mol%) und anschließend 90 min auf 130 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen in 200 ml Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Öl mit drei Portionen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Phosphan **30** in Form eines schwach braunen, hochviskosen Öls erhalten.

Ausbeute: 3.12 g entspr. 93 % d.Th.      Durch eine Kurzwegdestillation (ca. 200 °C,  $10^{-2}$  mbar) kann ein analysenreines Präparat hergestellt werden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{P}$       Molmasse:  $290.35 \text{ g mol}^{-1}$

ber. C 82.7 %      H 6.6 %

gef. C 82.9 %      H 6.7 %

#### Darstellung von **31**      4-Diphenylphosphino-anilin

5.35 g  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und 6.29 g 4-Jodanilin (jeweils 28.7 mmol) wurden in 20 ml DMAc gelöst und 3.44 g  $\text{KOAc}$  hinzugefügt. Nach der Zugabe von 2.9 ml 10 mM  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Lsg. in DMAc (0.1 mol%) wurde das Reaktionsgemisch 12 h auf 130 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 10 %  $\text{HCl}$  auf pH 2 gebracht. Durch Zugabe einer Lösung von 4.89 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (30 mmol) in 10 ml Wasser wurde das schwerlösliche Anilinium-hexafluorophosphat ausgefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde das Salz in 15 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ml  $\text{NH}_3$  25% versetzt. Nach der Zugabe von 20 ml Wasser wurde im Eisbad ca. 30 min gerührt und die ausgefallene Aminoverbindung abgesaugt. Das erhaltene Phosphan **31** wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 7.75 g entspr. 97 % d. Th.

Darstellung von **32**      2-Diphenylphosphinoanilin

1.86 g Ph<sub>2</sub>PH (10.0 mmol) und 2.19 g 2-Jodanilin (10.0 mmol) wurden zusammen mit 1.17 g KOAc (12 mmol) in 15 ml DMAc gelöst und mit 2.0 ml 10 mM Pd(OAc)<sub>2</sub> in DMAc (0.2 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 45 min auf 130 °C erhitzt. Zur Isolierung des Phosphans wurde der abgekühlte Reaktionsansatz unter starkem Rühren in 250 ml Eiswasser eingegossen. Die wäßrige Phase wurde vom ausgeschiedenen Phosphan dekantiert und das Rohprodukt anschließend mit 10 ml Methanol verrieben, wobei das Phosphan in den festen Zustand überging. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mehrfach mit Methanol/Wasser 1:1 gewaschen und anschließend zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.13 g entspr. 77 % d. Th.

Darstellung von **33** und **34**      4- bzw. 2-Diphenylphosphinophenol

5.35 g Ph<sub>2</sub>PH (28.7 mmol) und jeweils 6.32 g 4- bzw. 2-Jodphenol (28.7 mmol) wurden mit 2.46 g NaOAc (30.0 mmol) in 20 ml DMAc suspendiert und nach Zugabe von 2.9 ml 10 mM Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (0.1 mol%) 1 bzw. 5 h auf 130 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurden die Reaktionsgemische mit 200 ml Wasser vermischt und das ausgeschiedene Phosphan mit drei Portionen von je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigte organische Phase werden zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert. Die erhaltenen Rohprodukte wurden in je 30 ml 1M KOH unter Erwärmen auf 50 °C gelöst, mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle wurde auf 0 °C gekühlt und die Phenole durch Zugabe von 11 ml 10 % HCl ausgefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurden die erhaltenen Phosphane **33** und **34** aus Methanol evtl. unter Zugabe von Wasser umkristallisiert.

Ausbeute **33**: 5.37 g entspr. 67 % d. Th.

Ausbeute **34**: 6.25 g entspr. 78 % d. Th.

Darstellung von **35, 36, 37, 40**      **35**: 4-Diphenylphosphinoanisol bzw.

**36**: 4-Diphenylphosphinobrombenzol

**37**: 2-Diphenylphosphinobenzylalkohol

**40**: 4-Diphenylphosphinopyrazol

**35**: 3.97 g Ph<sub>2</sub>PH (21.4 mmol), 5.00 g 4-Jodanisol (21.4 mmol), 2.31 g KOAc (23.5 mmol) wurden in 40 ml DMAc gelöst und mit 8.5 ml 5 μmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in

DMAc (0.2 mol%) versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 130 °C erhitzt. Die Isolierung des Rohproduktes erfolgte durch Vermischen mit 250 ml Eiswasser und Absaugen des fest ausgefallenen Phosphans. Nach dem Waschen mit Wasser/ Methanol (10:1) wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Die anschließende Kurzwegdestillation im Hochvakuum (200-250 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) lieferte das palladiumfreie, reine Phosphan **35**, das als farbloser, kristalliner Feststoff anfiel.

**35:** Ausbeute 5.32 g entspr. 85 % d. Th.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>PO                      Molmasse: 292.32 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 78.07 %              H 5.86 %

gef. C 77.66 %              H 5.98 %

*Zur Darstellung von **36**, **37** und **40** wird analog verfahren:*

**36:** 3.29 g Ph<sub>2</sub>PH (17.7 mmol), 5.00 g 4-Bromjodbenzol (17.7 mmol), 1.91 g KOAc (19.5 mmol), 30 ml DMAc, 7.1 ml 5 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (0.2 mol%)

Ausbeute: 4.41 g entspr. 73 % d. Th.

**37:** 3.97 g Ph<sub>2</sub>PH (21.4 mmol), 5.00 g 2-Jodbenzylalkohol (21.4 mmol), 2.31 g KOAc (23.5 mmol), 40 ml DMAc, 8.5 ml 5 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (0.2 mol%)

Ausbeute: 5.40 g entspr. 87 % d. Th.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>PO                      Molmasse: 292.32 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 78.07 %              H 5.86 %

gef. C 77.74 %              H 5.94 %

**40:** 4.80 g Ph<sub>2</sub>PH (25.8 mmol), 5.00 g 4-Jodpyrazol (25.8 mmol), 2.78 g KOAc (28.4 mmol), 45 ml DMAc, 10.3 ml 5 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (0.2 mol%)

Ausbeute: 4.30 g entspr. 66 % d. Th.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>P                      Molmasse: 252.26 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 71.42 %              H 5.19 %              N 11.11 %

gef. C 71.32 %              H 5.30 %              N 10.98 %

Darstellung von **37** Darstellung von 2-Diphenylphosphino-benzylalkohol mit Reinigungsschritt über den Trimethylsilylether **37a** (Variante 2)

Ein Gemisch aus 6.72 g 2-Jodbenzylalkohol (28.7 mmol), 5.35 g Ph<sub>2</sub>PH (28.7 mmol), 2.94 g KOAc (30.0 mmol), 40 ml DMAc und 2.9 ml 10 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (0.1 mol%) wurden 12 h auf 130 °C erhitzt. Der Reaktionsansatz wurde mit 200 ml Wasser vermischt und das ausgeschiedene Phosphan mit drei Portionen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung von mitgeschlepptem DMAc zweimal mit je 20 ml Wasser extrahiert und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 2.4 g (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH (3.2 ml, 15.0 mmol) und einem Tropfen CF<sub>3</sub>COOH versetzt. Dieses Gemisch wurde innerhalb von 10 min auf ca. 200 °C erhitzt und danach im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) destilliert. Das Phosphan **37a** fiel als farblose, viskose Flüssigkeit an. Zum Abspalten der Trimethylsilylschutzgruppe siehe unten: Darstellung von **38**.

Ausbeute: 9.5 g entspr. 91 % d. Th.

Darstellung von **38** 4-Diphenylphosphino-benzylalkohol

a) PC- Kupplung: Ein Gemisch aus 7.53 g 4- Jodbenzoesäuremethylester (28.7 mmol), 5.35 g Ph<sub>2</sub>PH (28.7 mmol), 2.94 g KOAc (30.0 mmol), 40 ml DMAc und 2.9 ml 10 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (≈0.1 mol%) wurden 5 h auf 130 °C erhitzt. Zur Isolierung des 4-Diphenylphosphino-benzoesäureesters wurde das Reaktionsgemisch mit 250 ml Eiswasser vermischt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

b) Reduktion: Nach dem Trocknen im Vakuum (RT, 10<sup>-2</sup> mbar) wurde der 4-Diphenylphosphino-benzoesäuremethylester in 50 ml THF gelöst und unter Eiskühlung mit 0.57 g LiAlH<sub>4</sub> (15.0 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch noch 3h unter Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung des Reduktionsproduktes wurde der Ansatz unter Eiskühlung und starkem Rühren tropfenweise mit 10 % HCl versetzt, bis die anfangs stürmische H<sub>2</sub>- Entwicklung abklang und sich die Li/Al- Salze als Feststoff abschieden. Die THF- Phase wurde dekantiert und die Li/Al- Salze nochmals mit 10 ml THF gewaschen. Die vereinigten organischen

Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert.

c) Silylierung: Der flüssige Rückstand wurde mit 2.4 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (3.2 ml, 15.0 mmol) und einem Tropfen  $\text{CF}_3\text{COOH}$  versetzt und nach 30 min auf  $60^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen. Im Hochvakuum (ca.  $200^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar) destillierte der Trimethylsilylether von **38** und wurde in Form eines viskosen, farblosen Öls isoliert.

d) Abspaltung der TMS- Gruppe: Der frisch destillierte Trimethylsilylether wurde in 30 ml THF gelöst, mit 4.47 g  $\text{NEt}_4\text{F}$  (30.0 mmol) versetzt und das erhaltene Gemisch 30 min bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (RT,  $10^{-2}$  mbar) auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und danach mit 100 ml Wasser vermischt. Das ausgeschiedene Phosphan **38** wurde dreimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die erhaltene organische Phase dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Benzylalkohol **38** 12 h im Hochvakuum getrocknet ( $50^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar). **38** fällt als hochviskoses Öl an, das innerhalb einiger Wochen kristallin erstarrt.

Gesamtausbeute: 6.2 g entspr. 74 % d.Th.

**38:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{PO}$  Molmasse:  $292.32 \text{ g mol}^{-1}$

ber. C 78.07 % H 5.86 %

gef. C 77.91 % H 5.83 %

### Darstellung von 39

#### (R)-2-Diphenylphosphino-benzoesäure-( $\alpha$ -phenylethyl)amid

5.53 g  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (28.7 mmol), 10.01 g **E10** ((R)-2-Jodbenzoesäure-( $\alpha$ -phenylethyl)amid (28.7 mmol) und 2.94 g KOAc (30.0 mmol) wurden in 80 ml DMAc suspendiert und mit 2.9 ml 10  $\mu\text{mol/ml}$   $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - Lsg. in DMAc (ca. 0.1 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und zur Aufarbeitung in 500 ml Wasser eingetragen. Das ausgeschiedene Phosphan wurde zweimal mit je 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die erhaltene organische Phase dreimal mit je 20 ml Wasser

gewaschen. Zum Entfernen der gelösten Palladiumanteile wurde nachfolgend fünfmal mit je 5 ml konz. KCN/H<sub>2</sub>O extrahiert. Der organischen Phase anhaftende Reste der KCN- Lsg. wurden durch Waschen mit Wasser (bis zum negativen CN<sup>-</sup>-Nachweis) abgetrennt. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus MeOH unter Zugabe von Wasser umkristallisiert. Das Phosphan **39** fällt in Form farbloser Kristallnadeln an.

Ausbeute: 10.5 g entspr. 89 % d. Th.

$[\alpha]_D^{20} = +14.9$  (c= 1.0032, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>P            Molmasse: 425.47 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 79.20 %        H 5.91 %        N 3.42 %

gef. C 79.09 %        H 5.92 %        N 3.39 %

#### Darstellung von **41**            2-Amino-5-diphenylphosphino-pyridin

6.00 g **E11** (2-Amino-5-jodpyridin) (27.3 mmol), 5.08 g Ph<sub>2</sub>PH (27.3 mmol), 3.44 g KOAc (35.0 mmol), 40 ml DMAc und 3.0 ml 10 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>- Lsg. in DMAc (≈0.11 mol%) wurden vermischt und 3 h auf 130 °C erhitzt. Zur Isolierung wurde der abgekühlte Reaktionsansatz in 200 ml Eiswasser eingetragen und die wäßrige Phase vom abgeschiedenen Phosphan dekantiert. Nach der Zugabe von 100 ml Eiswasser wurde das Gemisch kräftig gerührt, bis das Phosphan **41** erstarrte. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 20 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren in 200 ml Eiswasser eingetropft. **41** wurde erneut abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum (RT, 10<sup>-2</sup> mbar) wurde aus Toluol umkristallisiert. Durch nachfolgendes Umkristallisieren aus Methanol unter Zugabe von Wasser wurde eine analysenreine Probe gewonnen.

Ausbeute: 5.69 g entspr. 75 % d. Th.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P            Molmasse: 278.29 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 73.37 %        H 5.43 %        N 10.07 %

gef. C 73.27 %        H 5.53 %        N 10.10 %

#### Darstellung von **42**            2.6-Bis-diphenylphosphino-pyridin

2.37 g 2.6-Bis-dibrompyridin (10.0 mmol), 3.72 g Ph<sub>2</sub>PH (20.0 mmol), 1.80 g NaOAc (20.0 mmol) wurden in 10 ml DMAc suspendiert und 2.0 ml 10 µmol/ml Pd(OAc)<sub>2</sub>-

Lsg. in DMAc ( $\approx 0.1$  mol% bez. auf  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ) hinzugegeben. Nach 12 h bei  $160^\circ\text{C}$  war die Reaktion vollständig abgelaufen. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml Eiswasser eingetragen und 30 min gerührt. Das ausgefallene Phosphan wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das feuchte Produkt wurde mit 10 ml Ethanol aufgekocht und nach dem Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  erneut abgesaugt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH unter Zugabe von  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert.

Ausbeute: 3.03 g entspr. 67 % d. Th.

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NP}_2$  Molmasse:  $447.46\text{ g mol}^{-1}$

ber. C 77.84 % H 5.18 % P 13.84 %

gef. C 79.01 % H 5.18 % P 13.07 %

#### Darstellung von **43** P,P'-Bis(2-aminophenyl)-1,3-bis(phenylphosphino)-propan

2.269 g 1,3-Bis-(phenylphosphino)-propan (8.72 mmol), 3.821 g 2-Jodanilin (17.44 mmol), 1.963 g KOAc (20.00 mmol) und 0.9 ml 10  $\mu\text{mol/ml}$   $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - Lsg. in DMAc (ca. 0.05 mol% pro Umsatz) wurden in 50 ml DMAc gelöst und 48 h auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Zur Isolierung des Produktes wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser eingetragen und das ausgeschiedene Phosphan mit drei Portionen á 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in ca. 10 ml Methanol aufgenommen und durch Zugabe einiger Tropfen 10 % HCl leicht sauer (pH 5.5) gestellt. Das fest gewordene Phosphan **43** wurde abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Im Anschluß wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert. **43** fiel in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffs an. Durch das Umkristallisieren erfolgte eine Diastereomerenanreicherung von D(1):D(2)= 8:3.

Ausbeute: 2.51 g entspr. 65 % d. Th.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2$  Molmasse:  $442.49\text{ g mol}^{-1}$

ber. C 73.29 % H 6.39 % N 6.33 %

gef. C 74.12 % H 6.43 % N 6.39 %

Darstellung von **44** Phenyl-bis(3.5-dimethylphenyl)phosphan

2.0 g PhPH<sub>2</sub> (18.2 mmol), 8.43 g 5-Jod-m-xylol (36.4 mmol) und 7.61 g Ethyl-dicyclohexylamin (36.4 mmol) wurden in 20 ml DMAc/ 1 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 0.25 mol% Pd (0)- Katalysator/ Umsetzung (insges. 41.6 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (45.4 μmol), 37.5 mg dppp (90.9 μmol), 4.0 ml DMAc) vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h auf 130 °C erhitzt und anschließend zur Isolierung des Phosphans in 150 ml Eiswasser eingetragen. Das ausgeschiedene Phosphan wurde in 50 ml Petrol-ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) aufgenommen und die organische Phase dreimal mit 10 ml 5% HBr extrahiert. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Methanol unter Zusatz von CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Ausbeute: 3.24 g entspr. 56 % d. Th.

C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> P	Molmasse: 306.39 g mol <sup>-1</sup>
ber. C 82.99 %	H 7.28 %
gef. C 83.00 %	H 7.32 %

Darstellung von **45** Bis-(4-aminophenyl)-phenylphosphan

10.0 g 4-Jodanilin (45.7 mmol), 2.51 g PhPH<sub>2</sub> (22.8 mmol) und 9.27 g n-Bu<sub>3</sub>N (50.0 mmol) wurden in 40 ml DMAc/ 2 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 0.5 mol% Pd (0)- Katalysator/ Umsetzung (insges. 208.8 mg Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (228.0 μmol), 188.1 mg dppp (456.0 μmol), 8.0 ml DMAc) vermischt. Die Reaktion war nach 30 h bei 130 °C vollständig abgelaufen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 250 ml 1% NaOH eingetragen und das abgeschiedene Phosphan mit Dichlormethan extrahiert. Diese Phase wurde dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen und anschließend über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das im Rohprodukt gelöste n-Bu<sub>3</sub>N im Hochvakuum abgezogen (100 °C, 12 h, 10<sup>-3</sup> mbar). Zur weiteren Reinigung wurde **45** in 20 ml 20% HCl gelöst und die erhaltene Lösung mit 100 ml Wasser verdünnt. Das freie Amin wurde unter Eiskühlung durch tropfenweise Zugabe von konz. NaOH ausgefällt. **45** wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (RT, 10<sup>-2</sup> mbar).

Ausbeute: 6.41 g entspr. 96 % d. Th.

Wie die aufgenommenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektren zeigen, enthält das Produkt noch geringe Mengen Tributylamin.



Darstellung von **48**      Bis-(4-hydroxymethyl-phenyl)-phenylphosphan1.) Darstellung von **46**: Triphenylphosphan-4,4'-bis-carbonsäure-methylester

15.0 g 4-Jodbenzoesäure-methylester (57.2 mmol), 3.15 g  $\text{PhPH}_2$  (28.6 mmol) und 6.57 g  $\text{Et}_3\text{N}$  (65.0 mmol) wurden in 50 ml DME/ 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 0.31 mol% Pd (0)- Katalysator/ Umsetzung (insges. 82.0 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (89.5  $\mu\text{mol}$ ), 59.0 mg dppp (143.0  $\mu\text{mol}$ ), 8.0 ml DMAc) vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h auf 80 °C erhitzt und nachfolgend auf 0 °C abgekühlt. Das ausgefallene  $\text{NEt}_3\cdot\text{HI}$  wurde abgesaugt und mit 10 ml kaltem DME gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Fraktionen wurde das Rohprodukt in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Eine zweite Fraktion  $\text{NEt}_3\cdot\text{HI}$  ließ sich nach 2 h bei 0 °C abtrennen. Das Lösungsmittel wurde erneut abdestilliert und das erhaltene Phosphan **46** ohne weitere Reinigung direkt umgesetzt.

Ausbeute **46**: 8.5 g (79 % d. Th.)

2.) Darstellung von **47**:

8.35 g **46** (22.1 mmol) wurden in 120 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und unter Eiskühlung mit 1.90 g  $\text{LiAlH}_4$  (50.0 mmol) versetzt. Die Kühlung wurde anschließend entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Zur vollständigen Reduktion wurde anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser wurde das überschüssige Alanat hydrolysiert und die wäßrige Phase durch Dekantieren von der organischen Phase separiert. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus der organischen Phase verbliebene Rohprodukt **48** wurde mit 25 ml  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt und die Silyletherbildung durch Zugabe eines Tropfens  $\text{CF}_3\text{COOH}$  eingeleitet. Nach 1 h Rühren im 60 °C warmen Wasserbad wurde der Überschuß  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  im Hochvakuum abgezogen und der Silylether **47** einer Kurzwegdestillation (ca. 250 °C,  $10^{-3}$  mbar) unterworfen.

Ausbeute: 9.04 g entspr. 87.8 % d. Th.

3.) Entfernen der Schutzgruppe von **47**:

5.87 g **47** (12.6 mmol) und 4.69 g  $\text{NEt}_4\text{F}$  (31.4 mmol) wurden nacheinander in 40 ml DME gelöst. Nach 40 min Reaktionszeit (RT) wurde das Reaktionsgemisch auf die Hälfte des Volumens eingengt und anschließend in 150 ml Wasser eingetragen. Das sich abscheidende Phosphan **48** wurde mit zwei Portionen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) extrahiert

und die organische Phase dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Phosphinoalkohol **48** im Ölbad 12 h im Vakuum getrocknet ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar).

Ausbeute: 3.61 g entspr. 89 % d. Th.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{PO}_2$  Molmasse:  $310.34\text{ g mol}^{-1}$

ber. C 74.52 % H 5.94 %

gef. C 74.57 % H 5.96 %

#### Darstellung von **49** 2-Phenylphosphino-butan

3.98 g 2-Butylphosphan (44.2 mmol), 9.01 g Jodbenzol (44.2 mmol) und 5.06 g  $\text{NEt}_3$  (50.0 mmol) wurden in 30 ml DMAc gelöst und mit 414 mg *trans*-Di-( $\mu$ -acetato)-bis[o-(di-2-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (Palladacyclus nach Broßmer <sup>127</sup>) (883  $\mu\text{mol}$ , 2.0 mol% Pd) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser vermischt. Das flüssige Phosphan wurde mehrfach mit insgesamt 50 ml Pentan extrahiert und die erhaltene organische Phase dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel abdestilliert ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ , ca. 10 mbar) und das dunkelbraun gefärbte Rohphosphan **49** im Hochvakuum in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage kondensiert ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar). Das reine sekundäre Phosphan ist eine farblose Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch.

Ausbeute: 5.40 g entspr. 74 % d. Th.

#### Darstellung von **50** N,N-Dimethyl-N'-(4-diphenylphosphino-phenyl)-guanidinium-chlorid

8.00 g N-(4-Jodphenyl)-N',N'-dimethylguanidin (**E13**) (27.6 mmol), 5.14 g  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (27.6 mmol) und 6.2 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (27.6  $\mu\text{mol}$  entspr. 0.1 mol%) wurden in 50 ml DMAc gelöst und bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  12 h erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit einer eisgekühlten Lösung von 5.7 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (~ 35 mmol) in 300 ml Wasser vermischt. Nach 15 min Rühren wurde das ausgefallene Hexafluorophosphat abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Rohausbeute 13.1 g entspr. 95.0 % d. Th.

13.1 g Hexafluorophosphat (26.5 mmol) wurden in 50 ml EtOH gelöst und unter Kühlung auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit wässriger, konzentrierter NaOH auf pH 12 eingestellt. Nach

Zugabe von 50 ml Wasser wurde das ölig ausgeschiedene Guanidin mit drei Portionen von je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und diese erhaltene organische Phase mit drei Portionen von je 10 ml Wasser gewaschen. Nach der Zugabe von 27 ml 1N HCl wurde das Zweiphasengemisch unter starkem Rühren im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar, 40 °C) von allen flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 8.77 g entspr. 86.2 % d. Th. (81.9 % Gesamtausbeute)

Mehrtägiges Lagern einer übersättigten Lösung von **50** in Methanol bei Raumtemperatur lieferte analysenreine Einkristalle mit einem Äquivalent CH<sub>3</sub>OH pro Formeleinheit.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>3</sub>P · CH<sub>3</sub>OH                      Molmasse: 415.91 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 63.53 %      H 6.54 %

gef. C 62.51 %      H 6.89 %

#### Darstellung von **51** 4-Diphenylphosphino-phenylguanidin

9.70 g 4-Jodphenylguanidin (**E14**) (37.2 mmol), 6.92 g Ph<sub>2</sub>PH (37.2 mmol) und 4.2 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (18.6 µmol entspr. 0.05 mol%) wurden in 100 ml DMAc gelöst und 12 h auf 130 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar, 100 °C) abgezogen und der Rückstand in 200 ml EtOH/H<sub>2</sub>O (2:1) gelöst. Durch Zugabe von konzentrierter NaOH wurde ein pH- Wert von 12 eingestellt und das ausgeschiedene Phosphan fünfmal mit je 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurde dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar, RT) wurden 11.5 g **51** erhalten (entspr. 96.8 % d. Th.).

#### Überführung von **51** in **52**: 4-Diphenylphosphino-phenylguanidinium-hypophosphit

1.597 g **51** (5.000 mmol) und 0.415 g NH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) (5.000 mmol) wurden in 10 ml CH<sub>3</sub>OH 15 min unter Rückfluß erhitzt und die erhaltene Lösung auf ca. 5 ml eingengt. Nach 30 min im Eisbad wurde das ausgefallene Hypophosphit abgesaugt, mit Aceton gewaschen und erneut aus 5 ml CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert.

Ausbeute: 1.72 g entspr. 89.3 % d. Th.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>                      Molmasse: 385.35 g mol<sup>-1</sup>

ber. C 59.22 %      H 5.49 %      N 10.90 %

gef. C 59.18 %      H 5.55 %      N 10.78 %

### Überführung von 51 in 53 4-Diphenylphosphino-phenylguanidinium-diphenylphosphinat

1.000 g **51** (3.131 mmol) und 0.683 g Diphenylphosphinsäure (3.131 mmol) wurden zusammen in 5 ml Ethanol gelöst. Bei langsamem Einengen in Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kristallisierte das Diphenylphosphinat aus der Lösung aus. Durch Zugabe von 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde die Kristallisation vervollständigt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde das Produkt abgesaugt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.32 g entspr. 78.5 % d. Th.

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_2\text{O}_2$  Molmasse:  $537.54\text{ g mol}^{-1}$

ber. C 69.27 %      H 5.44 %      N 7.82 %

gef. C 69.22 %      H 5.40 %      N 7.80 %

### Überführung von 51 in 54 4-Diphenylphosphino-phenylguanidiniumbromid

1.60 g **51** (5.0 mmol) wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 4.0 ml 10 % HBr (~5.0 mmol) versetzt. Die erhaltene Lösung des Guanidiniumbromids wurde im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) eingeeengt und der amorphe Rückstand über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 1.90 g entspr. 95.0 % d. Th.)

### Darstellung von 55 Triphenylphosphan-3,3'-bis(guanidiniumdichlorid)

21.3 g 3-Jodphenylguanidiniumchlorid (71.6 mmol) und 3.9 g  $\text{PhPH}_2$  (35.8 mmol) sowie 13.3 g  $\text{Bu}_3\text{N}$  (71.6 mmol) wurden in 120 ml DMAc und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Als Katalysator wurde eine frisch filtrierte Lösung von 41.2 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (71.6  $\mu\text{mol}$ ) und 29.5 mg dppp (71.6  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml DMAc verwendet. Nach 48 h bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  war die Reaktion vollständig abgelaufen. Zur Isolierung des Produktes wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen ( $10^{-3}$  mbar,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und der Rückstand in 250 ml Wasser gelöst. Die erhaltene wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und danach unter Eiskühlung mit konz. NaOH auf pH 12 eingestellt. Die ausgeschiedene Guanidinbase wurde mit drei Portionen von je 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinigten Extrakte dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels (und  $\text{Bu}_3\text{N}$ ) im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12h) wurde der verbliebene Rückstand in 60 ml 2N HCl gelöst. Das Wasser wurde im Vakuum abkondensiert ( $10^{-3}$  mbar,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und der Rückstand getrocknet.

Rohausbeute: 14.9 g entspr. 92.6 % d. Th.

Das Rohprodukt enthielt noch  $\text{NBu}_3\text{HCl}$ . Dieses ließ sich durch dreimaliges Umfällen aus Ethanol/Aceton fast vollständig entfernen. Hierzu wurde das rohe Guanidiniumchlorid **55** in ca. 20 ml Ethanol gelöst und unter Kühlung im Eisbad sowie starkem Rühren mit ca. 100 ml Aceton versetzt.

Ausbeute: 8.06 g entspr. 50.1 % d. Th.

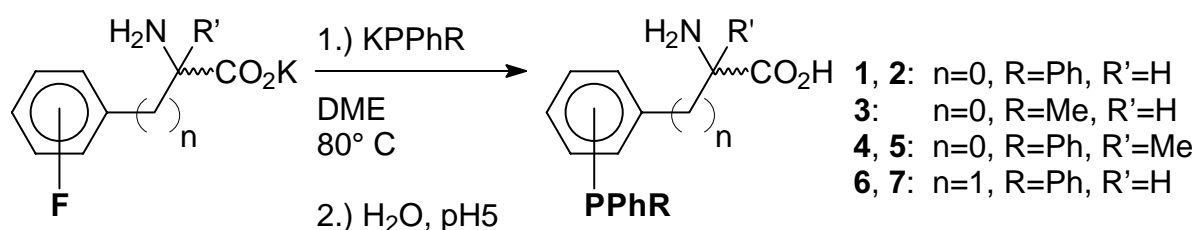
$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{PCl}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Molmasse:  $541.47 \text{ g mol}^{-1}$

ber. C 53.24 %    H 6.52 %    N 15.52 %

gef. C 52.45 %    H 5.95 %    N 15.20 %

## 7. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Weiterentwicklung der nucleophilen Phosphinierung von Fluoraromaten, ein Syntheseprinzip, das bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit<sup>28</sup> erfolgreich zur Darstellung von Triphenylphosphanderivaten mit  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  und  $-\text{CH}_2\text{NH}_2-$  Substituenten Anwendung fand. Bei der Umsetzung der Alkalimetallsalze von 2- bzw. 4-Fluorphenyl- $\alpha$ -aminosäuren mit  $\text{KPPhR}$  ( $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{Me}$ ) in DME als Lösungsmittel bilden sich unter nucleophiler Substitution des Fluoratoms die bislang nicht beschriebenen Phosphino-Derivaten der natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren Phenylglycin und Phenylalanin (**1**, **2**, **3**, **6** und **7**).

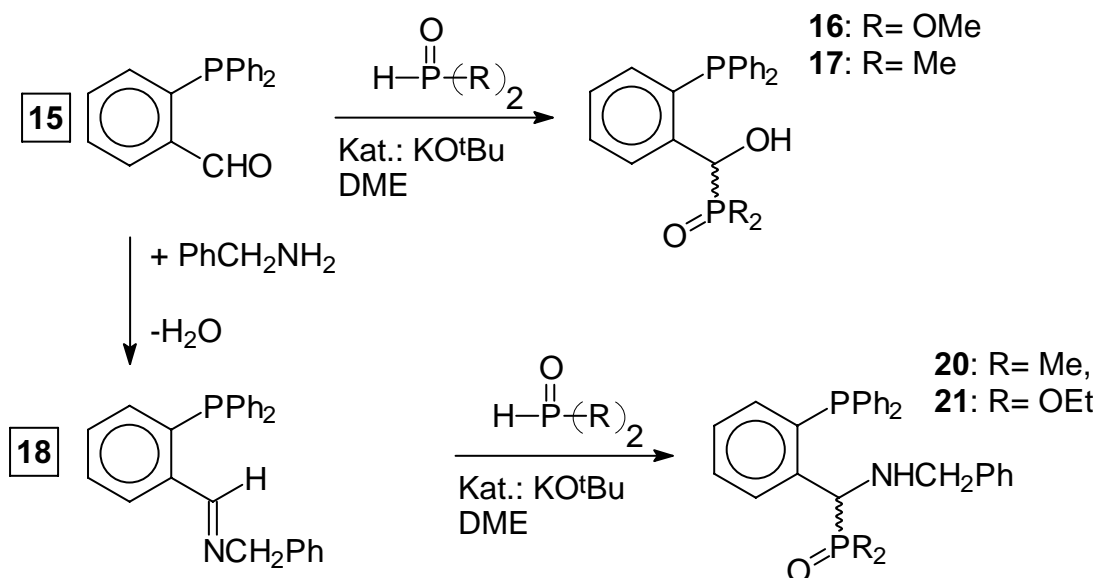


Durch analoge Umsetzung der Kaliumsalze von 2- bzw. 4-Fluorphenyl- $\alpha$ -methylglycin mit  $\text{Ph}_2\text{PK}$  werden die unter basischen Bedingungen konfigurationsstabilen Phenylglycinderivate **4** und **5** erhalten.

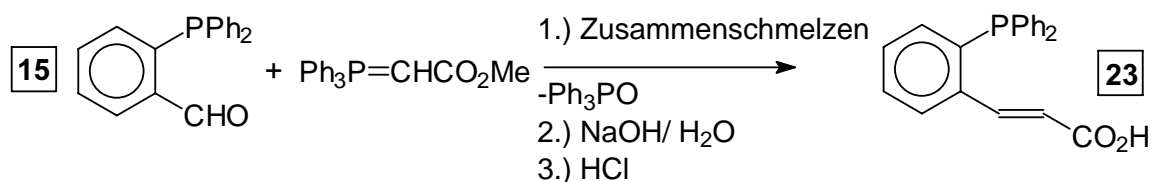
Am leicht zugänglichen Phosphanligand **1** wurden die typischen Derivatisierungs- und Schutzgruppenreaktionen von  $\alpha$ -Aminosäuren exemplarisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die sterisch anspruchsvolle, *ortho*-ständige Diphenylphosphinogruppe die Einführung von BOC durch Umsetzung mit  $(^t\text{BuOCO})_2\text{O}$  blockiert. Das N-Acetyl-Derivat **9** konnte jedoch in ausgezeichneten Ausbeuten durch säurekatalysierte Umsetzung von **1** mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  erhalten werden. Die Darstellung des Aminosäuremethylester-Salzes **10** gelang durch Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen von  $\text{MeOH}$ ,  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Der als Reagenz zum Aufbau von hydrophilen Triphenylphosphanderivaten interessante 2-Diphenylphosphino-benzaldehyd **15** konnte durch nucleophile Phosphinierung von geschütztem 2-Fluorbenzaldehyd in hervorragender Ausbeute erhalten werden. Der Aldehyd **15** erwies sich jedoch als sterisch zu anspruchsvoll, um über eine Ugi-Vierkomponenten-Kondensation proteinähnliche Seitenketten am Tri-

phenylphosphangerüst aufzubauen. Durch basenkatalysierte Addition von PH-funktionellen Verbindungen wie  $\text{HP(O)(OMe)}_2$  und  $\text{HP(O)Me}_2$  an die CO- Doppelbindung von **15** wurden neuartige  $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäure- Derivate (**16** bzw. **17**) zugänglich. Die analoge Additionsreaktion mit dem aus **15** leicht zugänglichen Aldimin **18** lieferte  $\alpha$ -Aminophosphonsäurederivate (**20** bzw. **21**).

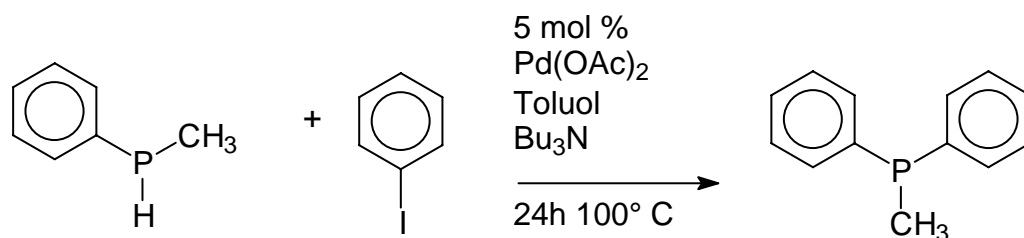


Darüber hinaus konnte **15** mit der resonanzstabilisierten Ylidverbindung  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  im Sinne einer Wittig- Reaktion zum Zimtsäureester **22** umgesetzt werden. Anschließende Verseifung des Esters lieferte die *trans*-Zimtsäure **23**, deren Natriumsalz eine ungewöhnlich hohe Wasserlöslichkeit aufweist ( $> 500 \text{ g } \mathbf{23} / 1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Optimierung eines neuen Syntheseverfahrens für funktionalisierte sekundäre und tertiäre Arylphosphane. Angeregt durch Literaturarbeiten<sup>96,97,99,100</sup> zu katalytisch durchgeführten Arylierungsreaktionen an Aminoverbindungen, Dialkylphosphiten und Silylphosphanen wurde erstmalig der Versuch unternommen, ein nicht geschütztes

sekundäres Phosphan (PhMePH) mit Jodbenzol zu arylieren. Als katalytisch aktive Komponente diente bei dieser Reaktion Palladium(II)acetat.



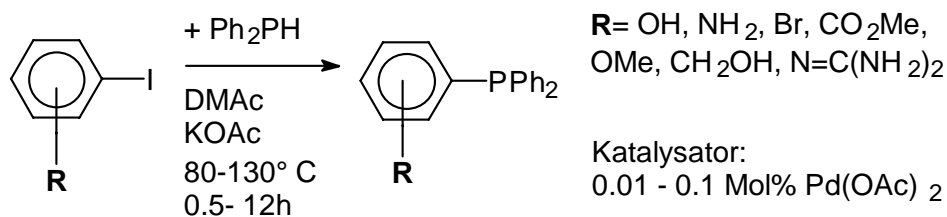
Die Umsetzung erfolgte glatt unter Bildung von Methyl-diphenylphosphan als einzigem Produkt.

Der Nachweis des katalytischen Prozesses bei Umsetzungen von PhMePH, Ph<sub>2</sub>PH und PhPH<sub>2</sub> mit funktionalisierten Jodaromaten erfolgte über zahlreiche Blindversuche. Ohne den Zusatz von Palladiumverbindungen konnten keine Arylierungen der eingesetzten Phosphane nachgewiesen werden.

Das entdeckte Verfahren erwies sich als flexible Synthesemethode zum Aufbau von funktionalisierten Derivaten des Triphenylphosphans. So konnte durch die vorliegende Arbeit gezeigt werden, dass sekundäre und primäre Aryl- und Alkylphosphane mit leicht zugänglichen Jodarylverbindungen zu hochfunktionalisierten Arylierungsprodukten der Eduktphosphane umgesetzt werden können. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Anwendungsbreite der P-C- Kupplungsreaktion von der elektronischen Natur und der Stellung der Substituenten im Jodaromaten unabhängig ist. Nach diesem Syntheseprinzip können also z.B. Ph<sub>3</sub>P- Derivate mit elektronenreichen Substituenten in den aromatischen Resten synthetisiert werden, die mit alternativen Synthesekonzepten (z.B. nucleophiler Phosphinierung von Fluoraromaten) nicht zugänglich sind, oder den Zugriff auf Schutzgruppentechniken erfordern. Als Lösungsmittel für die palladiumkatalysierte P-C- Kupplungsreaktion kommen protische (z.B. Alkohole) und aprotische Lösungsmittel (z.B. DMAc, CH<sub>3</sub>CN) zum Einsatz. Wasserhaltige Gemische der Lösungsmittel können ebenfalls ohne Einschränkung verwendet werden.

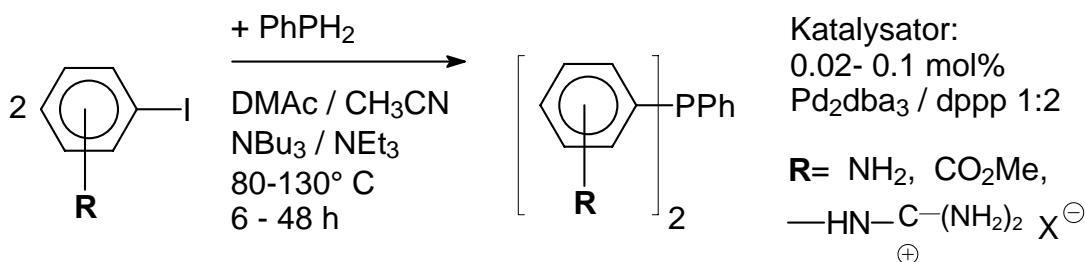
Für die Umsetzung von Diphenylphosphan hat sich ein Reaktionsmedium, bestehend aus KOAc als Hilfsbase und DMAc als Lösungsmittel bewährt. Als Präkatalysator wurde Pd(OAc)<sub>2</sub> in Konzentrationen von 0.01- 0.5 mol% verwendet.



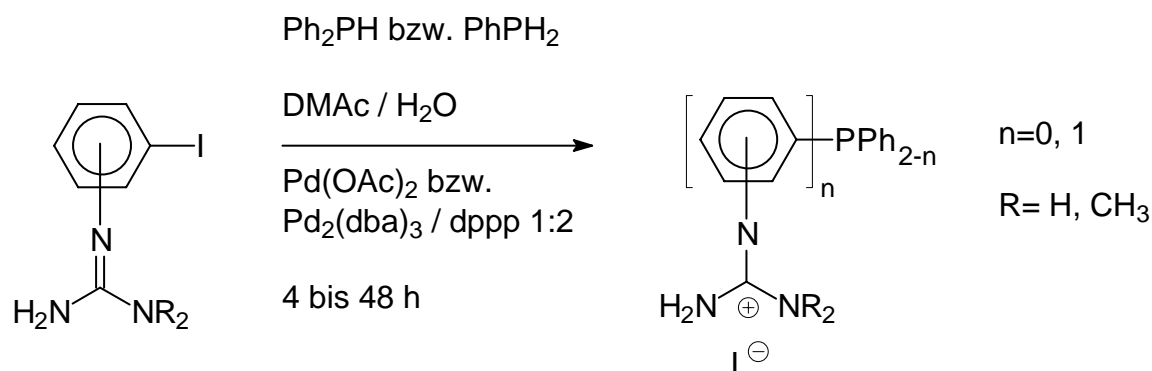


Die palladiumkatalysierte Umsetzung von primären Phosphanen mit Jodaromaten im molaren Verhältnis 1:1 gestattet darüber hinaus die selektive Synthese sekundärer Phosphate mit verschiedenen Substituenten in den aromatischen Resten. Die Bildung von tertiären Phosphanen unterbleibt in den meisten Fällen.

Für die ein- oder zweifache Arylierung von primären Phosphanen erwiesen sich aus Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und dppp intermediär gebildete Palladium(0)komplexe als aktiv und vermittelten einen homogenen Verlauf der Katalysereaktion.



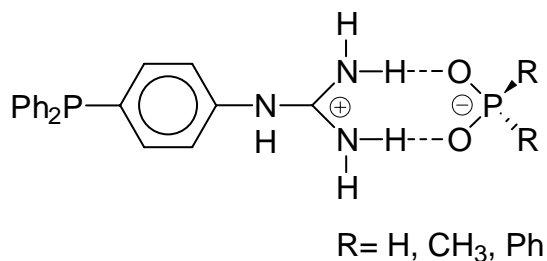
Durch Anwendung dieser neuartigen Reaktion gelang es auch, die vorher<sup>90</sup> nur über Mehrstufensynthesen zugänglichen "Guanidiniumphosphate" in einem Reaktionsschritt und in hohen Ausbeuten darzustellen.



Die Wasserlöslichkeit der mit Guanidiniumresten substituierten Triphenylphosphanderivate erwies sich als stark vom Gegenanion abhängig. Die bei der P-C-Kupplungsreaktion gebildeten Hydrojodide sind in Wasser nur wenig löslich. Durch alkalisches Aufarbeiten konnten die freien Guanidinbasen erhalten werden. Diese

sind durch Metathesereaktion mit einer Vielzahl von Säuren in die gut wasserlöslichen Salze (z.B. Hydrobromid und -chlorid) überführbar.

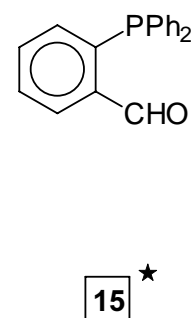
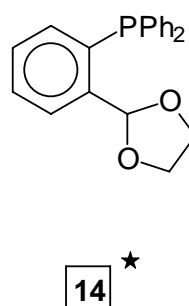
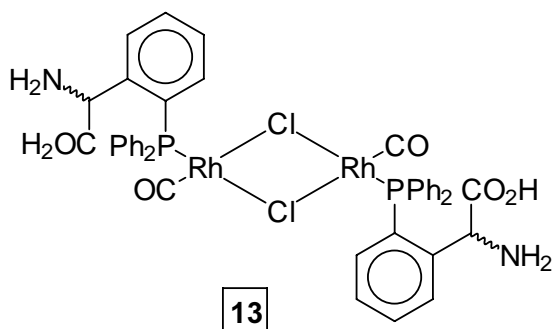
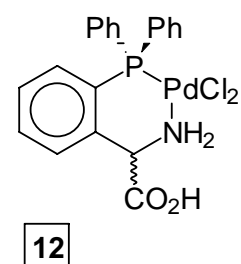
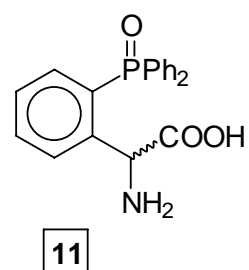
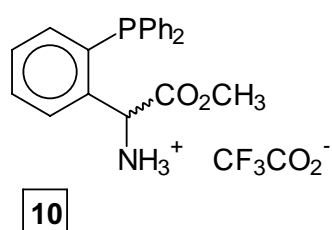
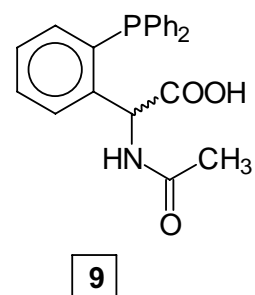
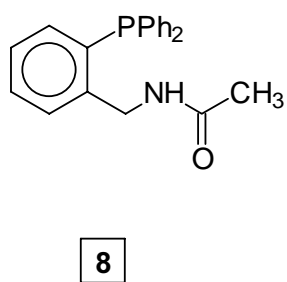
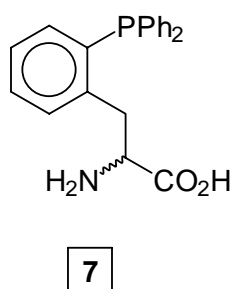
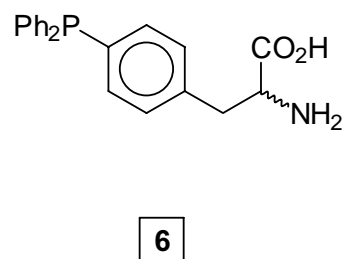
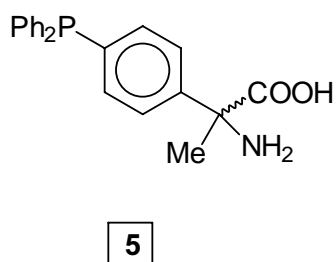
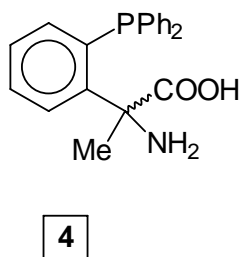
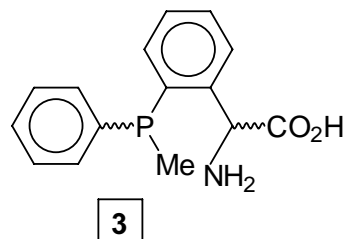
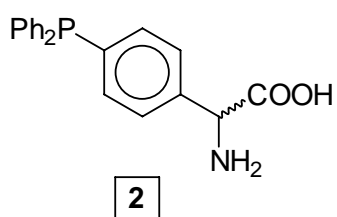
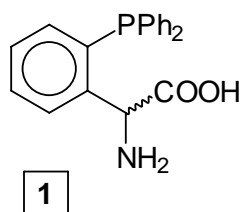
Das Kation des Guanidinphosphans **51** bildet bei der Zugabe von Oxoanionen wie  $\text{PH}_2\text{O}_2^-$ ,  $\text{PPh}_2\text{O}_2^-$  und  $\text{PMe}_2\text{O}_2^-$  gut kristallisierende Salze, die als Guanidinium-Oxoanionkomplexe mit Wasserstoffbrückenbindungen zu beschreiben sind.

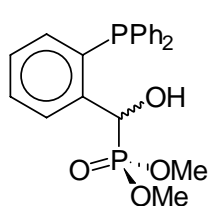


Die Bildung des oben skizzierten Komplexes mit R=Me wurde durch ein Zweiphasen-Austauschexperiment nahegelegt.

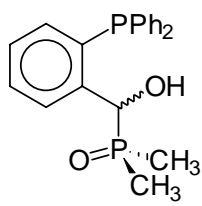
Die Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde durch detaillierte Analyse der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR- Experimente abgesichert. Von den Verbindungen **1**, **24** und **50** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

## 8. Liste der dargestellten Verbindungen

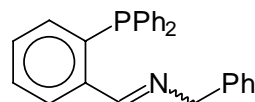




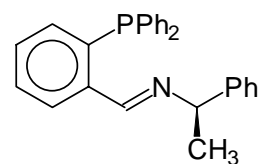
16



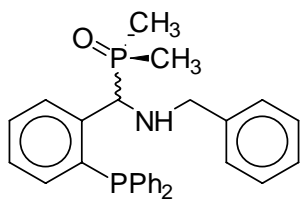
17



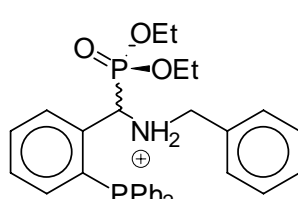
18 \*



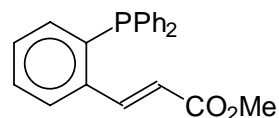
19



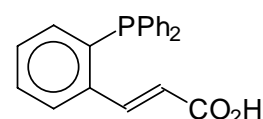
20



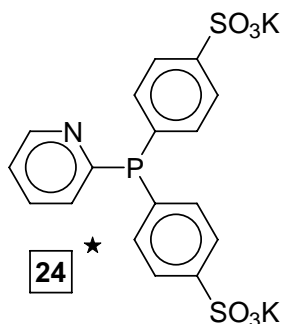
21

Br<sup>-</sup>

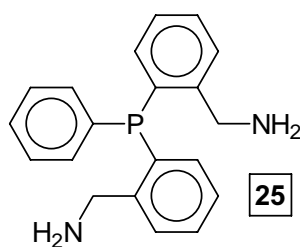
22



23



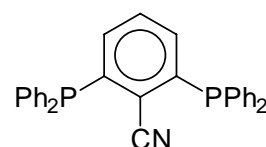
24 \*



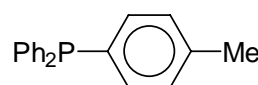
25

26

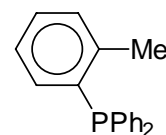
25-Bis-Hydrochlorid



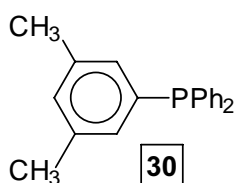
27



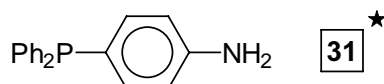
28 \*



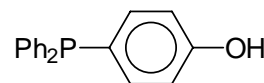
29 \*



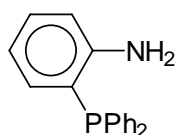
30



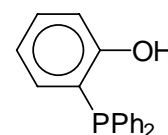
31 \*



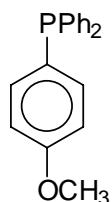
33 \*



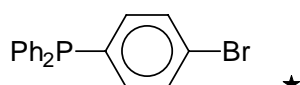
32 \*



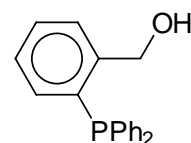
34 \*



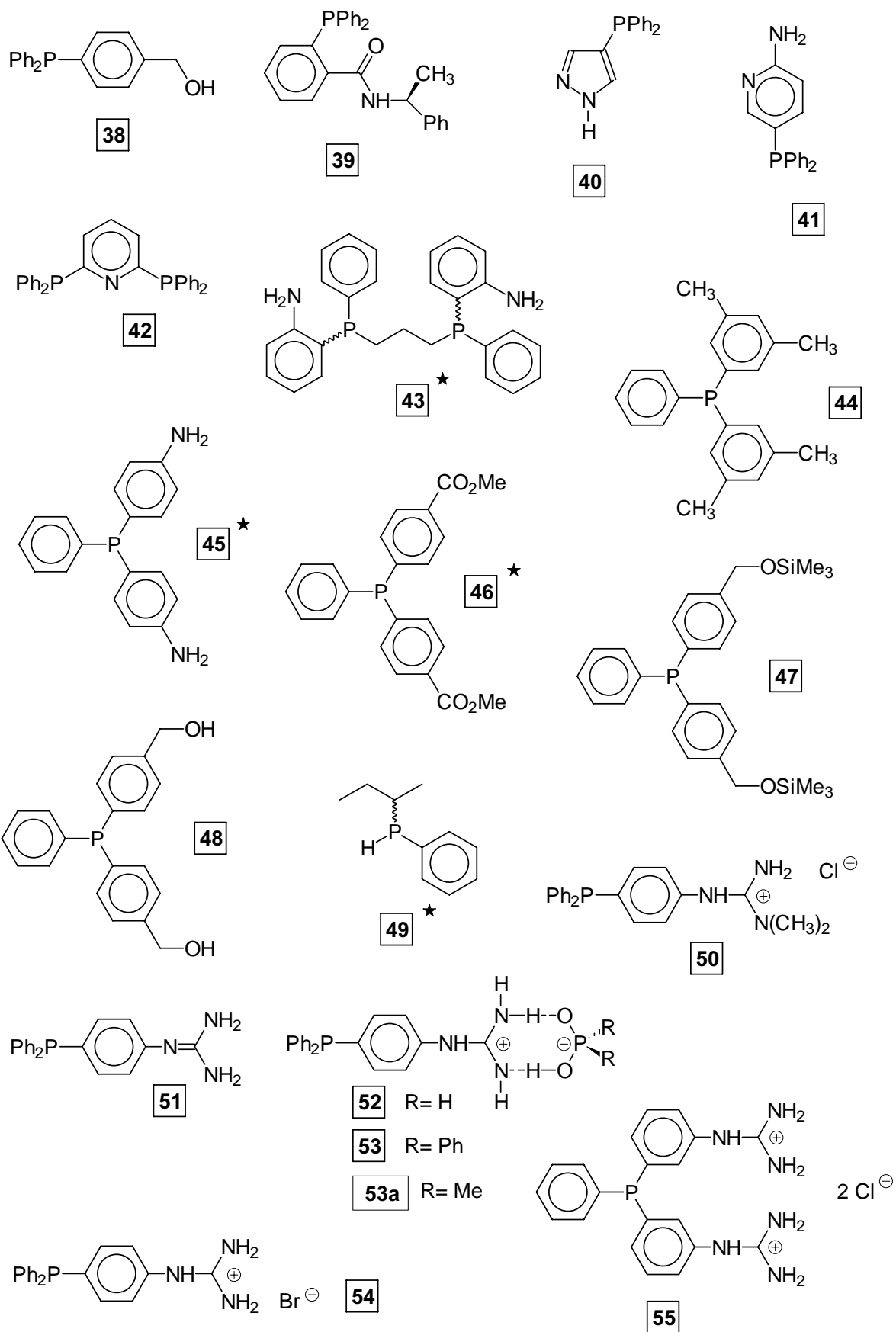
35 \*



36 \*



37



\* literaturbekannte Verbindung, durch neuartiges Verfahren synthetisiert

**9. Literaturliste**

- 1 J.M. Thomas, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 963
- 2 a) G.W. Parshall, *Industrial Applications of Homogenous Catalysis. A Review*, *J.Mol.Catal.* **4** (1978) 243  
b) F. Falbe, H. Bahrmann, *Chemie in unserer Zeit* **15** (1981) 37
- 3 I.I. Ioffe, L.M. Pissmen, *Heterogene Katalyse*, Akademie Verlag, Berlin 1975
- 4 a) L.S. Hegedus, *Transition Metals in Syntheses of Complex Molecules*, University Science Books, Mill Valley California USA 1994  
b) J.P. Harrington, *Transition Metals In Total Syntheses*, Wiley, New York USA 1990  
d) D. Seebach, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1363
- 5 a) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5518  
b) R.F. Heck, *Org. React.* **27** (1982) 345  
c) L.S. Hegedus, *Tetrahedron* **40** (1984) 2415  
d) F.R. Heck, *Palladium Reagents In Organic Reactions*, Academic Press, New York USA 1985  
e) J.Tsuji, *Organic Syntheses With Organic Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 980
- 6 a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975** 4467  
b) K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Syntheses* **3** (1991) 521  
c) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 253  
d) H.A. Diek, F.R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 259
- 7 a) J.K. Stille, *Pure & Appl. Chem.* **57** (1985) 1771  
b) J.K. Stille, *Angew. Chem.* **98** (1986) 504  
c) N.T. Mitchell, *Syntheses* (1992) 803
- 8 a) N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 72  
b) N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 314  
c) A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **57** (1985) 1749
- 9 a) Y. Zhang, E.J. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3454

- b) Y. Zhang, G. Wu, G. Agnel, E.J. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8590
- <sup>10</sup> A. Kalivretenos, J.K. Stille, L.S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 2883
- <sup>11</sup> a) B. Bosnich, *Chem. Ber.* **20** (1984) 808
- b) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 39
- <sup>12</sup> a) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2567
- b) W.S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **63** (1986) 222
- <sup>13</sup> a) K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4009
- b) Takasago Perfumery Co. Ltd., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5208
- c) K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, *Org. Synth.* **7** (1989) 44
- d) Y. Nakatani, K. Kawashima, *Synthesis* **1978**, 147
- <sup>14</sup> a) R. Noyori et al., *Org. Synth.* **76** (1988) 20
- b) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7932
- <sup>15</sup> W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1588
- <sup>16</sup> R.T. Smith, R.K. Ungar, L.J. Sanderson, M.C. Baird, *Organometallics* **2** (1983) 138
- <sup>17</sup> a) W. Keim, T.M. Shryne, R.S. Bauer, H. Chung, P.W. Glockner, H. van Zwet, SHELL Int. Res.), **DE 2054009** (1963)
- b) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **56** (1984) 850
- <sup>18</sup> W.Keim, M.Peukert, *Organometallics* **2** (1983) 549
- <sup>19</sup> a) B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmidt, E. Wiebus, (Ruhchemie AG), **DE 3, 234, 701** (1982), **CA 100** (1984) 194022k
- b) E.G. Kuntz (Rhone- Polenc- Ind.) **FR 2, 314, 190** (1975)
- <sup>20</sup> W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, .Bahrman, W. Konkol, *Angew. Chem.* **102** (1990) 408
- <sup>21</sup> W.L. Olmstead, Z. Margolin, F.G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3295
- <sup>22</sup> O. Herd, K.P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W.S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1097

- 23 D.H. Aue, M.T. Bowers, *Gas Phase Chemistry*, Academic Press, New York 1979
- 24 D.W. Berman, V. Anichich, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1239
- 25 a) J.A. Zoltewicz, *Top. Curr. Chem.* **59** (1975) 33  
b) J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, Amsterdam 1968
- 26 a) M.J. Strauss, *Chem. Rev.* **70** (1970) 667  
b) C.F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 147
- 27 G.P. Briner, J. Miller, M. Liveris, P.G. Lutz, *J. Chem. Soc.* (1954) 1265
- 28 a) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998** 73  
b) Diplomarbeit Michael Tepper, FB 9 Chemie, BUGH Wuppertal 1994  
c) Diplomarbeit Martin Hingst, FB 9 Chemie, BUGH Wuppertal 1994
- 29 a) R.W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York 1967  
b) J.D. Roberts, D.A. Semenov, E.H. Simmons, J.R. and L.A. Carlsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 601
- 30 K. Issleib, H. Tzschach, H.U. Bock, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2931
- 31 K. Issleib, F. Krech, M. Riemer, A. Zschunke, *Phosphorus & Sulfur* **22** (1985) 349
- 32 a) K. Issleib, M. Riemer, H. Schmidt, A. Zschunke, *Phosphorus & Sulfur* **17** (1983) 237  
b) M. Riemer, A. Zschunke, *Z. Chem.* **24** (1984) 349
- 33 G.M. Kosolapoff, *"Organic Phosphorus Compounds"*, Bd. 1, Wiley Interscience New York, London, Sydney, Toronto 1972
- 34 T.F. Magnera, G. Caldwell, J. Sunner, S. Ikuta, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6140
- 35 G.C. Barret, *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Chapman & Hall, London 1985
- 36 Y. Hayashi, N. Sekiyama, S. Nakanishi, D.E. Dane, E.F. Birse, P.M. Udvarheli, J.C. Watkins, *Neuroscience* **14** (1994) 3370
- 37 S.R. Gilbertson, G.W. Starkey, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 2922
- 38 A.H. Clifford, A.K. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 151



- 39 a) S.O. Grim, A.W. Yankowsky, J. Org. Chem. **42** (1977) 1236  
b) S. Berger, S. Braun, H.O. Kalinowski, "NMR- Spektroskopie der Nichtmetalle", Bd. 3, S.7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1993
- 40 M. Grand, B.V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 5315
- 41 mein Dank für die Messung am 500 MHz- Gerät gilt: Simon Wilde, BSc- Arbeit - April 1999, Department of Chemistry, University of Bristol, GB und Herrn Prof. M. Murray
- 42 T. Bundgaard, H.J. Jakobsen, Acta Chem. Scand. **26** (1972) 2548
- 43 V.M.S. Gil, W. von Philipsborn, Magn. Res. Chem. **27** (1989) 409
- 44 M.Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W.S. Sheldrick, Tetrahedron Letters **38**,13 (1997) 2257
- 45 P.G. Jönsson, A. Kvik, Acta Cryst. **B28** (1972) 1827
- 46 a) B.J. Dunne, A.G. Orpen, Acta Cryst. **C47** (1991) 345  
b) J.J. Daly, J. Chem. Soc. **1964** 3799
- 47 D.S. Kamp, S.W. Wang, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 1053
- 48 E. Wünsch, Houben- Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd 15/1, S. 34, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1974
- 49 a) E. Ware, Chem. Rev. **46** (1950) 403  
b) L.H. Goodson, I.L. Honigberg, J.J. Lehmann, W.H. Burton, J.Org. Chem. **25** (1960) 1920  
c) S.N. Rastroggi, J.B. Bindra, N. Anand, Ind. J. Chem (1971) 1175
- 50 D.J. Brauer, S. Roßenbach, S. Schenk, O. Stelzer, M. Tepper, J. Organomet. Chem, in Druck
- 51 E. Fischer, Chem. Ber. **37** (1904) 3062
- 52 H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, Organometallics **11** (1992) 1126  
A.C. Jeffrey, T.B. Rauchfuss, Inorg. Chem., **18** (1979) 2658
- 53 T. Rauchfuss, D.M. Roundhill, J. Organometallic Chem. **59** (1973) C30
- 54 S.R. Gilbertson, X. Wang, J. Org. Chem. **61** (1996) 434
- 55 H. Lei, M.S. Stoakes, K. P.B. Herath, J. Lee, A.W. Schwabacher, J. Org. Chem. **59** (1994) 4206
- 56 O. Keller, W. Keller, G. van Look, G. Wersin, Organic Syntheses **63** (1984) 160

- 57 M. und A. Bodanszky, *The Practice of Peptide Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1984
- 58 G.A. Grey, J. Am. Chem. Soc., **95** (1973) 7736
- 59 W.A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, **DE 3921 295 A1** (1991)
- 60 D.M. Roundhill, R.A. Bechtold, S.G.N. Roundhill, Inorg. Chem. **19** (1980) 284
- 61 K. Tani, L.D. Brown, J. Ahmed, J.A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 7876
- 62 S.B. Wild, *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth compounds*, Chap. 3, Edt. S. Patai, 1994 J. Wiley & Sons
- 63 a) P.H. Leung, A.C. Willis, S.B. Wild, Inorg. Chem. **31** (1992) 1406  
b) C.E. Barclay, G. Deeble, R.J. Doyle, S.A. Elix, G. Salem, T.L. Jones, S.B. Wild, A.C. Willis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1995) 57  
c) N.K. Roberts, S.B. Wild, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6254
- 64 C.E. Barclay, G. Deeble, R.J. Doyle, S.A. Elix, G. Salem, T.L. Jones, S.B. Wild, A.C. Willis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1995) 57
- 65 a) E.K. Baylis, C.D. Campbell, J.G. Dingwall, J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1984) 2845  
b) L. Maier, Phosphorus and Sulfur **14** (1983) 295  
c) P. Kafarski, B. Lejczak, Phosphorus, Sulfur and Silicon **63** (1991) 192
- 66 J.E. Hoots, T. Rauchfuss, D.A. Wroblewski, Inorg. Synth. **21** (1992) 175
- 67 S.J. Coote, G.J. Dawson, C.G. Frost, J.M.J. Williams, Synlett (1993) 509
- 68 H. Günther, *NMR- Spektroskopie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1983, S. 175
- 69 I. Ugi, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. 4, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstraße, 1966
- 70 I. Ugi, C. Steinbrückner, Chem. Ber. **94** (1961) 2802
- 71 a) A. Weißberger, H. Mainz, E. Strassner, Chem. Ber. **62** (1929) 1952  
b) P. Bergmann, H. Paul, Z. Chem. **6** (1966) 339
- 72 a) A.R. Stiles, F.F. Rust, W.E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 3282  
b) M.M. Rauhut et al., J. Org. Chem. **26** (1961) 5138
- 73 a) A.R. Stiles, F.F. Rust, W.E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 714  
b) M.S. Kharasch, R.A. Mosher, I.S. Bengelsdorf, J. Org. Chem. **25** (1960) 1000

- 74 a) A.N. Pudowik, B.A. Arbusow, Dokl. Akad. Nauk SSSR **73** (1950) 327,  
CA **45** (1951) 2853  
b) N. Kreutzkamp, H. Schindler, Arch. Pharm. **295** (1962) 28
- 75 E.K. Fields, J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 1529
- 76 H. Zimmer, J.P. Bercz, Liebigs Ann. Chem. **686** (1965) 107
- 77 a) W.S. Abramow, N.A. Iljina, Z. obsc. Chim. **24** (1954) 124, CA **49** (1954)  
4215  
b) R.L. McConnell, H.W. Coover, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 1961
- 78 S. Berger, S. Braun, H.O. Kalinowski, *"NMR- Spektroskopie der Nicht  
metalle"*, Bd. 3, S.135, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1993
- 79 S. Freeman, W.J. Irwin, C.H. Schwalbe, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**  
(1991) 263
- 80 B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, Chem. Rev. **89** (1989) 863
- 81 M. Schlosser, E.L. Eliel, N.L. Allinger (Hrsg.), *Topics in Stereochemistry*, Bd. 5,  
John Wiley & Sons, New York 1970
- 82 a) A. Maerker, Org. Reactions **14** (1965) 270  
b) B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, Chem. Rev. **89** (1989) 863
- 83 G. Wittig, W. Haag, Chem. Ber. **88** (1955) 1654
- 84 K. Issleib, R. Kümmel, J. Organometal. Chem. **3** (1965) 84
- 85 W. Kuchen, H. Buchwald, Chem. Ber. **91**(1958) 2296
- 86 a) O. Herd, A. Heßler, K.P. Langhans, O. Stelzer, J. Organomet. Chem. **475**  
(1994) 99  
b) F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W.S.  
Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, Inorg. Chem. **35** (1996) 4103
- 87 H. Günther, *NMR- Spektroskopie*, 2. verbesserte Auflage, Georg Thieme  
Verlag Stuttgart 1983, S. 319
- 88 J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic  
Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, S. 280ff, Pergamon Press, Oxford, London,  
New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig und Lourdes 1966
- 89 L. Maier (Hrsg. L. Maier, G.M. Kosolapoff), *Organic Phosphorus  
Compounds*, Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1972, Bd. **1**, S. 1
- 90 A: Heßler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F.P. Schmidtchen, J. Org. Chem.  
**62** (1997) 2362

- 91 A. Heßler, *P,N- Hybridliganden und N- funktionalisierte Phosphane*,  
Dissertation BUGH Wuppertal 1996
- 92 J.E. Swartz, J.F. Brunnet, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 340
- 93 a) E. Campaigne, W.L. Archer, *Org. Synth.* **IV** (1963) 331  
b) J.H. Wood, R.W. Bost, *Org. Synth.* **IV** (1955) 98
- 94 R. Adams, C.R. Noller, *Org. Synth.* **I** (1941) 109
- 95 Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics*  
**8** (1989) 542
- 96 a) A.S. Guram, R.A. Rennels, S.L. Buchwald, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1456  
b) M. Beller, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1436
- 97 T. Imamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5243
- 98 T. Imamoto, T.Oshiki, T. Onozawa, M. Matsuo, T. Hikosaka, M. Yanagawa,  
*Heteroatom. Chem.* **3** (1992) 563
- 99 A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4324
- 100 I.P. Beletskaja, Y.A. Veits, V.A. Leksunkin, V.L. Voss, *Izv. Akad. Nauk Ser.*  
*Khim.* **7** (1992) 1645
- 101 Ch. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallchemie“, B.G. Teubner, Stuttgart  
1988, 2. Auflage, S. 488
- 102 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975** 4467
- 103 H. Dibowski, F.P. Schmidtchen, *Tetrahedron* **51** (1995) 2325
- 104 O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*  
**522** (1996) 69
- 105 O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, *Catalysis Today* **42**  
(1998) 413
- 106 a) B. Zeeh, J.B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1969** 111  
b) D.H. Williams, R.S. Ward, R.G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 966
- 107 G.P. Schiemenz, K. Röhlk, *Phosphorus* **1** (1971) 187
- 108 a) M.K. Cooper, J.M. Downes, P.A. Duckworth, *Inorg. Synth.* **25** (1989) 129  
b) M.K. Cooper, J.M. Downes, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 880
- 109 R.J. Doyle, G. Salem, A.C. Willis, *Chem. Commun.* (1994) 1587
- 110 a) Z. Yin, Y. Yan, H. Zuo, B. Fell, *J. Prakt. Chem.* **338** (1996) 124

- b) D.E. Bergbreiter, I. Zhang, V.M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9295
- 111 a) T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2966
- b) H.D. Empsall, B.L. Shaw, B.L. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1500
- 112 H. Luo, I. Setyawati, S.J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2287
- 113 a) O. Neunhoeffer, L. Lamza, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2519
- b) E.N. Tsvetkov, P.I. Lobanov, M.M. Makhamatkhanov, M.I. Kabachnik, *Tetrahedron* **25** (1969) 5623
- 114 a) M. Beller, J.G.E. Krauter, A. Zopf, S. Bogdanovic, *Catal. Today* **48** (1999) 279- 290
- b) M. Beller, J.G.E. Krauter, A. Zopf, *Angew. Chem.* **109** (1997) 193- 195
- 115 A. von Zon, G.J. Torny, J.H.G. Frijns, *Recl. Trav. Chim. Pays- Bas* **102** (1983) 326
- 116 T.L. Schull, J.C. Fettinger, D.A. Knight, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1487
- 117 V.Z. Williams, K.B. Wiberg, *Organic Syntheses* **49** (1969) 66
- 118 Diplomarbeit Thomas Nickel, Fb9 - Chemie, BUGH Wuppertal, 1996
- 119 Diplomarbeit Peter Machnitzki, Fb9 - Chemie, BUGH Wuppertal 1996
- 120 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 236
- 121 G.P. Schiemenz, U.-H. Siebeneick, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1883
- 122 F. Magidson, M. Menshikov, *Chem. Ber.* **58** (1925) 113
- 123 T.J. Batterham, *NMR- Spektre of Simple Heterocycles (General Heterocyclic Chemistry Series)*, Vol. 2, Wiley Interscience, New York 1973
- 124 R.H. Wiley (Hrsg.), [Pyrazoles, Pyrazolines, Indazoles and Condensed Rings], *The Chemistry of the Heterocyclic Compounds*, Vol. 22, J. Wiley & Sons, Intersc. Publ. New York 1967
- 125 H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C- NMR- Spektroskopie*, Thieme Verlag Stuttgart, New York 1984, S. 284
- 126 a) R.F. Heck, *Org. React.* **27** (1982) 345
- b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, J. Wiley, New York 1986

- 127 a) C.M. Broßmer, *Neue Katalysatoren für die Heck- Olefinierung von Chlor- und Bromaromaten*, Dissertation TU München 6.10.1994  
b) W.A. Herrmann, Ch. Broßmer, K. Öfele, C.P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1989  
c) M. Beller, H. Fischer, W.A. Herrmann, K. Öfele, Ch. Broßmer, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1992
- 128 a) S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, A.A. Willi, *J. Chem. Soc.* **1958** 276  
b) W. Keim, R.P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **92** (1994) 21  
c) J.A. van Doorn, N. Meijboom, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **42** (1989) 211  
d) T.L. Schull, J.C. Fettinger, D.A. Knight, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6717
- 129 a) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **553** (1998) 39  
b) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, J. Blotevogel- Baltronat, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **501** (1995) 293  
c) I. Thot, B.E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1** (1990) 895  
d) E. Renaud, R.B. Russell, S. Fortier, S.J. Brown, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **419** (1991) 403
- 130 a) G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan, B. Waegell, J.P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **59** (1990) 1  
b) U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1731
- 131 M. Charton, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 969
- 132 K.T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 590
- 133 a) P. Gund, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 100  
b) J. Klein, *Tetrahedron* **39** (1983) 2733  
c) T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1997) 7036
- 134 D.A. Baldwin, L. Denner, T.J. Egan, A.J. Markwell, *Acta Crystallogr., Sect.C*, **42** (1986) 1197
- 135 M. Tepper, A. Heßler, O. Stelzer, F.P. Schmidtchen, H. Dibowski, H. Bahrmann, M. Riedel, *DE 197 01 245 C 1*, (1998)
- 136 S. Berger, S. Braun, H.O. Kalinowski, "NMR- Spektroskopie der Nichtmetalle", Bd. 2, S. 21, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1993

- 137 a) R. Botto, J. Schwarz, D. Roberts, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77** (1980) 23  
b) B. Clement, T. Kämpchen, Chem. Ber. **119** (1986) 1101
- 138 V. Shomaker, D.P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 37
- 139 E.G. Steward, D. Warner, G.R. Clarke, Acta Cryst. **B30** (1974) 813
- 140 P.H. Boyle, A.P. Davis, K.J. Dempsey, G.H. Hosken, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 1875
- 141 D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford 1980
- 142 W. Bunge, *Methoden der organischen Chemie*, Vol. 1/2, (Hrsg.: Houben, Weyl, Müller), Thieme Verlag Stuttgart, 1952, S. 765
- 143 M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, Inorg. Syntheses **14** (1973) 4
- 144 *Organikum*, Nachdruck der 15. überarbeiteten Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S.600