

# **Effiziente Katalysatoren für die regioselektive Hydroformylierung von Olefinen zu unverzweigten Aldehyden**

## ***Inaugural-Dissertation***

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

*Dr. rer. nat.*

angefertigt im Fachbereich 9, Chemie, der  
Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

**Dietmar Hoff**

Wuppertal 2002

Eingereicht am: 23.10.2002

Mündliche Prüfung am: 16.12.2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Leitner

Für Brigitte, Timo und Malte

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2000 bis Dezember 2002 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9 der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal sowie in den Laboratorien der Celanese Chemicals Europe GmbH, Werk Ruhrchemie, in Oberhausen angefertigt.

Für die mir gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und die vielen wertvollen Diskussionen danke ich meinem verehrten Doktorvater

*Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer †*

ganz besonders. Herr Prof. Dr. O. Stelzer verstarb leider, für uns alle völlig überraschend, im Januar 2002 gegen Ende meiner experimentellen Arbeiten.

Den Herren Prof. Dr. H. Bürger (BUGH Wuppertal) und Prof. Dr. W. Leitner (RWTH Aachen) danke ich für die freundliche Übernahme der Betreuung der Arbeit.

Den Herren Dipl.-Ing. J. Arnold, Dr. H. W. Bohnen, Dr. R. Fischer und Dr. J. Herwig von der Celanese Chemicals Europe GmbH danke ich für die intensive Betreuung sowie die anregenden Diskussionen beim Anfertigen dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Biol. K. Behrendt (BUGH Wuppertal) danke ich für die Durchführung der CAS-Online-Recherchen sowie Frau I. Polanz und Frau Dipl.-Ing. E. Smets (beide BUGH Wuppertal) für die Aufnahme der zahlreichen NMR- und Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer (BUGH Wuppertal) danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Den Mitarbeitern der analytischen Laboratorien der Celanese Chemicals Europe GmbH danke ich für die Durchführung der GC- und IPC-Analysen.

Den Herren Dipl.-Chem. R. van Hal und Dr. P. Wasserscheid der RWTH Aachen danke ich für die Durchführung der Katalysetests in ionischen Flüssigkeiten.

Bei meinen Laborkollegen Frau S. Sturm, Herrn R. Buse, Herrn R. Fernandez Diaz, Herrn T. Klein, Herrn M. Oswald, Herrn N. Schöpfer und Herrn P. Skutta möchte ich mich für das äußerst freundliche Arbeitsklima, die kollegiale Zusammenarbeit und die vielfältige Hilfe insbesondere bei der Durchführung der Katalyseversuche herzlich bedanken. Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie der BUGH Wuppertal für die kollegiale Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Geduld und für die finanzielle Unterstützung.

# Abstract

The first part of this work deals with the synthesis of new phosphacyclic ligands with axial chirality as well as tricyclic phenoxazine and phenoxaphosphine backbones and their behaviour in rhodium-catalyzed hydroformylation of terminal and internal olefins. The phosphines **1-2a** have been prepared by treatment of cyclic lithium phosphides with 2,2'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl and -binaphthyl in good yields. The phosphine **3** has been synthesized by dilithiation of ferrocene and subsequent conversion with 10-chloro-2,8-dimethylphenoxaphosphine. The X-ray structure of **3** has been determined. Especially **2** gives very high activities and selectivities up to 96:1 favouring the formation of the linear aldehyde in rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene. The high isomerisation rates detected in hydroformylation of 1-octene with **2** lead also to selective formation of *n*-nonanal in rhodium-catalyzed hydroformylation of a 2-octene mixture.

The new phosphacyclic bis(phosphines) **4b-c**, **9b-c** and **10a-b** with wide natural bite angles as well as the bis(phosphines) with diphenylphosphino moieties **4a** and **9a** have been synthesized in a short and efficient procedure by treatment of alkylphenoxazine **4** or alkylphenoxaphosphines **9** and **10** with butyllithium and subsequent transformation with the respective chlorophosphine in good yields. The X-ray structure of **4a** and **4c** has been determined. The N-alkyl and P-alkyl groups in the backbone of the tricyclic bidentate ligands mediate good solubilities in organic solvents. In rhodium-catalyzed hydroformylation of terminal and internal olefines excellent activities and *n*-selectivities have been observed. With phosphines **4b** and **10b** *n*-selectivities up to 130:1 (1-octene), 10:1 (2-octene mixture) and 19:1 (raffinate II) favouring the formation of the linear aldehyde have been found. On reaction of **9a** and **9c** with oxygen selective oxidation of the P-atom in the backbone to **13** and **13a** has been observed. In the case of **13a** this leads to increased catalytical activity in the hydroformylation of 2-octene. The selective quarternisation of the hetero atom in the backbone has been realized by alkylation of **9c** to **14-14b**. With **14a** as ligand *n*-selectivities up to 50:1 combined with high activities in the biphasic hydroformylation of 1-octene in ionic liquids have been observed.

The second part of this work deals with the synthesis of new bidentate phosphines with benzo[*c*]phenanthrene skeleton and their behaviour in rhodium-catalyzed hydroformylation. The phosphines **16a-d** with wide bite angles are accessible by nucleophilic phosphination of 2,11-difluorobenzo[*c*]phenanthrene (**16**) with the respective metal phosphides. The fluoroaromatic compound **16** has been synthesized based on 4-fluorobenzaldehyde in five steps. The key step in the synthesis of **16** was the cyclisation reaction of the epoxide **18** to the hexahydrobenzo[*c*]phenanthrene **19**. By means of double cycloalkylation two six-membered rings have been formed in one step. Based on the analysis of the <sup>1</sup>H-NMR-spectrum and the X-ray structure of **19** the stereoselective and -specific formation of the *cis*-connected system has been proved. A mechanism of this reaction is postulated. The transformation of **19** with potassium-diphenylphosphide leads to bis-(phosphine) **20**. The bidentate ligand **20** gives excellent activities in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene. Also **16a** has proved to be an active ligand in rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene. The molecular structures of **16**, **16a**, **16d** and **19** have been determined by X-ray crystallography.

# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	NEUE ZWEIZÄHNIGE PHOSPHAZYKLISCHE LIGANDEN FÜR DIE RHODIUMKATALYSIERTE HYDROFORMYLIERUNG .....	17
3	NEUE ZWEIZÄHNIGE LIGANDEN MIT BENZO[C]PHENANTHREN- RÜCKGRAT .....	66
4	ZUSAMMENFASSUNG .....	91
5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	95
6	VERBINDUNGSVERZEICHNIS.....	147
7	LITERATURVERZEICHNIS .....	149

# Abkürzungsverzeichnis

<b>XX</b>	fortlaufende Nummerierung neu synthetisierter Verbindungen
(XX)	fortlaufende Nummerierung der Reaktionsgleichungen
[xx]	fortlaufende Nummerierung der Literaturhinweise
AIBN	$\alpha,\alpha'$ -Azo-diisobutyronitril
ber.	berechnet
BINAS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-binaphthyl, 4-8 fach sulfoniert
BISBI	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-biphenyl
BISBIS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-biphenyl, 4-6 fach sulfoniert
BMIM-PF <sub>6</sub>	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
br	breit
[(cod)Rh(hfacac)]	Cyclooctadien-Rhodium-hexafluoroacetylacetonat
d	Dublett (NMR)
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts (NMR)
dddd	Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts (NMR)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer (NMR)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dsp	Dublett von Septetts (NMR)
dt	Dublett von Tripletts (NMR)
$\delta$	chemische Verschiebung/ppm
2-EH	2-Ethylhexanol
et al.	und Mitarbeiter (et alii)
fl.	flüssig
gef.	gefunden
h	Stunden



jato	Jahrestonnen
${}^nJ(X,Y)$	Kopplungskonstanten der Kerne X und Y über n Bindungen (NMR)
<b>LXX</b>	fortlaufende Nummerierung literaturbekannter Verbindungen
m	Multiplett (NMR)
M <sup>+</sup>	Molekülion (MS)
m/e	Masseneinheit/Ladungseinheit (MS)
NAPHOS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-binaphthyl
qu	Quartett (NMR)
rel. Int.	relative Intensität
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
Rh-2EH	Rhodium-2-Ethylhexanoat
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sep	Septett (NMR)
sex	Sextett (NMR)
scCO <sub>2</sub>	superkritisches Kohlendioxid
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Turnover Frequency (Umsatzfrequenz)
TPP	Triphenylphosphan
TPPO	Triphenylphosphanoxid
TPPMS	Mono( <i>m</i> -sulfonatophenyl)diphenylphosphan-Natriumsalz
TPPDS	Bis( <i>m</i> -sulfonatophenyl)diphenylphosphan-Dinatriumsalz
TPPTS	Tris( <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz
tt	Triplett von Triplets (NMR)
ttd	Triplett von Triplets von Triplets (NMR)
ttt	Triplett von Triplets von Triplets (NMR)
UCC	Union Carbide Company

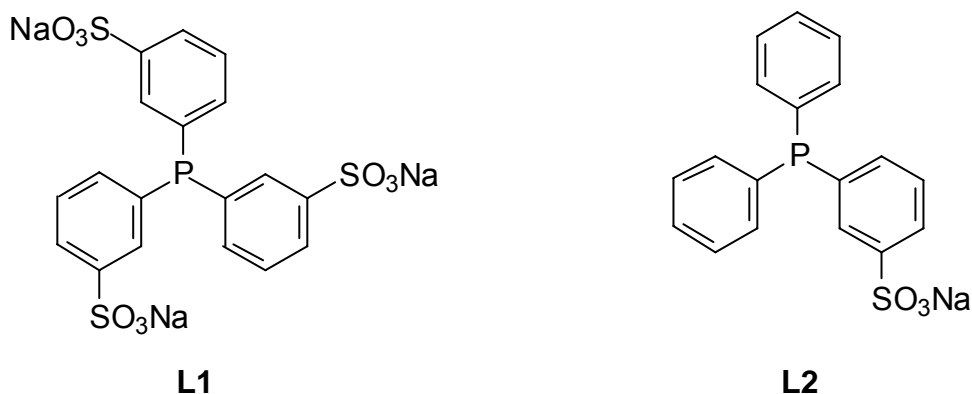


### 1.1.1 Katalysatoren

Im ursprünglichen Cobalt-Verfahren<sup>[3]</sup> diente  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Präkatalysator, der durch reduzierende Carbonylierung zum eigentlichen Katalysator  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  umgewandelt wurde. Nachteile dieses Verfahrens waren die drastischen Reaktionsbedingungen von 140 °C und 200 bar, ein ungünstiges *n/iso*-Verhältnis, relativ hohe Katalysatorausträge aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Cobaltcarbonylverbindungen und die teilweise Hydrierung des Olefins. Durch Zusatz von Alkylphosphanen zur Stabilisierung der Cobalt-Komplexe konnten die Reaktionsbedingungen gemildert werden. Dies führte jedoch zum verstärkten Auftreten von Hydrierungsprodukten. Cobaltkatalysierte Verfahren finden auch heute noch Anwendung für die Synthese von Spezialprodukten.

Die Entwicklung der Katalysatoren der zweiten Generation wurde im Jahre 1968 durch die Arbeiten von Wilkinson *et al.*<sup>[4]</sup> initiiert. Dabei kommt das ca. 1000-mal aktivere Rhodium in Kombination mit Triphenylphosphan zum Einsatz. Diese Katalysatoren führen zu einem besseren *n/iso*-Verhältnis, die Reaktion verläuft unter mildereren Bedingungen und die Bildung von Hydrierungsprodukten wird weitgehend unterdrückt. Als Nachteil verbleibt das Problem des Abtrennens des Katalysators vom Produkt, das aufwendige Verfahrensschritte erfordert<sup>[5]</sup>.

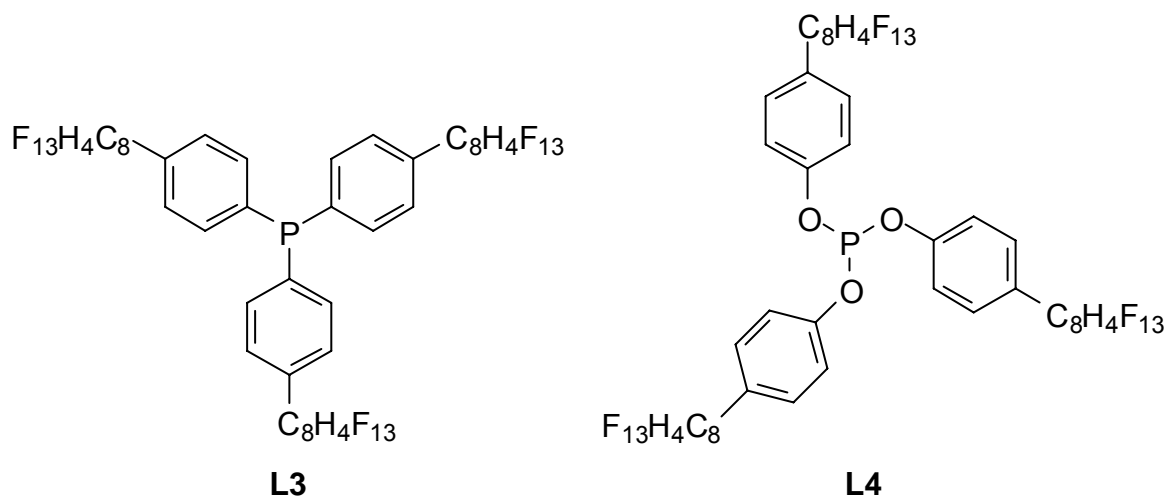
Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung der Hydroformylierungsreaktion wurde durch Einsatz von wasserlöslichen Katalysatoren im Zweiphasensystem in der dritten Generation erreicht. Im System Wasser/organisches Lösungsmittel lässt sich der wasserlösliche Katalysator auf einfache Weise durch Phasenseparierung von Substrat und Produkt abtrennen. Im Zweiphasensystem werden die Vorzüge der homogenen und heterogenen Katalyse vereint: Selektivität und Aktivität wie im homogenen System, Immobilisierung wie im heterogenen System. Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren<sup>[6]</sup> wurde 1984 erstmals das Prinzip der Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Rh-Komplexen des Trinatriumsalzes des Tris(*m*-sulfonatophenyl)phosphans (TPPTS, **L1**)<sup>[7][8]</sup> großtechnisch genutzt. Neben TPPTS werden Derivate des Triphenylphosphans mit geringerem Sulfonierungsgrad, wie z.B. das TPPMS (**L2**), in Form ihrer Rhodiumkomplexe bei Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen im Zweiphasensystem eingesetzt<sup>[9]</sup>.



Ein Nachteil des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens<sup>[6]</sup> ist jedoch die Begrenzung auf Substrate mit ausreichender Wasserlöslichkeit; Propen lässt sich so mit ausgezeichneter Geschwindigkeit hydroformylieren, während die geringere Wasserlöslichkeit bei höheren Olefinen (ab C<sub>6</sub>) zu geringen Umsatzgeschwindigkeiten führt<sup>[10]</sup>.

Aufgrund dieser Problematik sind in jüngster Zeit insbesondere zur Hydroformylierung höherer Olefine neuere Verfahren entwickelt worden. Durch den Einsatz von statischen Mischern im Zweiphasensystem lassen sich erheblich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen<sup>[11][12]</sup>. Ebenso sind Katalysatoren mit amphiphilen Phosphanen<sup>[13]</sup> als Liganden eingesetzt worden. Diese Phosphane zeichnen sich durch gute Löslichkeiten sowohl in unpolaren als auch polaren Lösungsmitteln aus. Die Hydroformylierungsreaktion wird im organischen Medium durchgeführt. Der Katalysator kann durch Extraktion mit Wasser zurückgewonnen werden. Horváth *et al.* setzten den perfluorierten Ligand P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei der einphasigen Hydroformylierung ein<sup>[14]</sup>. Der perfluorierte Rhodium-Phosphan-Komplex wird durch Extraktion mit perfluorierten Lösungsmitteln nahezu quantitativ wiedergewonnen. Ein geringer Anteil des fluorierten Lösungsmittels verbleibt allerdings dabei in der Produktphase. Von Koch und Leitner wurde superkritisches Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) als Lösungsmittel für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung eingesetzt<sup>[15]</sup>. Unter Verwendung von [(cod)Rh(hfacac)] sowie Rhodiumkomplexen von **L3** und **L4** als Katalysatoren werden gute Aktivitäten und Selektivitäten erzielt. Die Benutzung von scCO<sub>2</sub> als Lösungsmittel bringt eine Reihe Vorteile mit sich: gute Mischbarkeit mit den gasförmigen Reaktanden, Abwesenheit einer Phasengrenze flüssig/gasförmig, niedrige Viskosität und hohe Kompressibilität. Die perfluorierten Kohlenstoffketten in den Rhodiumkomplexen sind Voraussetzung für eine gute Löslichkeit der Katalysatoren in scCO<sub>2</sub>. Durch

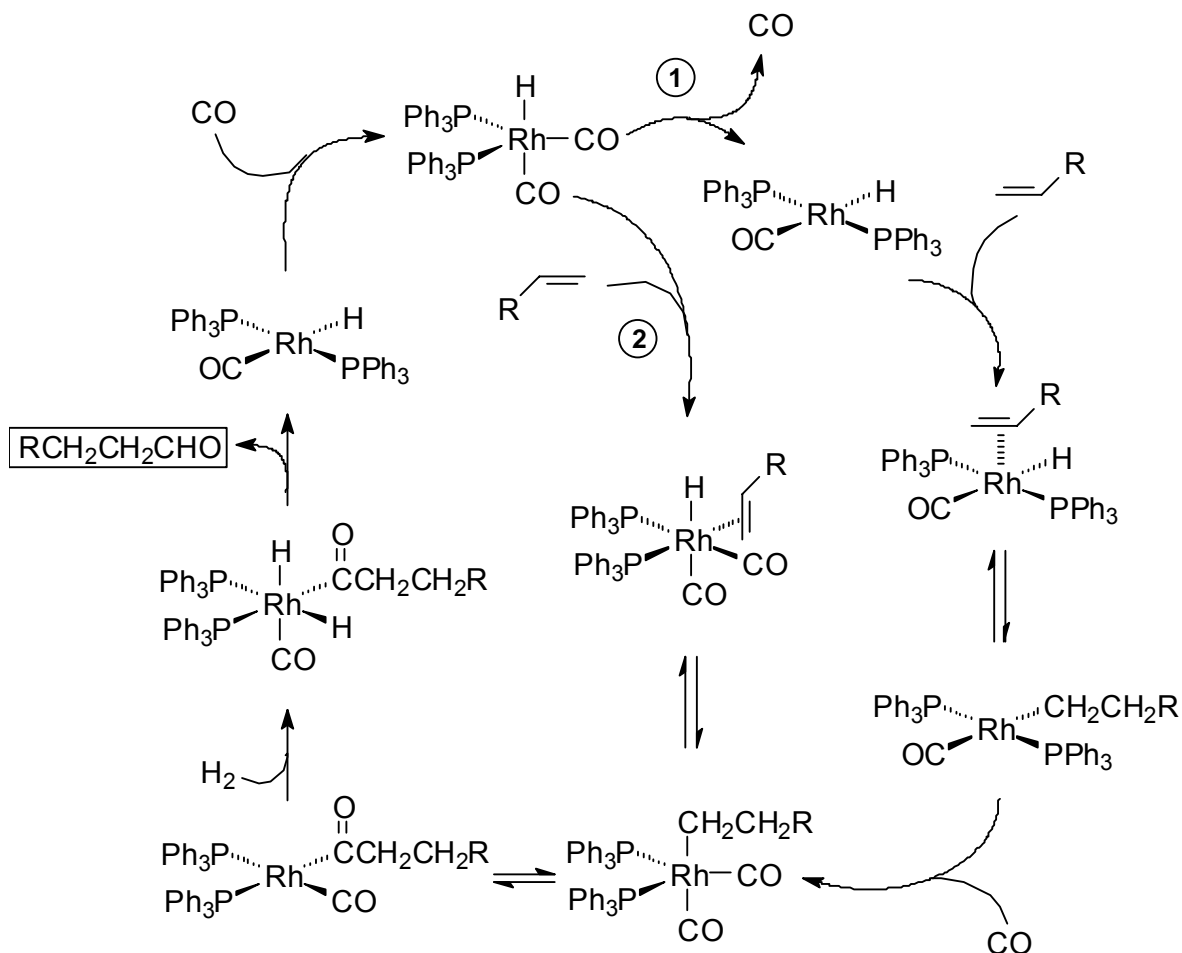
Variation von Druck und Temperatur können die Reaktionsprodukte der Hydroformylierung bequem vom Katalysator abgetrennt werden.



Als alternatives polares Katalysatormedium für Hydroformylierungsreaktionen schlugen Chauvin *et al.* neuartige ionische Flüssigkeiten vor<sup>[16]</sup> (Reviews s. Lit.<sup>[17]-[19]</sup>). In diesen Lösungsmitteln sind höhere Olefine ausreichend löslich, während die ionische Flüssigkeit in den Reaktionsprodukten nahezu unlöslich ist. Durch Einsatz von Phosphanen mit polaren Gruppierungen als Liganden wird eine hohe Katalysatorzurückgewinnbarkeit gewährleistet (s. auch Kapitel 1.2.4). Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit  $\text{scCO}_2$  als Co-Solvenz wurden von Cole-Hamilton *et al.* bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen mit TPPDS als Ligand eingesetzt<sup>[20]</sup>. Superkritisches Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) ist in vielen ionischen Flüssigkeiten sehr gut löslich, während die ionische Flüssigkeit in  $\text{scCO}_2$  quasi unlöslich ist. Der Katalysator verbleibt aufgrund der geringen Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  ausschließlich in der ionischen Flüssigkeit und kann durch Phasenseparation abgetrennt werden. Aufgrund der guten Mischbarkeit der Reaktanden in  $\text{scCO}_2$  soll der Transport der Gase in die ionische Flüssigkeit begünstigt werden.

### 1.1.2 Mechanismus

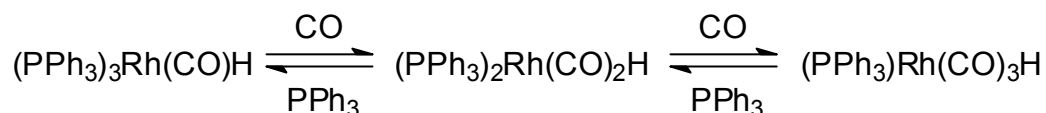
Als katalytisch aktive Spezies bei den Hydroformylierungsreaktionen wird der Komplex  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  angenommen<sup>[21]</sup>, der sich durch Dissoziation eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden aus dem Precursor  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  bildet. Der allgemein anerkannte Hydroformylierungszyklus (Schema 2) entspricht dem Heck-Breslow-Zyklus<sup>[22]</sup> für das Cobalt-Verfahren.



**Schema 2:** Hydroformylierungszyklus ((1) dissoziativer, (2) assoziativer Mechanismus)

Der erste elementare Schritt im dissoziativen Mechanismus (Schema 2, (1)) beinhaltet die Dissoziation eines CO-Liganden vom Präkatalysator zum ungesättigten  $(PPh_3)_2Rh(CO)H$ -Komplex. Die Koordination des Olefins, Formulierung des Alkylkomplexes durch Hydrid-Wanderung und Koordination eines CO-Liganden führt zum  $(PPh_3)_2Rh(CO)_2(alkyl)$ -Komplex, der sich durch Wanderung der Alkylgruppe in den ungesättigten  $(PPh_3)_2Rh(CO)(acyl)$ -Komplex umlagert. Nach oxidativer Addition eines Wasserstoff-Moleküls wird unter reduktiver Eliminierung Aldehyd und wieder der ungesättigte  $(PPh_3)_2Rh(CO)H$ -Komplex gebildet. Der erste Schritt des assoziativen Mechanismus (Schema 2, (2)) beinhaltet die Anlagerung des Olefins an den pentakoordinierten  $(PPh_3)_2Rh(CO)_2H$ -Komplex zur hexakoordinierten Spezies, die sich zum pentakoordinierten Alkylkomplex umlagert. Der weitere Verlauf entspricht dem des dissoziativen Mechanismus.

Der Anteil an gewünschten unverzweigten Produkten nimmt mit wachsender Ligandkonzentration und abnehmendem CO-Partialdruck zu (Schema 3). Unter solchen Bedingungen bilden sich bevorzugt Rhodiumspezies mit einer höheren Anzahl an Phosphanliganden. Aufgrund der größeren sterischen Abschirmung des Metallzentrums wird die Bildung der unverzweigten Alkyl- und Acylkomplexe und damit unverzweigter Reaktionsprodukte begünstigt<sup>[1][23]</sup>.

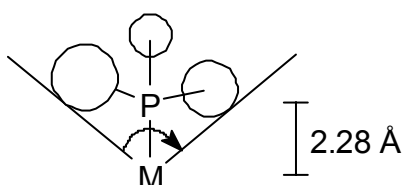


**Schema 3:** Präformierungsgleichgewicht

## 1.2 Entwicklung neuer Liganden für die Hydroformylierung

### 1.2.1 Monophosphanliganden

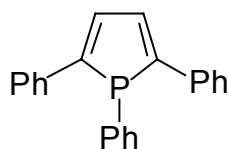
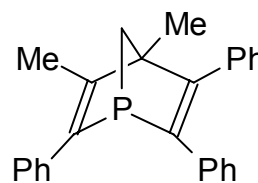
Raumbedarf und Basizität des Phosphanliganden sind von entscheidender Bedeutung für die Aktivität und Selektivität ihrer Komplexe bei katalytischen Reaktionen. Zur Beschreibung dieser Ligandeneigenschaften führte C. A. Tolman das Konzept des Cone Angle  $\theta$  und des elektronischen Parameters  $\chi$  ein<sup>[24][25]</sup>. Der Winkel  $\theta$  ist definiert durch den Kegel („cone“), der durch das Phosphoratom mit seinen Substituenten im Abstand von 2.28 Å zum Metallatom (M) im Komplex aufgespannt wird (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Cone Angle  $\theta$  in Metall-Phosphan-Komplexen

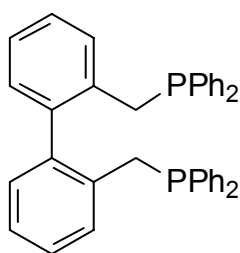
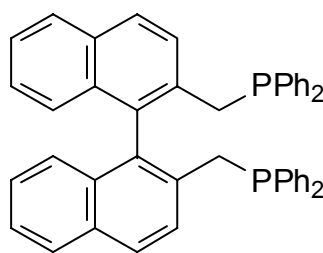
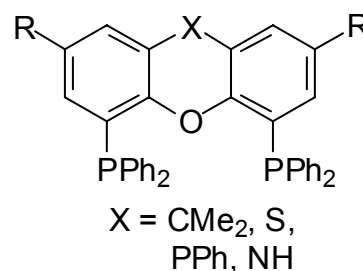
Der elektronische Parameter  $\chi$  ist definiert als die Verschiebung in Wellenzahlen der IR-Frequenz der symmetrischen C-O-Streckschwingung des jeweiligen (Phosphan)Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplexes gegenüber der IR-Frequenz des Referenzkomplexes (P(*t*-Bu)<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub>. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Monophosphanliganden wie **L5** und **L6** entwickelt, deren Aktivitäten bei Hydrofor-

mylierungsreaktionen ca. fünfmal höher sind im Vergleich zum TPP; die *n/i*-Selektivität liegt allerdings in derselben Größenordnung<sup>[26][27]</sup>.

**L5****L6**

### 1.2.2 Ditertiäre Phosphanliganden

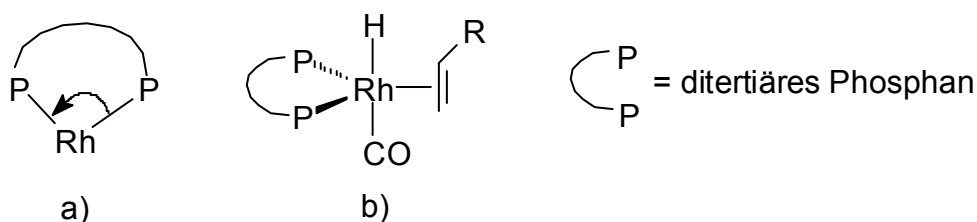
Die Rhodiumkomplexe der ditertiären Phosphane mit flexiblem Rückgrat BISBI (**L7**)<sup>[28]</sup> und NAPHOS (**L8**)<sup>[29]</sup> zeigen bei der Hydroformylierung von endständigen Olefinen mit niedrigem Phosphor-Rhodium-Verhältnis sehr hohe Aktivitäten und Selektivitäten.

**L7****L8****L9**

Die Rhodiumkomplexe der Liganden vom Xanthen-Typ (**L9**) zeigen bei der Hydroformylierung von 1-Octen sehr hohe Selektivitäten bis zu 95 % zugunsten des unverzweigten Aldehyds<sup>[30]-[32]</sup>. Dieser Liganden-Typ zeichnet sich durch ein starres Rückgrat aus, was zu geringen Isomerisierungs-Aktivitäten führt. Dies ist aufgrund der höheren Gesamtausbeute an Aldehyd durch geringere Isomerisierungsverluste bei der Hydroformylierung von endständigen Olefinen potenziell von Interesse. Die hohe Selektivität der Rhodium-Komplexe zweizähliger Phosphanliganden des Typs **L7-L9** lässt sich auf der Basis des Tolman-Konzeptes nicht befriedigend erklären. Es gilt als sicher, dass die hohe *n/i*-Selektivität bei rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsprozessen mit der Umwandlung des pentakoordinierten Komplexes H(Alken)Rh(CO)L<sub>2</sub> in den quadratisch planaren (Alkyl)Rh(CO)L<sub>2</sub>-Komplex verbunden ist<sup>[33]-[35]</sup> (vgl. Schema 2). Die diäquatoriale Anordnung der Phosphoratome, die einen „Bisswinkel“ (Abbildung 2a)) von ca.



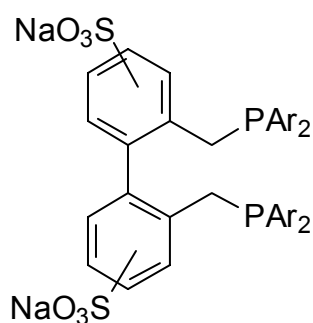
120° im trigonal-bipyramidalen Rh-Diphosphan-Komplex (Abbildung 2b)) erfordert, begünstigt die Bildung des *n*-Produkts. Dieser Zusammenhang wurde von Casey *et al.* an Liganden wie BISBI (**L7**) (Bisswinkel  $\beta_n = 113^\circ$ ,  $n/i = 66$ ) und dppe ( $\beta_n = 85^\circ$ ,  $n/i = 2.6$ ) eingehend untersucht. Obwohl Rechnungen an den quadratisch planaren *n*- und *i*-Alkyl-Rh-Komplexen diese Erklärung nicht bestätigen konnten, scheint trotzdem ein direkter Zusammenhang zwischen Bisswinkel und Regio-selektivität zu bestehen<sup>[36]</sup>.



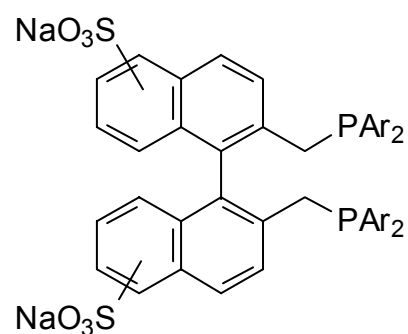
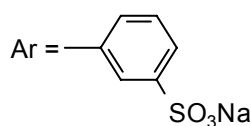
**Abbildung 2:** a) „Bisswinkel“  $\beta_n$  zweizähliger Phosphane  
b) Katalytisch aktiver Rh(I)-Komplex

### 1.2.3 Sulfonierte Phosphanliganden

Durch Direktsulfonierung von **L7** und **L8** gelang es Herrmann *et al.*, die daraus abgeleiteten wasserlöslichen Verbindungen BISBIS (**L10**)<sup>[37]</sup> und BINAS (**L11**)<sup>[38]</sup> darzustellen, die wie BISBI (**L7**) und NAPHOS (**L8**) bei der rhodium-katalysierten Hydroformylierung ausgezeichnete Aktivitäten und Selektivitäten zeigen. Die Katalyse wird nunmehr im vorteilhaften Zweiphasensystem durchgeführt. Die Sulfonierung der „benzylischen“ Phosphane **L7** und **L8** mit Oleum verläuft allerdings unübersichtlich und liefert, neben Produkten unterschiedlichen Sulfonierungsgrades, Phosphanoxide und Phosphansulfide, die nur schwer voneinander zu trennen sind<sup>[37]</sup>. Es wurden Anstrengungen unternommen, um das Ausmaß der Bildung der Nebenprodukte zu unterdrücken. Dies gelang durch die Entwicklung eines modifizierten Sulfonierungsverfahrens unter Zusatz von Borsäure<sup>[39]-[41]</sup>. Borsäure bildet mit Oleum ein superacides Medium, in dem das zu sulfonierende Phosphan in protonierter Form vorliegt und so gegen Oxidation durch Oleum geschützt ist.



L10

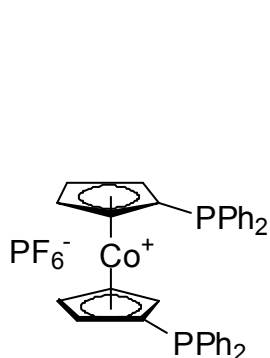


L11

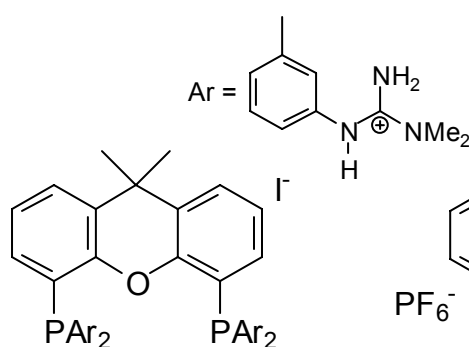
Mit diesem Verfahren lässt sich BINAS-8 als einziges Isomer in reiner Form isolieren. Es erwies sich jedoch als weit weniger katalytisch aktiv als andere BINAS-Derivate.

#### 1.2.4 Phosphane mit kationischen funktionellen Gruppen

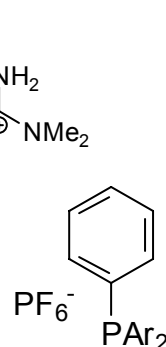
Die Implementierung eines Zweiphasenverfahrens zur Hydroformylierung von höheren Olefinen ist von großem Interesse. Die einphasige Reaktionsführung beinhaltet, insbesondere bei höhersiedenden Reaktionsprodukten, Verfahrensschritte, die zur Deaktivierung des Katalysators und Schädigung der Produkte führen können<sup>[5]</sup>. Aufgrund der geringen Löslichkeit höherer Olefine in der wässrigen Katalysatorphase ist die Anwendung des RCH/RP-Verfahrens<sup>[6]</sup> auf niedrigere Olefine begrenzt.



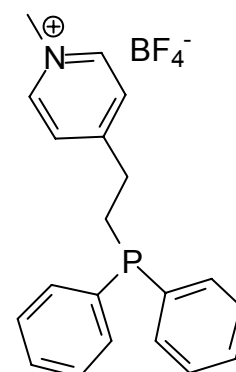
L12



L13



L14



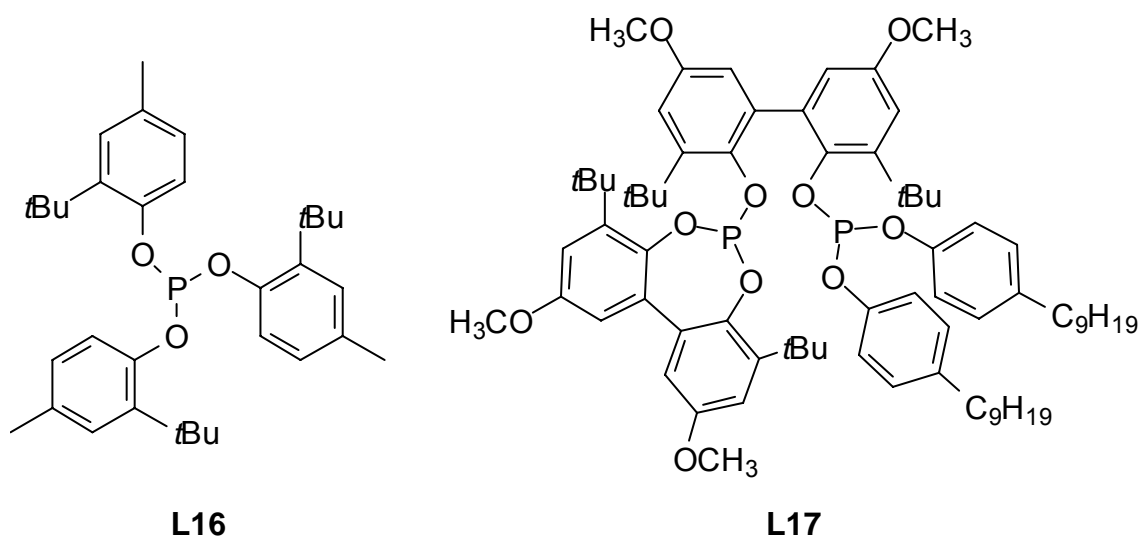
L15

Wie schon in Kapitel 1.1.1 erwähnt, wurden erstmals von Chauvin *et al.* ionische Flüssigkeiten als polares Katalysatormedium für Hydroformylierungsreaktionen benutzt. Die Autoren setzten TPP, TPPMS (L2) und TPPTS (L1) als Liganden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Penten in N,N'-Dialkylimidazolium-Salzen ein<sup>[16][42][43]</sup>. Keiner der eingesetzten Liganden zeigt je-

doch die gewünschte Kombination aus guter Aktivität, Selektivität und Katalysatorrückgewinnbarkeit.

In jüngster Zeit wurden ein- und zweizählige Phosphanliganden mit kationischen funktionellen Gruppen für die Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Das Cobalticinium-Salz **L12** zeigt bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in Butylmethylimidazolium-hexafluorophosphat eine um den Faktor zwei höhere Umsatzfrequenz als Triphenylphosphan und eine *n/i*-Selektivität von 16:1<sup>[44]</sup>. Noch höhere *n/i*-Selektivitäten von 21:1, jedoch bei deutlich geringerer Aktivität, werden mit dem zweizähligen polaren Phosphan **L13** erzielt<sup>[45]</sup>. Die einfach zugänglichen Monophosphanliganden **L14**<sup>[45]</sup> und **L15**<sup>[46]</sup> zeigen bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen bzw. 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten gute Aktivitäten und *n/i*-Selektivitäten von 2-3:1.

### 1.2.5 Phosphite



Beachtlicher Fortschritt in puncto Aktivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wurde durch den Einsatz von sperrigen Phosphiten als Liganden erreicht. Die Rhodiumkomplexe der Phosphite **L16** und **L17** zeigen äußerst hohe Aktivitäten bei der Hydroformylierung langkettiger Olefine und anderer reaktionsträger Alkene<sup>[47]-[50]</sup>. Bei der Hydroformylierung von 1-Alkenen unter Benutzung von **L16** wurde von Umsatzfrequenzen bis zu 160 000 Mol Produkt pro Mol Rhodium und Stunde berichtet<sup>[47]</sup>. Die hohe Aktivität ist das Ergebnis des sehr großen Cone Angle dieses sperrigen Ligandentyps. Der große Cone Angle verhindert die Koordination von mehr als einem Liganden am

Metallzentrum, was zur Folge hat, dass die katalytisch aktive Spezies ein sehr reaktiver Rh-Komplex ist.

Die Rhodiumkomplexe zweizähliger Phosphitliganden wie **L17** zeigen bei der Hydroformylierung hohe Regioselektivitäten<sup>[49]</sup>. Diese Liganden begünstigen aufgrund ihres großen Bisswinkels die diäquatoriale Anordnung der Phosphor- atome im Metallkomplex<sup>[51]</sup>. Liganden dieses Typs scheinen aufgrund ihrer Isomerisierungseigenschaften geeignet für die Synthese von unverzweigten Aldehyden aus internen<sup>1)</sup> Olefinen<sup>[49][52]</sup>. Chirale zweizählige Phosphitliganden zeigen gute Enantioselektivitäten bei der asymmetrischen Hydroformylierung von prochiralen Olefinen<sup>[53]</sup>.

### 1.3 Isomerisierende Hydroformylierung

In jüngster Zeit rückten insbesondere Katalysatoren in den Mittelpunkt des Interesses, die in der Lage sind, die Hydroformylierung interner Alkene selektiv zu den unverzweigten *n*-Aldehyden zu katalysieren. Solche Katalysatoren müssen die Isomerisierung von internem zu terminalem Olefin mit hoher Geschwindigkeit vermitteln (Schema 4, Reaktion a). Außerdem muss die Hydroformylierung des terminalen Olefins (Schema 4, Reaktion c) um ein vielfaches schneller sein als die Hydroformylierung des internen Olefins (Schema 4, Reaktion b) und mit hoher *n*- Selektivität verlaufen.

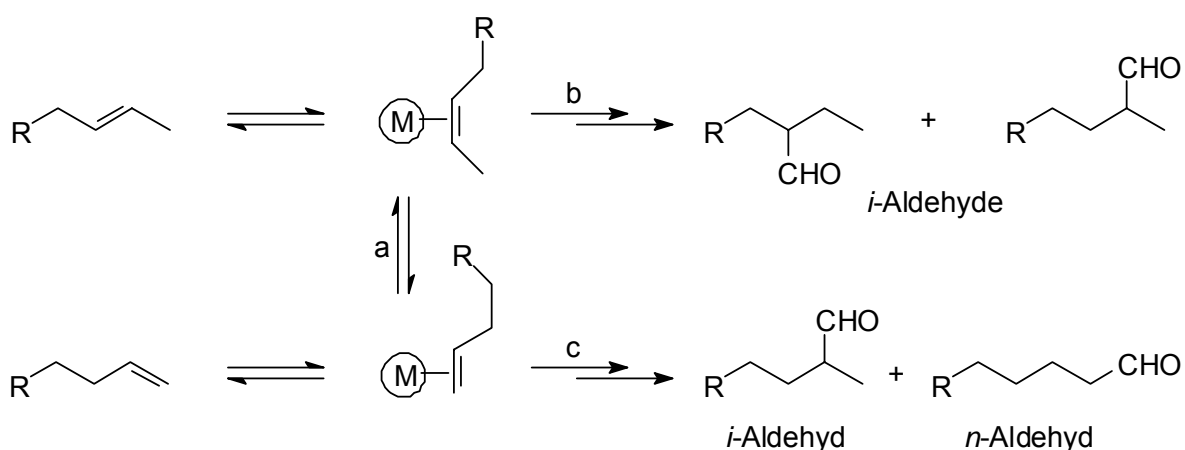
Die isomerisierende Hydroformylierung eröffnet die Möglichkeit, einen weitaus größeren Feedstock der beim Crack-Vorgang anfallenden Olefine, vor allem Raffinat II (Buten-Isomerengemisch), für die Hydroformylierung nutzbar zu machen<sup>[1]</sup>. Interne Olefine sind Nebenprodukte bei der Hydroformylierung terminaler Olefine und werden häufig verbrannt. Katalysatoren, die diese internen Olefine mit akzeptablen Reaktionsgeschwindigkeiten zu den unverzweigten Aldehyden hydroformylieren, sind für die industrielle Anwendung von großem Interesse.

Die Oxeno Olefinchemie GmbH betreibt die Hydroformylierung von Dibuten nach dem klassischen Cobalt-Verfahren<sup>[3][54][55]</sup>. Dibuten, das durch Dimerisierung von Raffinat II hergestellt wird<sup>[56][57]</sup>, ist ein Octengemisch bestehend aus ca. 12-

---

<sup>1)</sup> Als „interne Olefine“ bezeichnet man Alkene mit nicht-terminalen Doppelbindungen.

18 % *n*-Octenen, 50-60 % 3-Methylheptenen und 20-25 % Dimethylhexenen. Der Anteil an internen Doppelbindungen der jeweiligen Isomeren liegt bei ca. 50 %. Durch Einsatz des isomerisierungsaktiven unmodifizierten Cobaltkatalysators werden Selektivitäten von ca. 80 % zugunsten der entsprechenden endständigen Nonylaldehyde erzielt. Dies ist für die gewünschten niedrigviskosen Eigenschaften des daraus hergestellten Weichmachers Diisononylphthalat (DINP) von Bedeutung. DINP wird als Substitut für den schon länger wegen seiner toxischen Eigenschaften in der Diskussion stehenden Weichmacher DOP eingesetzt. Nach Inbetriebnahme einer neuen Anlage in 2002 besitzt die Oxeno Olefinchemie GmbH eine Kapazität von mittlerweile 340 000 t/a Isononanol.

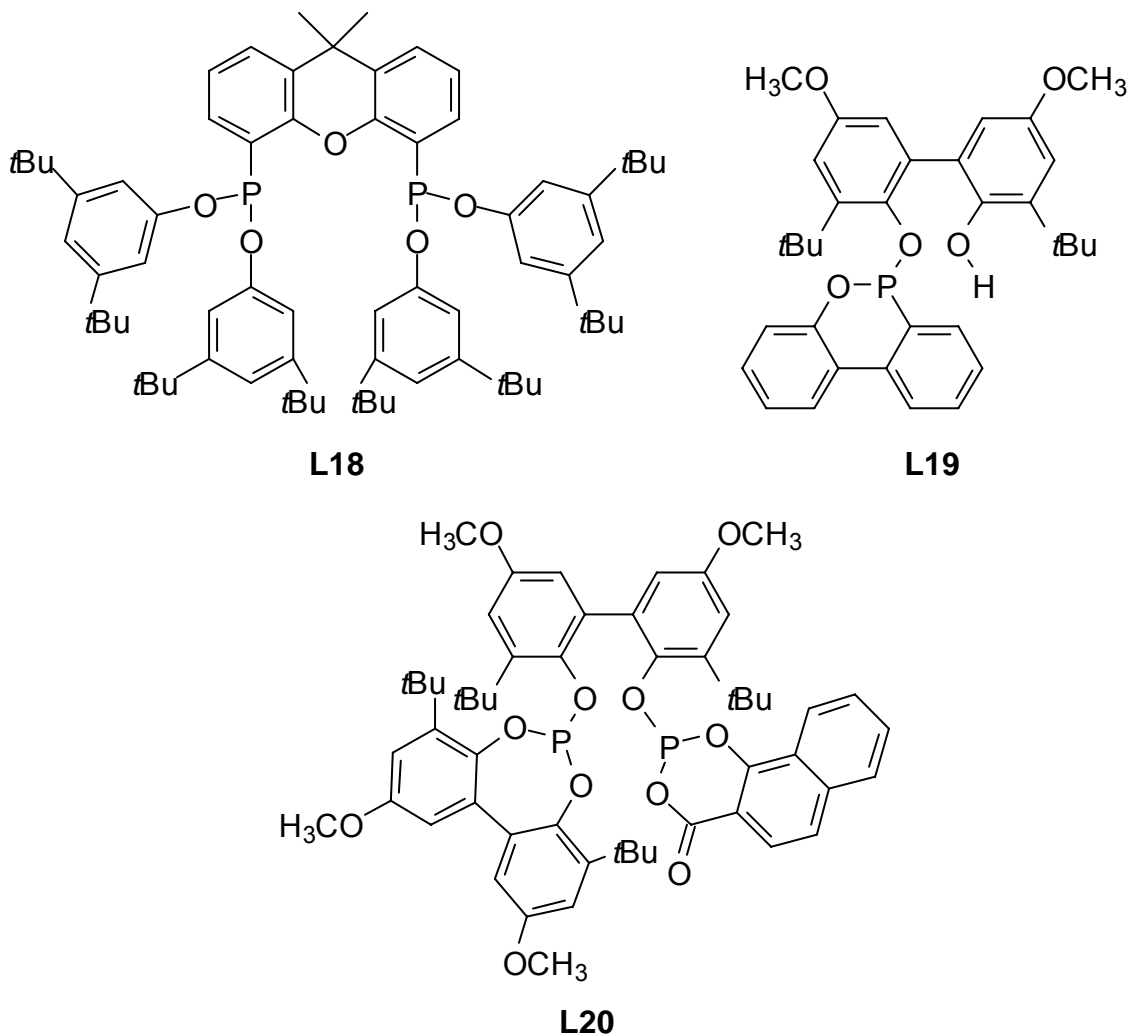


**Schema 4:** Isomerisierende Hydroformylierung

### 1.3.1 Isomerisierende Hydroformylierung mit Phosphit- und Phosphonitliganden

Kürzlich sind von mehreren Arbeitsgruppen Phosphit- und Phosphonitliganden für die rhodiumkatalysierte isomerisierende Hydroformylierung eingesetzt worden. Das zweizählige Phosphit mit Xanthenrückgrat **L18** zeigt bei der Hydroformylierung von 2-Buten eine *n/i*-Selektivität von 2.1:1<sup>[58]</sup>. Akzeptable Aktivitäten werden mit diesem System aber erst bei drastischen Temperaturen oberhalb 140 °C erreicht. Auch ist das Maß der Nebenproduktbildung durch Hydrierung des Einsatzolefins mit 10 % sehr hoch. Das bifunktionelle Phosphit **L19** hydroformyliert Isomerengemische von *n*-Octenen mit sehr hohen Aktivitäten<sup>[59]</sup>. Die Selektivität zugunsten des *n*-Nonanals beträgt je nach eingesetztem Phosphor/Rhodium-Verhältnis allerdings nur bis zu 48 % (eingesetztes Octen-

gemisch: 48.4 % 1-Octen; 45.6 % 2-, 3- und 4-Octene). Der zweizählige Phosphitligand **L20** verbindet hohe Aktivität (TOF bis zu 4400) mit einer deutlich verbesserten *n*-Selektivität von 69 % bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung dieses Olefingemischs<sup>[60]</sup>. Hydrierungsprodukte, wie Alkane und Alkohole, werden nicht beobachtet.

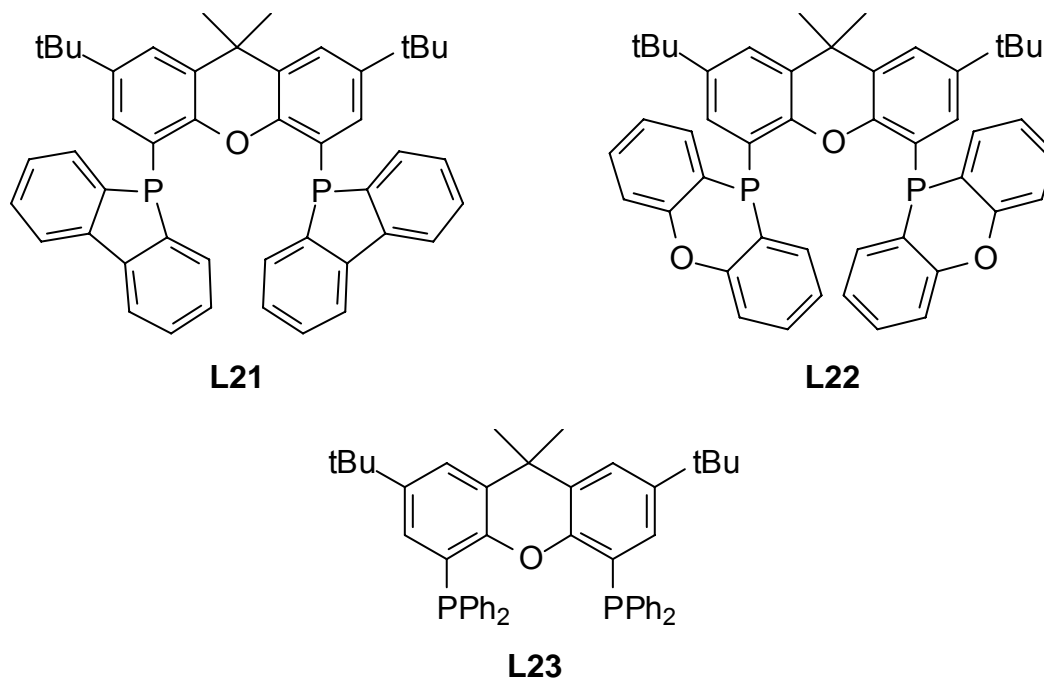


Die Hydrolyseempfindlichkeit von Phosphit- und Phosphonitliganden ist für den großtechnischen Einsatz problematisch. Bei den relativ hohen Hydroformylierungstemperaturen wird die P-O-Bindung der Liganden bereits durch Feuchtigkeitsspuren hydrolysiert. Zur Stabilisierung von Phosphit-modifizierten Katalysatorsystemen hält allein die UCC eine Vielzahl an Patenten<sup>[61]-[63]</sup>.

### 1.3.2 Isomerisierende Hydroformylierung mit Phosphanliganden

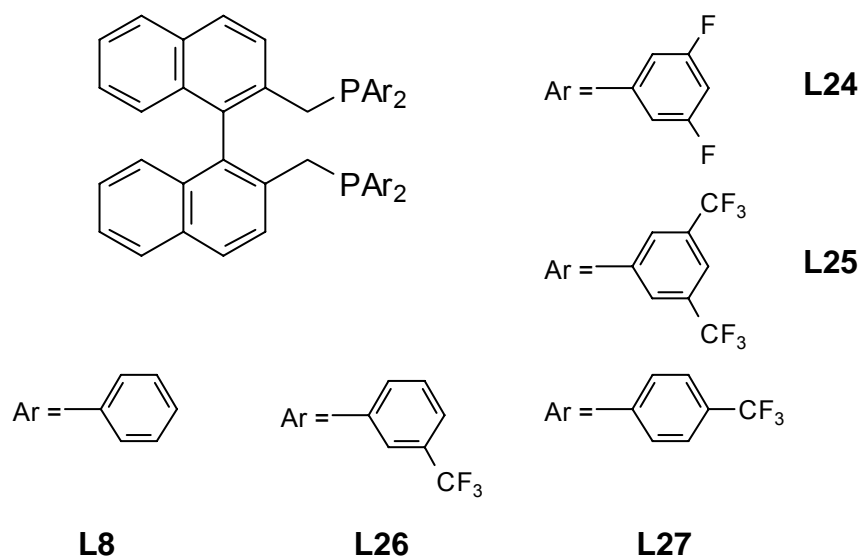
Phosphanliganden, die die isomerisierende Hydroformylierung von internen Olefinen zu *n*-Aldehyden effektiv mit Rhodiumkomplexen katalysieren, wurden im

Jahre 1999 von van Leeuwen *et al.* vorgestellt<sup>[64]</sup>. Die Liganden **L21-L23** zeichnen sich durch ein starres Ligandenrückgrat und einen großen Bisswinkel aus.



Die Hydroformylierung von 2-Octen mit **L21** bzw. **L22** verläuft mit *n/i*-Selektivitäten von jeweils 90 % zugunsten des unverzweigten Aldehyds. Sogar die Hydroformylierung von 4-Octen mit Rhodiumkomplexen von **L21** (**L22**) ist mit 86 % (81 %) noch sehr *n*-selektiv. In beiden Fällen erweist sich **L22** als der aktivere Ligand. Die entsprechende  $\text{PPh}_2$ -Stammverbindung **L23** zeigt diese Isomerisierungseigenschaften nicht. Die überlegene Aktivität von **L21** und **L22** wird u. a. auf den größeren Bisswinkel und die größere konformative Starrheit der Systeme **L21** und **L22** zurückgeführt. Die Rotation der Arylgruppen um die P-C-Bindung wird in **L21** und **L22** durch die C-C- bzw. C-O-C-Verknüpfung verhindert. Der dadurch entstehende größere Raumbedarf des Liganden führt zu einer Aufweitung des Bisswinkels.

Von NAPHOS-Derivaten, deren Rhodiumkomplexe mit guter Selektivität und Aktivität interne Olefine zu *n*-Aldehyden hydroformylieren, berichteten kürzlich Beller *et al.*<sup>[65][66]</sup>. Durch Funktionalisierung der Arylreste in den  $\text{PAR}_2$ -Gruppierungen mit elektronenziehenden Substituenten werden mit den Liganden **L24-L27** *n*-Selektivitäten bis 93 % (**L27**) bei der Hydroformylierung von 2-Penten erreicht. Erstaunlicherweise ergibt auch NAPHOS (**L8**) einen sehr selektiven Katalysator für die Hydroformylierung von 2-Penten (*n/i* = 89:11), allerdings bei deutlich geringerer Aktivität.



Die Liganden **L24-L27** scheinen jedoch bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung schneller Zersetzung zu unterliegen. Hinweise darauf liefert der Befund, dass sich ein hohes P/Rh-Verhältnis bei **L25** positiv auf die Produktivität auswirkt.

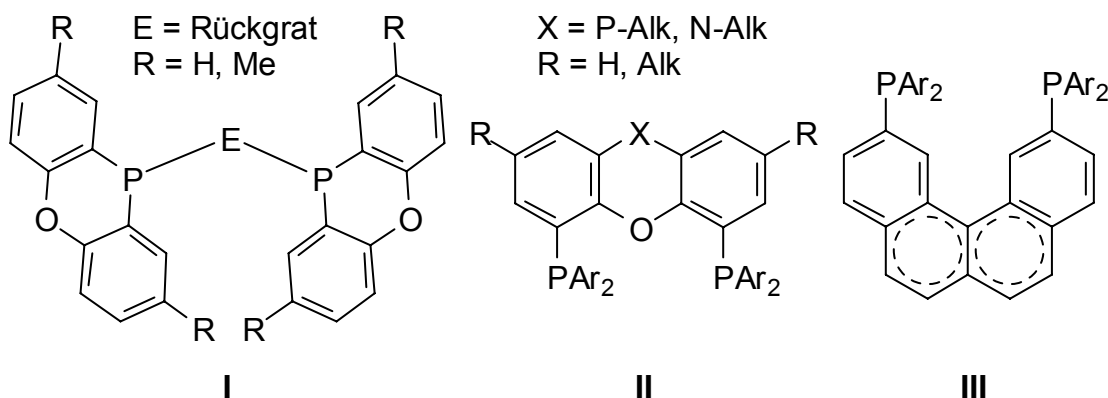
## 1.4 Problemstellung und Motivation

Zweizählige Phosphanliganden, die bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung terminaler und interner Olefine sowie von Gemischen isomerer Olefine die selektive Bildung des unverzweigten Aldehyds begünstigen, sind von besonderem Interesse. Damit werden technisch anfallende Olefingemische, wie beispielsweise Raffinat II, für die Hydroformylierung nutzbar. Die destillative Auftrennung dieser Olefingemische und die damit verbundene Nutzung der gewonnenen endständigen Olefine ist wirtschaftlich nicht attraktiv. Es bestand daher die Aufgabe, neue Ligandensysteme zugänglich zu machen, die in Form ihrer Rhodium-Komplexe die Hydroformylierung interner und terminaler Olefine zu unverzweigten Aldehyden mit hoher Aktivität und Selektivität katalysieren. Diese Liganden sollten über einfache und effiziente Syntheserouten zugänglich sein. Um für diese Katalysatorliganden Informationen über die Struktur-Wirkungsbeziehungen zu erhalten, sollte ihre Aktivität und Selektivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen untersucht werden.



Im Einzelnen waren folgende Themen zu bearbeiten:

- Synthese von Bis(phenoxaphosphanen) mit axial chiraalem 2,2'-Bis(methyl)-1,1'-biphenyl- und binaphtyl- bzw. 1,1'-Ferrocen-Rückgrat (I) durch systematische Aufbaureaktion auf der Basis von Diarylethern.
- Synthese von zweizähligen phosphazyklischen und PPh<sub>2</sub>-substituierten Liganden mit Alkylphenoxazin und Alkylphenoxaphosphan-Rückgrat (II) ausgehend von Phenoxazin und Diarylethern.
- Modifizierung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften der zweizähligen Phenoxaphospane bzw. Phenoxazine (II) durch selektive Änderung des Valenzzustands des Heteroatoms X im Molekülskelett.
- Synthese von ditertiären Phosphanen mit Benzo[c]- und Hexahydrobenzo[c]phenanthren-Rückgrat (III) durch systematische Aufbaureaktion auf der Basis von 4-Fluorbenzaldehyd.

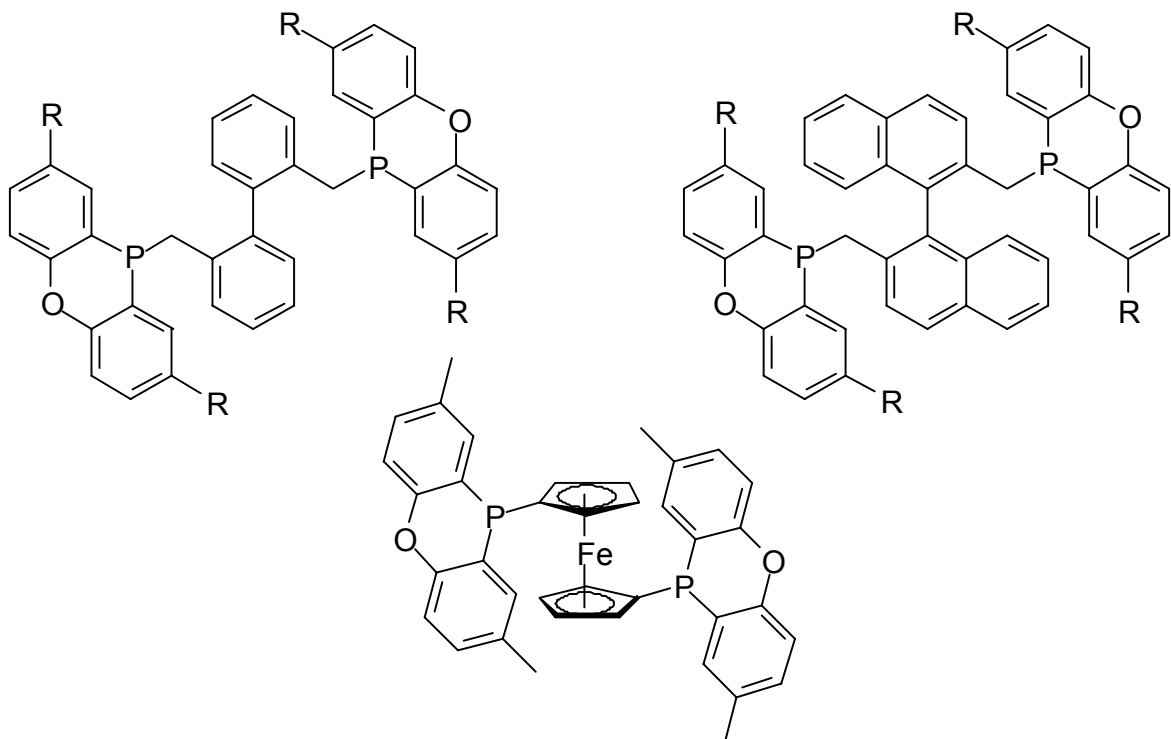


- Studium der Aktivität, Selektivität und Isomerisierungseigenschaften der neu synthetisierten Liganden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung terminaler und interner Olefine sowie von Gemischen isomerer Olefine.
- Alle neuen Verbindungen sollten eingehend NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. An ausgewählten Beispielen sollte die Struktur der Liganden röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

## 2 Neue zweizählige phosphazyklische Liganden für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung

### 2.1 Neue zweizählige Liganden mit axial chiralem Rückgrat

Bei der regioselektiven Hydroformylierung von endständigen Olefinen begünstigen Rhodiumkomplexe von zweizähligen Phosphanliganden mit flexiblem Rückgrat und flexiblem Bisswinkel wie BISBI (**L7**) und NAPHOS (**L8**) mit hoher Selektivität die Bildung von *n*-Aldehyden. Die isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine zu *n*-Aldehyden wird durch Liganden mit großem Raumbedarf wie in **L21** und **L22** begünstigt. Kenntnisse über das Potential zweizähliger Phosphanliganden wie **1-3** bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung, die als Strukturmerkmale sowohl ein flexibles Rückgrat als auch einen sperrigen Phosphazyklus aufweisen, sind von großem Interesse.

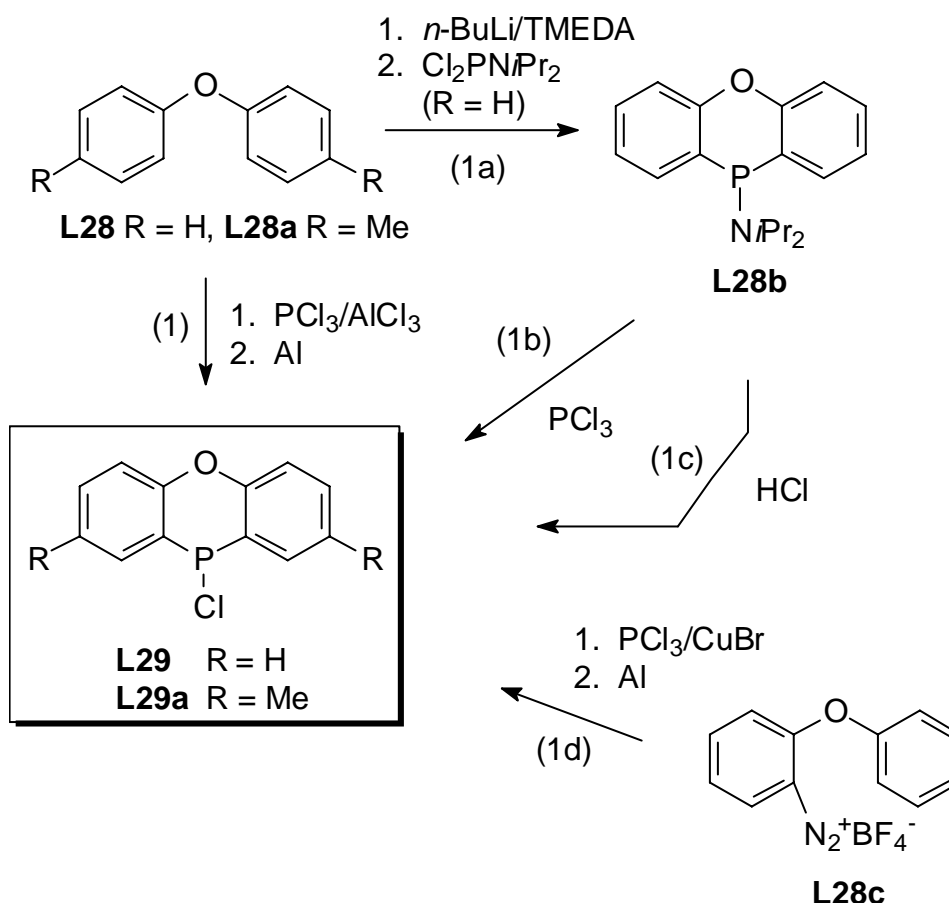


**1** R = H, **1a** R = Me

**2** R = H, **2a** R = Me

### 2.1.1 Synthese P-funktionalisierter Phenoxaphosphane

Die Synthese von Phenoxaphosphanen (10H-Dibenzo-1,4-oxaphosphorine) wurde in den 60-er und 70-er Jahren von G. O. Doak, L. D. Freedman und J. B. Levy ausgiebig untersucht<sup>[67][68]</sup>. Für weitere Derivatisierungsreaktionen am Phosphoratom waren vor allem die P-Cl-funktionalisierten Verbindungen (**L29**, **L29a**) interessant.



**Schema 5:** Synthesemöglichkeiten für 10-Chlorphenoxaphosphane

Das in der Literatur beschriebene Verfahren zur Synthese von **L29** nach Gleichung (1d) verläuft nur mit mäßiger Ausbeute (24 %)<sup>[67]</sup>. Als Ausgangsverbindung wurde *o*-Nitrodiphenylether eingesetzt, der mit Raney-Nickel zum Aminoderivat reduziert wurde. Anschließende Diazotierung und Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> lieferte **L29**. Im Falle der Friedel-Crafts-Reaktion (Gleichung (1)) erhöht sich die Ausbeute merklich, wenn die *para*-Position zum Sauerstoffatom im Edukt z.B. durch eine Methyl-Gruppe blockiert ist (**L28a**), da das PCl<sub>3</sub> dann nur noch an den *ortho*-Positionen angreifen kann<sup>[69]</sup>. Bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren wurden die intermediär gebildeten 10-Chlorphenoxaphosphane nicht isoliert, sondern in die entsprechenden Phosphinsäuren überführt<sup>[68]</sup>. Die Abtrennung

des bei der Synthese von **L29a** (Gleichung (1)) nach Aufarbeitung zurückbleibenden  $\text{AlCl}_3$  gelingt durch Komplexierung mit Pyridin<sup>[70]</sup>. Die Aluminiumchlorid-Pyridin-Komplexe lassen sich durch Aufnahme des Reaktionsrückstands in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Toluol) und Zugabe von Pyridin auf einfache Weise durch Filtration von dem in der Lösung verbleibenden Chlorphosphan abtrennen<sup>[71]</sup>. Dies ermöglicht eine einfache Zugänglichkeit von **L29a** durch einstufige Synthese in vorzüglichen Ausbeuten bis 90 %, die in großem Labormaßstab bis 200 g bequem durchführbar ist.

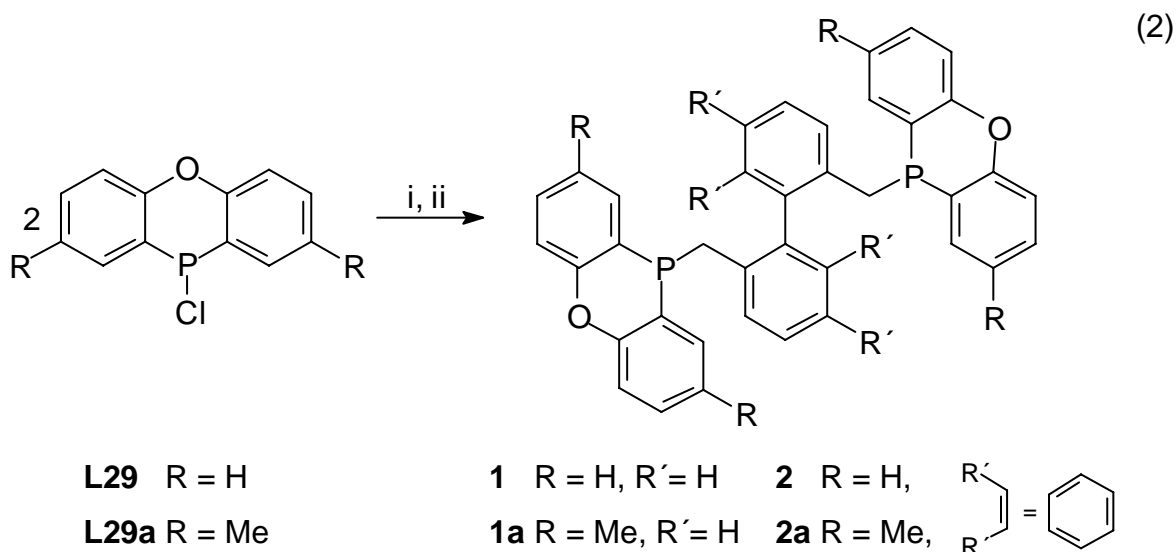
Die Darstellung des 10-Chlorphenoxaphosphans (**L29**) gelingt mit besseren Ausbeuten nach einem neueren Verfahren in zwei Stufen<sup>[64]</sup>. Die zweifache Lithierung von Diphenylether (**L28**) mit *n*-Butyllithium/TMEDA in Diethylether/Hexan bei 0 °C und anschließende Umsetzung mit N,N-Diisopropylaminodichlorphosphan bei -60 °C liefert primär das 10-(N,N-Diisopropylamino)phenoxaphosphan (**L28b**, Gleichung (1a)). Ligandenaustausch mit  $\text{PCl}_3$ , Abziehen des zurückgebildeten Diisopropylaminodichlorphosphans und Sublimation des Rohprodukts führt schließlich zu **L21** (Gleichung (1b)). Durch Einsatz von etherischer Chlorwasserstofflösung als Chlorierungsmittel wurde die Aufarbeitung des Rohprodukts wesentlich vereinfacht<sup>[72]</sup>. Das als Nebenprodukt anfallende Ammonium-Salz verbleibt in toluolischer Lösung der Reaktionsmischung im Rückstand und kann durch Filtration entfernt werden. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril.

### 2.1.2 Synthese der Liganden 1-2a

Die Synthese der BISBI-Derivate **1** und **1a** gelang in 76 % (53 %)iger Ausbeute nach Gleichung (2) analog der Darstellung von NAPHOS (**L8**)<sup>[73][74]</sup> durch Umsetzung von **L29** bzw. **L29a** mit Natrium in Dioxan oder Lithium in Tetrahydrofuran und anschließender Kupplung des erhaltenen Phosphids mit 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl (**L30**) bzw. der entsprechenden Chlorverbindung (**L30a**). Die NAPHOS-Derivate **2** bzw. **2a** waren ebenfalls nach Gleichung (2) in guten Ausbeuten (**2**: 69 %, **2a**: 74 %) erhältlich.

Chlorphosphane des Typs  $\text{R}_2\text{PCI}$  lassen sich durch Umsetzung mit Alkalimetall in Ethern zunächst in die Diphosphane  $\text{R}_2\text{P-PR}_2$  überführen, die bei erhöhter Temperatur unter P-P-Bindungsspaltung zu den entsprechenden Phosphiden reagieren, welche mit Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogeniden zu tertiären Phospha-

nen umgesetzt werden können<sup>[75]</sup>. Dies ist eines der bedeutendsten Verfahren zum Aufbau von tertiären Phosphanen<sup>[76]</sup>. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit der Chlorverbindung **L30a** selektiver verläuft als mit der Bromverbindung **L30**. Alkylbromide neigen mehr als Alkylchloride dazu, mit Phosphiden unter Metall-Halogen-Austauschreaktionen Diphosphane zu bilden<sup>[77][78]</sup>. Außerdem zeigen bifunktionelle Organochlorverbindungen des Typs **L30a** im Vergleich zu ihren Bromanaloga (**L30**) eine geringere Tendenz, durch interne Quaternisierung des Phosphors zu Spiro-Phosphoniumsalze zu reagieren.



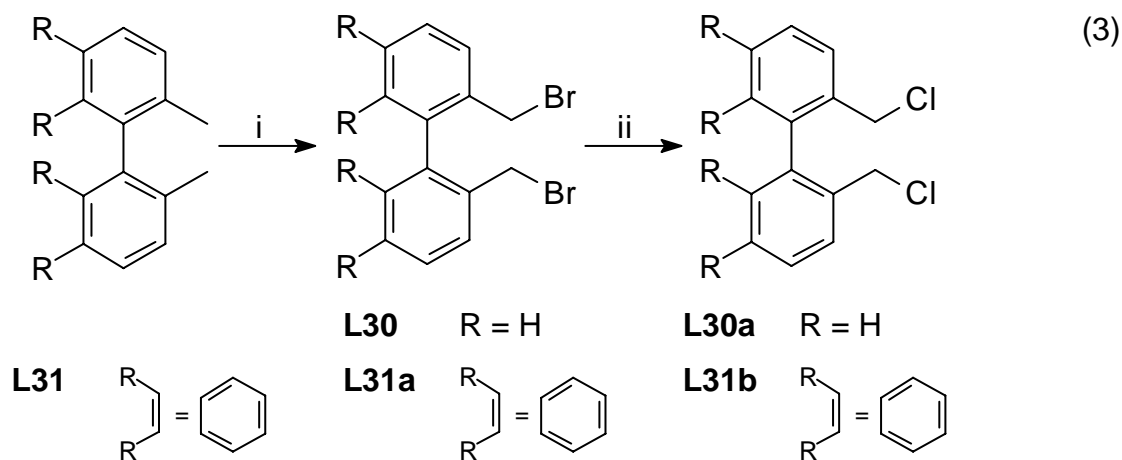
i) Na/Dioxan/100 °C/4-6 h, (Li/THF/70 °C/1 h); ii) **L30** (**L30a**)/Dioxan (THF)/15 h, (**L31b**/THF/15 h).

**L30a** ist wie die entsprechende Binaphthylverbindung **L31b** einfach aus dem käuflichen **L30** bzw. **L31a** durch Halogenaustausch mit Lithiumchlorid in DMF darzustellen (Gleichung (3))<sup>[79]</sup>. **L31a** ist durch radikalische Bromierung der Methylverbindung **L31** zugänglich (Gleichung (3))<sup>[80]</sup>.

### 2.1.3 Charakterisierung von 1-2a

Für die ditertiären Phosphane **1-2a** wird im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils ein Triplett infolge von <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den *ortho*-substituierten aromatischen Wasserstoffatomen beobachtet. Die Werte der Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> liegen bei jeweils ca. 10 Hz. Die <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungen zu den Methylenprotonen werden innerhalb der Auflösung der Spektren nicht detektiert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale sind wegen des Einflusses des Sauerstoffatoms im heterozyklischen Sechser gegenüber den Vergleichssystemen BISBI (**L7**) und

NAPHOS (**L8**) stark hochfeldverschoben (**1**: ( $\delta_P = -56.0$  ppm); **1a**: (-54.7); **2**: (-59.9); **2a**: (-58.5) ); BISBI (**L7**): (-9.8)<sup>[81]</sup> und NAPHOS (**L8**) (-14.0)<sup>[82]</sup>).



i) NBS/AIBN/ $\text{CCl}_4$ /80 °C/5 h; ii) LiCl/DMF/15 h.

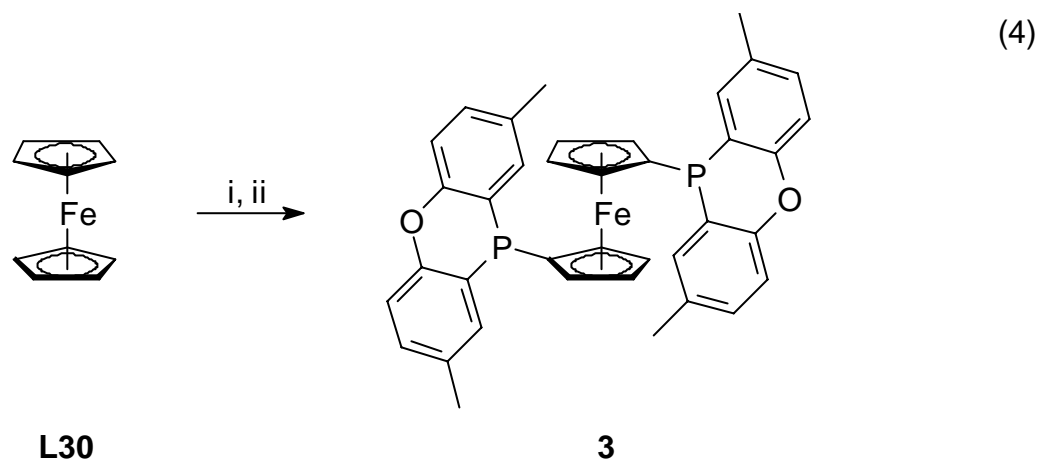
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1-2a** zeigen im Aromatenbereich komplexe Linienmuster. Eine Analyse der Spektren war aufgrund von Linienkoinzidenzen nur teilweise möglich. Für die Methylenprotonen in **1-2a** werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Linienmuster höherer Ordnung beobachtet (AB-Teile von ABX-Systemen, A,B =  $^1\text{H}$ , X =  $^{31}\text{P}$ ). Die H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppierungen sind aufgrund der axialen Chiralität des Biphenyl- bzw. Binaphthylrückgrats diastereotop und chemisch nicht äquivalent. Von den zu erwartenden acht Linien werden infolge kleiner Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{AX}}$  und  $^2J_{\text{BX}}$  nur vier bis sechs beobachtet.

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1-2a** werden für die diastereotopen Kohlenstoffatome der Phosphazyklen doppelte Liniensätze beobachtet. Für die Methylen-Kohlenstoffatome werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1-2a** Vierlinienmuster gefunden, die X-Teilen von ABX-Systemen entsprechen (A,B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{13}\text{C}$ ). Diese Muster können näherungsweise als Dubletts von Dubletts interpretiert werden (**1**:  $^1J_{\text{PC}} = 21.1$  Hz,  $^6J_{\text{PC}}$  nicht aufgelöst; **1a**:  $^1J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz; **2**:  $^1J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz; **2a**:  $^1J_{\text{PC}} = 23.3$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz). Das Auftreten von P-C-long-range-Kopplungen über sechs Bindungen wird selten beobachtet. Die ditertiären Phosphane BISBI (**L7**) und NAPHOS (**L8**) zeigen ebenfalls dieses Phänomen für die C-Atome der Methylengruppe bei ausreichender Auflösung im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (**L7**:  $^1J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz; **L8**:  $^1J_{\text{PC}} = 17.8$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz)<sup>[83]</sup>. Fernkopplungen über mehr als drei Bindungen werden in kondensierten Aromaten oder bei sog. *M*- oder *W*-konformerer Anord-

nungen in gesättigten Systemen beobachtet<sup>[84]</sup>. Das Binaphthyl- bzw. Biphenylrückgrat scheint Molekülen wie **1-2a**, **L7** und **L8** eine gewisse Starrheit zu verleihen, die ggf. auch das Auftreten von through-space-Kopplungen begünstigt. Die Zuordnung der übrigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale gelingt durch die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektren, der 100.6 und 62.9 MHz-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und durch Vergleich mit den entsprechenden Daten von BISBI (**L7**)<sup>[81]</sup>, NAPHOS (**L8**)<sup>[82]</sup> und von Phenoxaphosphan-Derivaten. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **1-2a** sind in Kapitel 5.2 aufgeführt.

#### 2.1.4 Synthese von **3**

Das zweizählige phosphazyklische Ferrocen-Derivat **3** konnte in hervorragender Ausbeute (95 %) durch zweifache Lithiierung von Ferrocen (**L30**) mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxyphosphan (**L29a**) nach Gleichung (4) zugänglich gemacht werden. Ferrocen (**L30**) lässt sich mit *n*-Butyllithium unter Zusatz der Hilfsbase Tetramethylethylendiamin nahezu quantitativ dimetallieren. Im Rohprodukt der Umsetzung nach Gleichung (4) wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nur wenig (< 5 %) einzähliges Phosphan und durch Metall-Halogen-Austausch gebildetes Diphosphanmonoxid nachgewiesen.

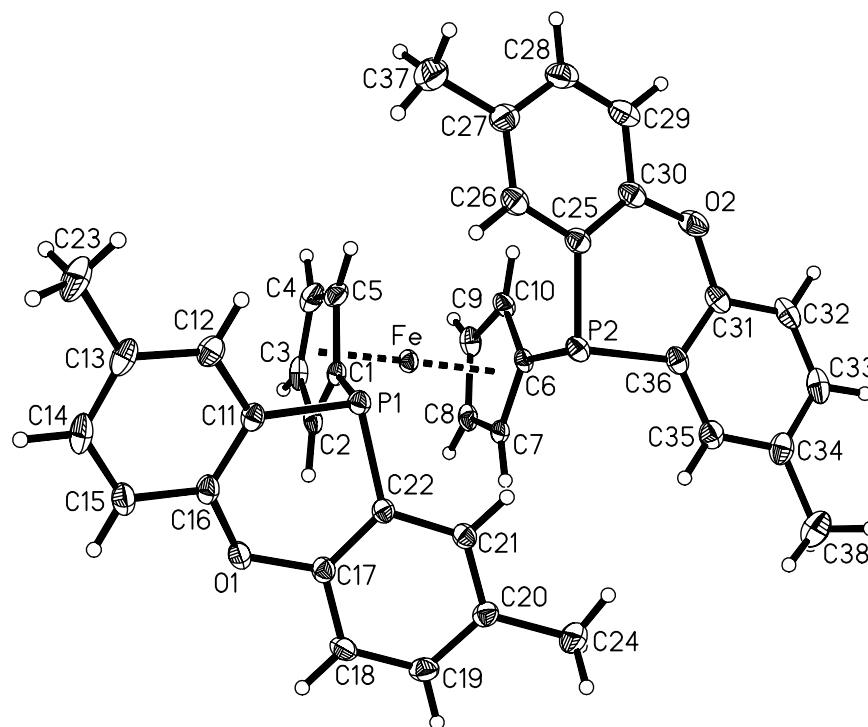


i) *n*-BuLi/TMEDA/Hexan/70 °C/2 h; ii) **L29a**/THF/-40 °C → RT/15 h

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt bei -66.4 ppm ein Triplett infolge von  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den *ortho*-substituierten, aromatischen Wasserstoffatomen der Phenoxyphosphangruppierungen. Die betragsmäßig kleinen  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen zu den Cp-Wasserstoffatomen werden innerhalb der Auflösung des Spektrums nicht detektiert. Für die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Phenoxyphosphanreste von **3** werden im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

erwartungsgemäß die einfachen Signalsätze beobachtet. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **3** sind in Kapitel 5.2 aufgeführt.

### 2.1.5 Kristallstruktur von **3**



**Abbildung 3:** Festkörperstruktur von **3**

Mit Kristallen von **3** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 3)<sup>2)</sup>. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **3** sowie die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1 und 20 wiedergegeben. Die Fünfringe der Cp-Einheiten sind erwartungsgemäß planar. Sie sind um  $4.87(0.16)^\circ$  gegeneinander gekippt. Die Fünfringe stehen auf „Lücke“; die durch P(1)-C(1) und P(2)-C(6) verlängerten Geraden schließen einen Winkel von  $27.7(5)^\circ$  ein. Die Fe-C-Bindungsabstände im Ferrocensystem sind gut mit denen des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens (dppf)<sup>[85]</sup> vergleichbar. Für die substituierten Kohlenstoffatome C(1) und C(6) wird eine Aufweitung der entsprechenden Fe-C-Abstände sowie der von C(1) und C(6) mit den benachbarten Kohlenstoffatomen gebildeten Bindungsabstände und eingeschlossenen Bindungswinkel beobachtet.

<sup>2)</sup> Alle aufgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden von Prof. Dr. D. J. Brauer, Fachbereich 9, BUGH Wuppertal durchgeführt.



**Tabelle 1:** Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **3**

Atomabstände/Å		Bindungswinkel/°	
P(1)-P(2)	3.977(1)	C(6)-P(2)-C(25)	99.48(12)
P(2)-C(6)	1.824(3)	C(6)-P(2)-C(36)	99.30(11)
P(2)-C(25)	1.815(3)	C(25)-P(2)-C(36)	97.55(13)
O(2)-C(30)	1.375(3)	C(30)-O(2)-C(31)	122.34(22)
C(29)-C(30)	1.387(4)	C(29)-C(30)-O(2)	114.43(27)
Fe-C(1)	2.063(2)	C(1)-Fe-C(2)	40.78(10)
Fe-C(2)	2.035(3)	C(1)-Fe-C(5)	40.75(10)
Fe-C(3)	2.042(3)	C(2)-Fe-C(3)	40.34(12)
Fe-C(6)	2.063(2)	C(3)-Fe-C(4)	40.42(11)
C(1)-C(2)	1.428(4)	C(1)-C(2)-C(3)	109.20(26)
C(2)-C(3)	1.409(4)	C(2)-C(3)-C(4)	107.69(27)
C(3)-C(4)	1.410(4)	C(2)-C(1)-C(5)	106.17(24)

Die Phenoxaphosphanreste in **3** sind nicht planar. Der jeweils zentrale heterozyklische Ring liegt in einer Boot-Konformation vor. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des 10-Phenylphenoxaphosphans<sup>[86]</sup> gestützt. So sind aus der von C(25)-C(30)-C(31)-C(36) aufgespannten Ebene die Atome P(2) und O(2) um 0.133(1) Å bzw. 0.119(2) Å ausgelenkt. Für die Dihedralwinkel zwischen den Ebenen der äußeren planaren Ringe werden Werte von 10.95(05)° und 23.56(06)° gefunden. Die Phosphoratome P(1) und P(2) sind unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die gefundenen Werte für die P-C-Bindungsabstände und C-P-C-Bindungswinkel sind gut mit den entsprechenden Werten für die Abstände und Winkel im 10-Phenylphenoxaphosphan vergleichbar.

### 2.1.6 Hydroformylierung von 1-Octen

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen wurde bei 80 °C und 120 °C bei jeweils 10 bar Gesamtdruck mit Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> = 1) durchgeführt. Der Rhodium-Phosphan-Katalysator wurde durch Präformierung (1 h bei entsprechender Temperatur) des Rhodiumprecursors Rhodium(II)-ethylhexanoat und Zusatz von Phosphanligand (10 Äquivalente P) in 50 mL Texanol<sup>®</sup>

bereitgestellt. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Hydrierungsprodukte wurden nur in geringem Umfang (< 1 %) beobachtet.

Rhodium(II)-ethylhexanoat wird durch Aufarbeitung wässriger Rh/TPPTS-Katalysatorlösungen gewonnen<sup>[87]</sup>. Dazu werden sog. „Altkat“-Lösungen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid behandelt, um sämtliche P(III)-Verbindungen in die entsprechenden Phosphanoxide zu überführen. Die Extraktion dieser Lösung mit stöchiometrischer Menge an 2-Ethylhexansäure in 2-Ethylhexanol ergibt eine organische Rhodiuumlösung, die direkt für einphasige Hydroformylierungsreaktionen industriell eingesetzt wird. Texanol<sup>®</sup> (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat) ist ein synthetisches Dicköl, das sich nach längerer Laufzeit bei der Hydroformylierung von Propen durch gekreuzte Tishchenko-Reaktion<sup>[88]</sup> aus Butyraldehyd bildet.

Die Ergebnisse der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen mit **1-3** und den Vergleichssystemen TPP, NAPHOS (**L8**) und Bis-1,1'-(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Liganden **2** und **2a** zeigen wie die strukturell verwandte Verbindung NAPHOS (**L8**) sehr hohe Aktivitäten kombiniert mit hervorragenden Selektivitäten. Nicht nur die *n/i*-Selektivität, sondern auch der Umsatz wird bei der Hydroformylierung mit **L8**, **2** und **2a** durch eine niedrigere Reaktionstemperatur positiv beeinflusst.

Abbildung 4 zeigt den Reaktionsverlauf durch Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **L8** und **2** bei 80 und 120 °C. Das Phenoxaphosphan-modifizierte Naphos-Derivat **2** ist der Muttersubstanz NAPHOS (**L8**) in den Umsatzgeschwindigkeiten bei kurzer Reaktionsdauer überlegen. Bei 120 °C waren bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **2** nach 15 min bereits 38.7 % des Olefins zu Aldehyd umgesetzt (**L8**: 26.5 %). Des Weiteren wurden durch Isomerisierung neben 2.8 % 1-Octen 58.4 % interne Octene (vornehmlich 2-Octen) gefunden. Im weiteren Reaktionsverlauf standen für die Hydroformylierung fast ausschließlich interne Octene zur Verfügung. Zur Bildung des unverzweigten Aldehyds musste der Rhodiumkatalysator zunächst die Isomerisierung der internen Octene vermitteln. Dies führte zu einem deutlichen Einbruch der Umsatzgeschwindigkeiten und zum verstärkten Auftreten von *iso*-Aldehyden (nach 15 min mit **2** *n/i* = 25.6; 1 h: 20.8; 2 h: 15.2).

**Tabelle 2:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen<sup>1)</sup>

Ligand	T/°C	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	S <sub>Aldehyd</sub> <sup>4)</sup>	Isomeris. <sup>5)</sup>
TPP	80	85.8	2640	3.6	98.1	15
TPP	120	55.7	2130	1.1	95.2	79
TPP <sup>6)</sup>	80	30.0	490	12.2	92.0	6
TPP <sup>6)</sup>	120	68.9	2220	7.6	97.6	- <sup>7)</sup>
<b>L8</b>	80	77.0	2590	125	97.2	21
<b>L8</b>	120	36.3	3490	14.9	93.2	73
<b>1a</b>	80	26.1	430	66.9	92.9	11
<b>1a</b>	120	67.0	2780	44.7	96.4	40
<b>2</b>	80	76.1	4020	95.8	98.2	20
<b>2</b>	120	46.2	5100	15.2	92.3	61
<b>2a</b>	80	64.7	1950	49.6	96.2	19
<b>2a</b>	120	61.2	6690	23.5	94.4	55
dppf	80	14.8	200	4.8	89.9	6
dppf	120	47.7	3340	1.4	94.2	73
<b>3</b>	80	25.9	229	1.1	94.1	4
<b>3</b>	120	68.5	2660	1.5	95.5	52

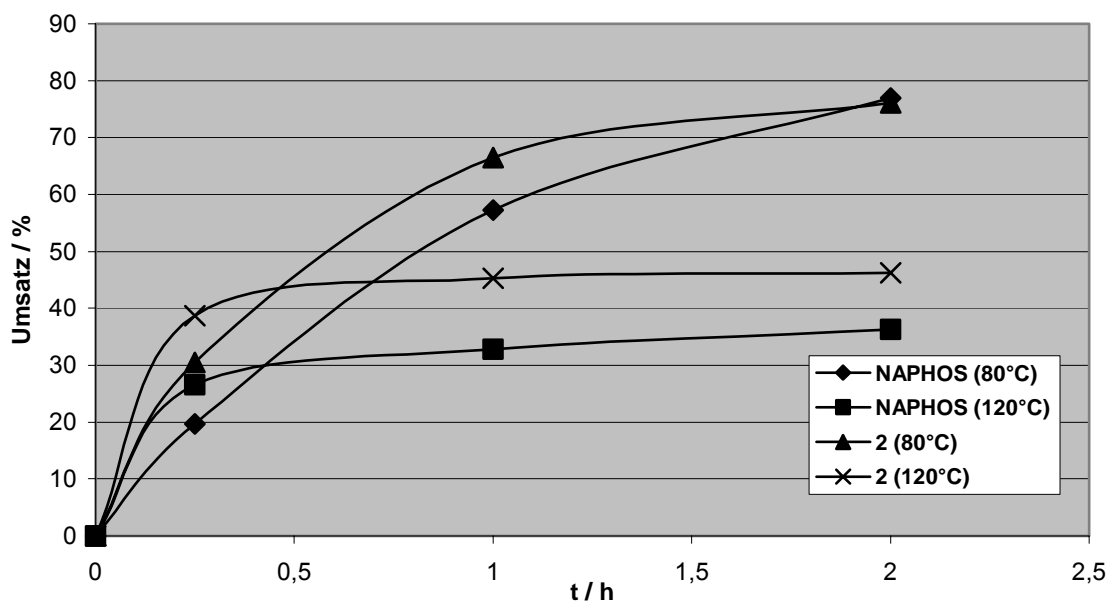
<sup>1)</sup> Bedingungen: CO/H<sub>2</sub> = 1, p = 10 bar, Octen/P/Rh = 3300/10/1, [Rh] = 120 ppm, t = 2 h;

<sup>2)</sup> Umsatz zu allen Produkten außer Isomerisierungsprodukten; <sup>3)</sup> Turnover frequency = (Mol Aldehyd)/((Mol Rh)·h), bei 20-30 % Umsatz bestimmt; <sup>4)</sup> Selektivität zu allen C<sub>9</sub>-Aldehyden; <sup>5)</sup> Isomerisierung = (interne Octene)/((interne Octene)+(Aldehyde)), bei 20-30 % Umsatz bestimmt; <sup>6)</sup> P/Rh = 1000/1; <sup>7)</sup> Nicht bestimmt.

Bei 80 °C waren bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **2** nach 0.25 h 30.6 % des 1-Octen umgesetzt. Es wurden neben 62.0 % 1-Octen lediglich 7.4 % interne Octene gefunden. Im weiteren Reaktionsverlauf stand somit noch genügend 1-Octen für die Hydroformylierung zur Verfügung. Daraus resultierte neben eines höheren Umsatzes im weiteren Verlauf auch ein wesentlich günstigeres *n/i*-Verhältnis (nach 15 min: 127; 1 h: 111; 2 h: 95.8).

Bei erhöhter Temperatur nimmt der Grad der Isomerisierung und damit die Bildung interner Olefinen bzw. derer Metallkomplexe deutlich zu. Dies führt zum verstärkten Auftreten von verzweigten Aldehyden. Aus sterischen Gründen ist die Geschwindigkeit der Hydroformylierung interner Olefine gegenüber der terminaler

Olefine deutlich niedriger, was sich negativ auf die Umsatzgeschwindigkeiten auswirkt.



**Abbildung 4:** Umsatz-Zeit-Diagramm für die Hydroformylierung von 1-Octen mit **L8** und **2**

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **1a**, **3** und dppf wurde durch Temperaturerhöhung ein positiver Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeiten erzielt. Während mit **1a** ebenfalls sehr gute Selektivitäten zugunsten des unverzweigten Aldehyds beobachtet werden, sind die gefundenen *n/i*-Selektivitäten mit **3** und dppf moderat.

Der Einfluss der Ligandkonzentration auf Aktivität, Isomerisierung und *n/i*-Selektivität zeigt sich beim Vergleich der Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen mit TPP. Eine Erhöhung des P/Rh-Verhältnisses von 10 auf 1000 führt zur Verringerung der Isomerisierung und erwartungsgemäß zu einem deutlich günstigeren *n/i*-Verhältnis (vgl. auch Schema 3) bei verringerter Aktivität.

### 2.1.7 Hydroformylierung interner Octene

Durch Erhöhung der Temperatur wurde bei der Hydroformylierung von 1-Octen eine deutliche Begünstigung der Isomerisierung zu internen Olefinen erzielt. Durch Einsatz von moderaten Drücken lässt sich die Hydroformylierung interner Alkene zu verzweigten Aldehyden minimieren. Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung interner Octene wurde folglich bei 120 °C und 10 bar Gesamtdruck durchgeführt. Ansonsten wurde wie bei der Hydroformylierung von 1-Octen ver-

fahren. Als Olefin wurde ein technisches Octengemisch eingesetzt, dass bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen mit TPP als Abfallprodukt anfällt. Die Zusammensetzung dieses Gemischs, dass vornehmlich 2-Octen enthält, und die Ergebnisse der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Hydroformylierung interner Octene<sup>1)</sup>

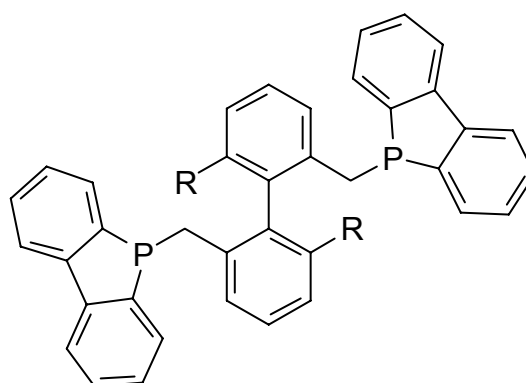
Ligand	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	<i>n</i> -Aldehyd/%
<b>L8</b>	35	380	9.7	91
<b>L8</b> <sup>4)</sup>	17	190	31	97
<b>1</b>	28	300	8.7	90
<b>1a</b>	23	250	9.5	91
<b>2</b>	36	400	6.5	87
<b>2a</b>	30	330	3.9	80
dppf	45	500	0.4	26
<b>3</b>	41	460	0.4	27

<sup>1)</sup> Bedingungen s. Tabelle 2, Fußnote<sup>1)</sup>, aber T = 120 °C, t = 3 h, Olefingemisch: 1-Octen: 4.01 %, 2-Octene: 76.45 %, 3-Octene: 7.76 %, 4-Octene: 0.93 %, *n*-Octan: 9.00 %, Sonstige: 1.85 %; <sup>2)</sup> s. Tabelle 2, Fußnote <sup>2)</sup>; <sup>3)</sup> s. Tabelle 2, Fußnote <sup>3)</sup>, aber bei Vollumsatz bestimmt; <sup>4)</sup> T = 80 °C.

Wie bei der Hydroformylierung von 1-Octen wurden auch bei der Hydroformylierung interner Octene insbesondere mit **L8** und **2** sehr gute Selektivitäten in Kombination mit guten Aktivitäten erzielt. Die phosphazyklischen Biphenyl-Derivate **1** und **1a** zeigen bei guten Selektivitäten geringere Umsatzfrequenzen. Entscheidend für die *n*-selektive Hydroformylierung interner Olefine bei hohen Umsatzgeschwindigkeiten ist die Wahl geeigneter Bedingungen. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 80 °C bei der Hydroformylierung interner Octene mit **L8** führte zwar zu verbesserter *n*-Selektivität, aber die Umsatzgeschwindigkeit wurde deutlich negativ beeinflusst. Die Ferrocen-Derivate dppf und **3** erwiesen sich bei der Hydroformylierung interner Octene als sehr aktiv. Allerdings wurde trotz hoher Isomerisierungsaktivitäten dieser Liganden bei 120 °C die Bildung des *n*-Aldehyds nicht begünstigt.

### 2.1.8 Diskussion

Die phosphazyklischen zweizähligen Phosphane mit axialchiralem Rückgrat **1-3** konnten in guten Ausbeuten bequem zugänglich gemacht werden. Bei der Hydroformylierung von 1- und 2-Octen wurden insbesondere mit **2** und NAPHOS (**L8**) sehr gute Ergebnisse erzielt. Liganden mit Phenoxaphosphan-Gruppierungen für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung wurden von Hobbs und Knowles eingeführt<sup>[89]</sup>. Die Autoren untersuchten die asymmetrische Hydroformylierung von Vinylacetat u.a. mit Phenoxaphosphan- und Dibenzophosphol-substituierten DIOP-Derivaten. Die Substitution der Diphenylphosphino-Einheiten durch phosphazyklische Gruppierungen führte generell zu den aktiveren Katalysatoren bei der Hydroformylierung im Vergleich zur Stammverbindung DIOP. Die Dibenzophosphol-modifizierten BISBI-Derivate **L7a**<sup>[90]</sup> und **L7b**<sup>[91]</sup> wurden unabhängig voneinander in den Laboratorien der Hoechst AG und der Eastman Kodak Company bei rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsreaktionen untersucht. Diese Liganden zeichnen sich durch sehr gute Aktivitäten und Selektivitäten zugunsten des unverzweigten Aldehyds aus.

**L7a**

R = H

**L7b**R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C

Die zyklischen Dibenzophosphol- und Phenoxaphosphan-Einheiten weisen im Vergleich zu einer PPh<sub>2</sub>-Gruppierung verminderte Basizitäten auf<sup>[92][93]</sup>. Die Eigenschaften zweizähliger Phosphane mit elektronenziehenden Gruppierungen bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wurden von Casey *et al.* untersucht<sup>[34]</sup>. Die Substitution mit Trifluormethyl-Gruppen in 3,5-Stellung der Phenylreste von BISBI (**L7**) führte zu einer deutlichen Verbesserung der Aktivität und der *n*-Selektivität bei der Hydroformylierung von 1-Hexen. Das Einbringen von Trifluormethyl-Gruppen in die Phenylreste des Bis(diphenylphosphino)ethans (dppe) hin-

gegen hatte ein deutlich ungünstigeres *n/i*-Verhältnis bei vergleichbarer Aktivität zur Folge. Dieses differente Verhalten wurde mit den unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der Liganden im  $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P}\sim\text{P})$ -Komplex begründet. BISBI (**L7**) mit einem natürlichen Bisswinkel nahe  $120^\circ$  bevorzugt die diäquatoriale Anordnung der Phosphoratome, während für dppe (natürlicher Bisswinkel  $\beta_n = 85^\circ$ ) im entsprechenden Metallkomplex fast ausschließlich die axial-äquatoriale Anordnung der Phosphoratome gefunden wird.

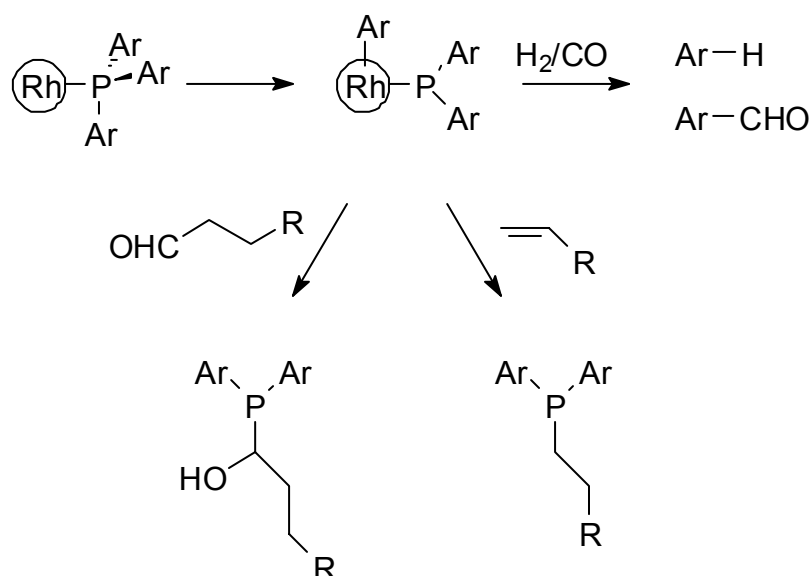
Für die Phenoxaphosphan-substituierten Liganden mit großem Bisswinkel **2** und **2a** ist ebenfalls die Bevorzugung der diäquatoriale Anordnung der Phosphoratome im trigonal bipyramidalen Rhodiumkomplex zu erwarten. Der Einsatz der im Vergleich zur  $\text{PPh}_2$ -Einheit weniger basischen Phenoxaphosphan-Gruppierungen sollte demnach im Vergleich zur Muttersubstanz NAPHOS (**L8**) zu aktiveren und selektiveren Katalysatorliganden führen. Mit **2** und **2a** wurden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen exzellente Aktivitäten und *n*-Selektivitäten beobachtet. Diese zweizähligen Phosphane zeigen im Vergleich zur Muttersubstanz NAPHOS (**L8**) insbesondere bei kurzer Reaktionsdauer erhöhte Umsatzfrequenzen (TOF). Eine weitere Verbesserung des *n/i*-Verhältnisses wurde jedoch nicht gefunden.

Der Austausch der  $\text{PPh}_2$ -Einheiten gegen Phenoxaphosphan-Gruppierungen in Xanthphos (**L9**,  $\text{X} = \text{CMe}_2$ ) führte zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität, *n*-Selektivität und Isomerisierung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen<sup>[64]</sup>. Die Verbesserung der *n*-Selektivität wurde mit dem durch die Starrheit der Phenoxaphosphan-Gruppierungen bedingten aufgeweiteten Bisswinkel erklärt<sup>[94]</sup>. Im Vergleich zum Xanthen-Rückgrat weisen das 2,2'-Bismethylen-1,1'-binaphthyl- und das 2,2'-Bismethylen-1,1'-biphenyl-Rückgrat eine weitaus höhere Flexibilität auf. Für BISBI (**L7**) beispielsweise können durch zusätzliche 3 kcal/mol Spannungsenergie im Molekül Bisswinkel im Bereich von  $92\text{-}155^\circ$  erreicht werden<sup>[33]</sup>. Für Xanthphos (**L9**,  $\text{X} = \text{CMe}_2$ ) wurde eine sog. „flexibility range“ von  $97\text{-}133^\circ$  errechnet<sup>[64]</sup>. Die Substitution der  $\text{PPh}_2$ -Einheiten durch Phenoxaphosphan-Gruppierungen in BISBI (**L7**) und NAPHOS (**L8**) führt möglicherweise zu einer deutlich geringeren Beeinflussung des natürlichen Bisswinkels als im Falle der relativ starren Xanthphos-Liganden. Folglich wurde für **2** und **2a** im Vergleich zur Stammverbindung NAPHOS (**L8**) ähnliche Selektivitäten

und Isomerisierungsaktivitäten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1- und 2-Octen gefunden.

### 2.1.9 Ligandenstabilität

Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Dibenzophospholresten in **L7a** führt im Vergleich zum Stammsystem BISBI (**L7**) zu erhöhter Langzeitstabilität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Propen<sup>[95]</sup>. Für die Liganden **1-3** ist im Vergleich zu den entsprechenden PPh<sub>2</sub>-Derivaten aufgrund der chemisch sehr beständigen zyklischen Phenoxaphosphanreste ebenfalls eine erhöhte Stabilität zu erwarten.



**Schema 6:** Abbauprodukte von Triarylphosphanen bei Hydroformylierungsreaktionen durch oxidative Addition

Eine Möglichkeit des Ligandenabbaus von Triarylphosphanen beinhaltet im ersten Schritt die oxidative Addition der P-C-Bindung an das Katalysatormetall (Schema 6)<sup>[96]</sup>. Als Produkte werden (hydroformylierte) Aromaten, Alkyldiarylphosphane und α-Hydroxyalkyldiarylphosphane gefunden. Beim Einsatz zweizähliger Liganden werden ebenfalls die entsprechenden Abbauprodukte beobachtet<sup>[97]</sup>. Die Katalysatoraktivität wird insbesondere durch das Auftreten von Alkyldiarylphosphanen beeinflusst. Rhodiumkomplexe dieser Abbauprodukte zeigen bei der Hydroformylierung deutlich niedrigere Aktivitäten als die Komplexe der Triarylphosphane. Die höheren Komplexbildungskonstanten dieser Alkyldiaryl-



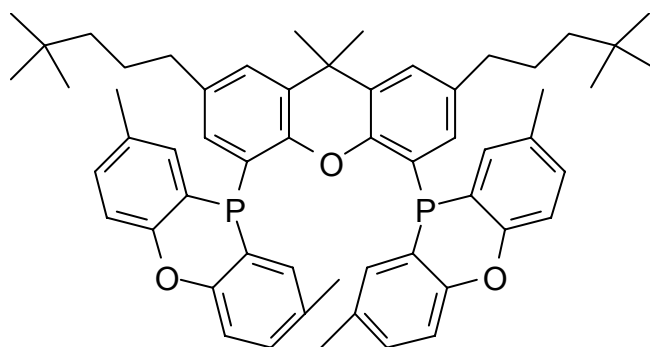
phosphane bewirken schon in geringer Konzentrationen ein signifikantes Absinken der Katalysatoraktivität.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ligandenabbaus ist die oxidative Addition des Phosphans an das Zentralmetall. Die zyklischen Dibenzophosphol- und Phenoxaphosphan-Einheiten besitzen gegenüber der  $\text{PPh}_2$ -Gruppe einen erhöhten Raumbedarf. Aufgrund der sterischen Abschirmung ist die Insertion in die P-C-Bindung bei diesen zyklischen Systemen weniger begünstigt als bei den  $\text{PPh}_2$ -Einheiten.

Der technische Einsatz zweizähliger Phosphanliganden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung scheiterte bislang an der unter Katalysebedingungen nicht ausreichenden Langzeitstabilität. Liganden des Typs **1-3**, die als Strukturmerkmale synthetisch gut zugängliche sperrige Phosphazyklen aufweisen, könnten zu einer Lösung dieses Problems beitragen.

## 2.2 Neue zweizählige Liganden mit Heteroxanthen-Rückgrat

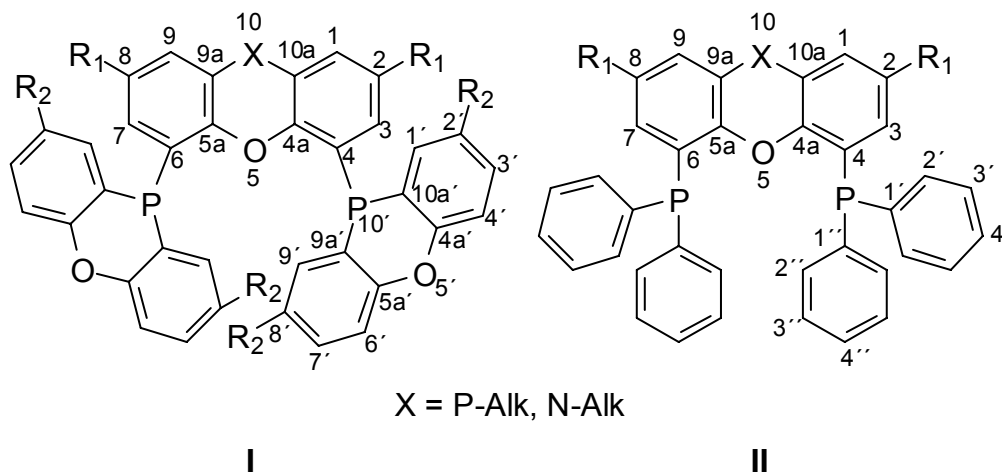
Die ersten Phosphanliganden mit großem Bisswinkel, die in Form ihrer Rhodiumkomplexe effektiv die Hydroformylierung interner Olefine zu den unverzweigten Aldehyden katalysierten, wurden im Jahre 1999 von van Leeuwen *et al.* vorgestellt<sup>[64]</sup>. Der Austausch der PPh<sub>2</sub>-Gruppierungen in **L23** durch sterisch anspruchsvolle Phosphazyklen wie bei **L21** und **L22** führt zu einer deutlichen Erhöhung der Isomerisierungsaktivität. Die dabei beobachteten Aktivitäten und Selektivitäten sind bereits viel versprechend, jedoch noch verbesserungswürdig. Ein weiteres Problem für den Einsatz von **L21** und **L22** bei kontinuierlich betriebenen Prozessen ist deren schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Solvenzien. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Effizienz kontinuierlicher Hydroformylierungsverfahren werden Phosphanliganden in hohem Überschuss zur Katalysatorlösung zudosiert, was gute Löslichkeiten der eingesetzten Liganden im entsprechenden Medium voraussetzt. Eine Verbesserung der Löslichkeit von Bis(phenoxaphosphanyl)xanthenen wurde durch das Einbringen von längeren Alkylketten in das Ligandenrückgrat wie bei **L22a** erreicht<sup>[98][99]</sup>. Dies beinhaltet jedoch zwei zusätzliche Syntheseschritte.



**L22a**

Es bestand daher die Aufgabe, leicht herstellbare Phosphanliganden zugänglich zu machen, die in organischen Lösungsmitteln ausreichende Löslichkeiten aufweisen und die gleichzeitig eine verbesserte Katalysatoraktivität und Selektivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung gewährleisten. Eine Lösung dieser Aufgabe konnte durch Bereitstellung von zweizähligen Phosphanliganden der generischen Formel **I** gefunden werden<sup>[100][101]</sup>. Durch die Heteroatome Phosphor oder Stickstoff im Rückgrat von **I** und der entsprechenden PPh<sub>2</sub>-

Derivate **II** bestanden wesentlich günstigere Derivatisierungsmöglichkeiten als im Falle der Xanthere. So konnten z.B. zur Vermittlung von guten Löslichkeit in organischen Medien Alkylgruppen bequem über die X-H bzw. X-Hal funktionalisierten Vorstufen von **I** und **II** eingeführt werden.



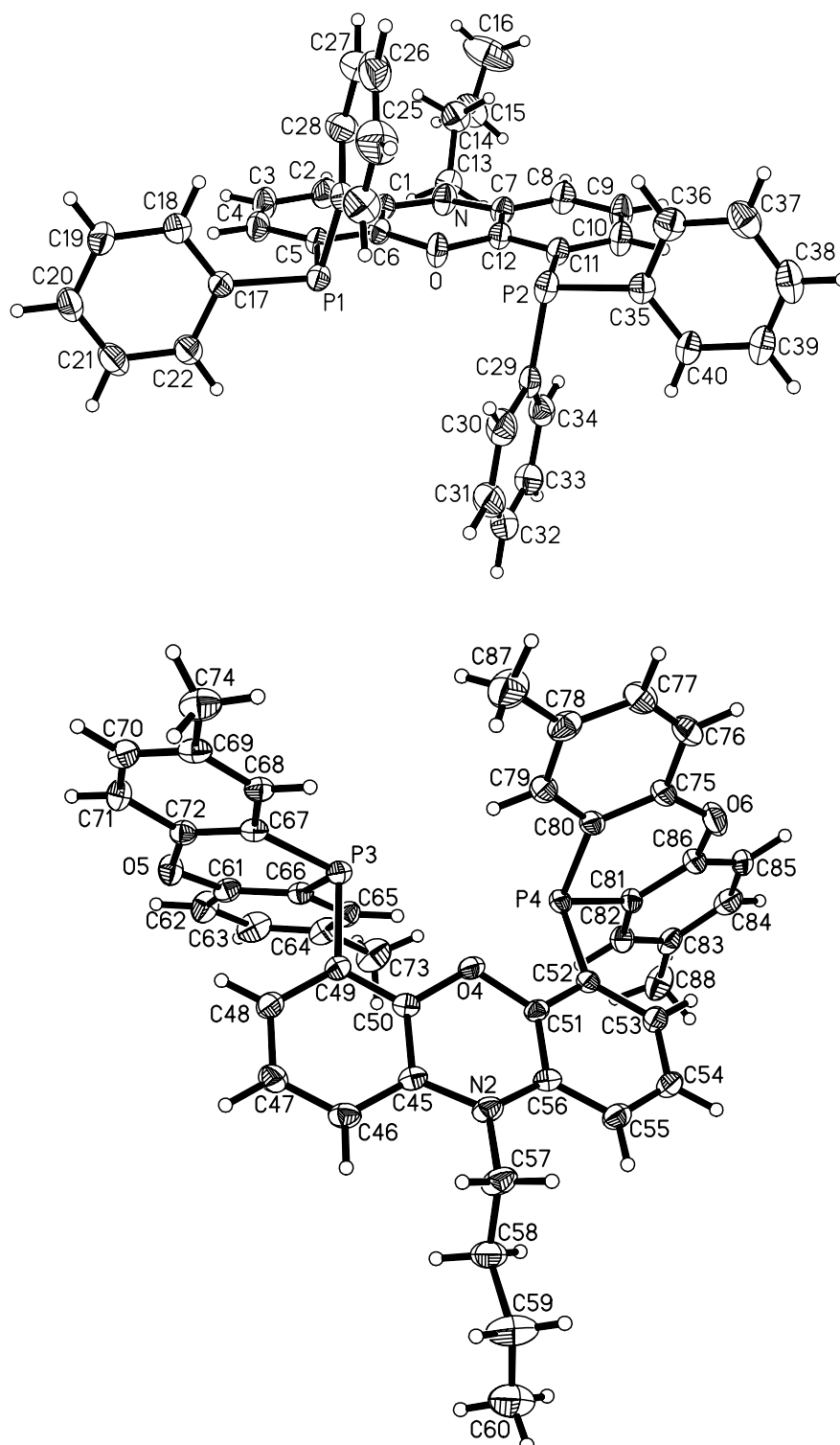
Durch die Heteroatome ergaben sich weitere interessante Aspekte zur Modifizierung des Rückgrats. Die Veränderung des Valenzzustandes des entsprechenden Heteroatoms im Rückgrat von **I** und **II**, beispielsweise durch selektive Oxidation (P) oder Quarternisierung (P, N), sollte den Zugang zu völlig neuen Ligandensystemen ermöglichen. Der Einfluss der damit veränderten strukturellen und elektronischen Eigenschaften auf das Verhalten dieser Liganden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wurde eingehend untersucht.

### 2.2.1 Synthese von zweizähligen Liganden mit Phenoxazin-Rückgrat

Die ditertiären Phosphane mit Phenoxazin-Rückgrat **4a-4c** sind in guten Ausbeuten (43-48 %) und hoher Reinheit durch *ortho*-Dimetallierung von 10-Butylphenoxazin (**4**) mit *n*-BuLi/TMEDA oder *t*-BuLi/TMEDA, anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorphosphan und Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol/Toluol zugänglich (Gleichung (5b)). Denkbare Substitutionsprodukte in *ortho*-Stellung zum Stickstoffatom wurden nicht beobachtet. Dies steht in Einklang mit Metallierungsexperimenten von Phenoxazinen mehrerer Arbeitsgruppen<sup>[102][103]</sup>. Eine mögliche Metallierung in 1,9-Position gewinnt nur bei kleineren Substituenten (Me, Et) am N-Atom an Bedeutung. 10-Butylphenoxazin (**4**) wurde analog zu den bekannten Methyl- und Ethyl-Derivaten durch Deproto-



sprechende Winkel zwischen den Ebenen C(45)-C(46)-C(47)-C(48)-C(49)-C(50) und C(51)C(52)-C(53)-C(54)-C(55)-C(56) in **4c** ist mit  $17.73(16)^\circ$  deutlich größer.



**Abbildung 5:** Festkörperstrukturen von **4a** (oben) und **4c** (unten)

Wie in **4a** besitzt das Stickstoffatom in **4c** durch die Einbindung in das Ringsystem eine beinahe trigonal planare Koordination. Die durch das N-Atom zu

den benachbarten C-Atomen aufgespannten Bindungswinkel in **4a** und **4c** betragen jeweils nahezu 120°.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Atomabstände in Å in **4a** und **4c**

<b>4a</b>		<b>4c</b>	
P(1)-P(2)	4.254(1)	P(3)-P(4)	4.358(2)
P(1)-C(5)	1.834(3)	P(3)-C(49)	1.836(5)
P(1)-C(17)	1.842(3)	P(3)-C(66)	1.814(5)
N-C(1)	1.401(4)	N(2)-C(45)	1.405(6)
N-C(13)	1.459(4)	N(2)-C(57)	1.454(6)
O-C(6)	1.382(3)	O(4)-C(50)	1.392(5)
C(3)-C(4)	1.376(5)	O(5)-C(61)	1.385(5)

**Tabelle 5:** Ausgewählte in Bindungswinkel in ° in **4a** und **4c**

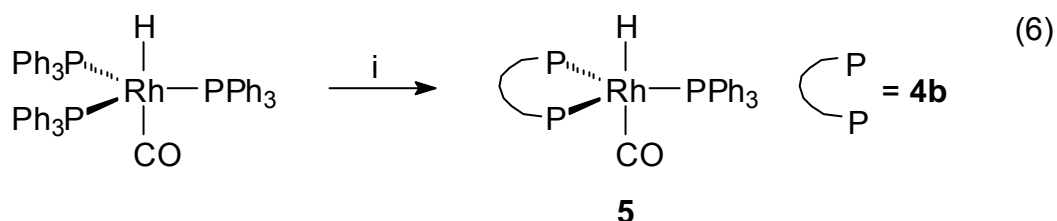
<b>4a</b>		<b>4c</b>	
C(1)-N-C(7)	118.96(24)	C(45)-N(2)-C(56)	118.24(40)
C(1)-N-C(13)	121.45(25)	C(45)-N(2)-C(57)	120.34(44)
C(7)-N-C(13)	119.53(26)	C(56)-N(2)-C(57)	120.53(44)
C(6)-O-C(12)	118.29(22)	C(50)-O(4)-C(51)	118.01(35)
C(17)-P(1)-C(23)	100.13(14)	C(66)-P(3)-C(67)	98.15(23)
C(5)-P(1)-C(17)	101.46(13)	C(49)-P(3)-C(66)	100.39(21)
C(5)-P(1)-C(23)	100.73(14)	C(61)-O(5)-C(72)	122.29(39)

Völlig andere Verhältnisse ergeben sich im Falle der trizyklischen P-O-Systeme in **4c**. Der zentrale heterozyklische Ring liegt wie im Falle von **3** in einer Boot-Konformation vor. Für die Winkel zwischen den Ebenen der äußeren planaren Ringe werden Werte von 14.65(15)° und 17.62(09)° gefunden. Die Phosphoratome P(3) und P(4) sind unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die gefundenen Werte für die P-C-Bindungsabstände und C-P-C-Bindungswinkel sind gut mit den entsprechenden Werten für die Abstände und Winkel im 10-Phenylphenoxaphosphan<sup>[86]</sup> vergleichbar. Die P-C-Bindungsabstände und C-P-C-Bindungswinkel in **4a** korrelieren mit den entsprechenden Werten für das Triphenylphosphan<sup>[105]</sup>.

Der vergrößerte P-P-Abstand in **4c** im Vergleich zu **4a** resultiert aus dem größeren Raumbedarf der Phenoxaphosphanylgruppierungen in **4c** gegenüber den PPh<sub>2</sub>-Gruppen in **4a**. Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, sind die Phenylringe der PPh<sub>2</sub>-Einheiten im Kristall von **4a** propellerartig angeordnet. Der Raumbedarf von **4a** im Festkörper wird dadurch reduziert. In **4c** mit den starren Phenoxaphosphangerüsten ist infolge der *ortho*-ständigen C-O-C-Verknüpfung eine Rotation um die P-C-Achse deutlich eingeschränkt. Die größere Sperrigkeit der Phenoxaphosphanreste führt zu einer Aufweitung des P-P-Abstands und damit auch des bevorzugten Bisswinkels im Metallkomplex.

### 2.2.3 Der Komplex (4b)Rh(CO)H(PPh<sub>3</sub>) (**5**)

Das ditertiäre Phosphan **4b** erwies sich bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von terminalen und internen Olefinen als äußerst aktiv (Kapitel 2.2.12-14). Zum Studium der Chelatisierungseigenschaften von **4b** in trigonal bipyramidalen Rhodiumkomplexen wurde **5** NMR-spektroskopisch analysiert. **5** ist einfach nach Gleichung (6) durch Ligandenaustausch von PPh<sub>3</sub> aus dem käuflichen (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(CO)H mit **4b** in Dichlormethan zugänglich.



i) **4b**/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1 h.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **5** (Abbildung 6) zeigt für das P-Atom des PPh<sub>3</sub>-Fragments bei δP = 43.1 ppm ein Quartett und für die äquivalenten P-Atome des Fragments **4b** bei δP = -27.0 ppm ein Triplett. Aufgrund von Linienverbreiterung (Halbwertsbreite > 20 Hz) im Spektrum werden die zu erwartenden Kopplungsmuster (dt und dd) nicht beobachtet. Die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> (PPh<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> (**4b**-Fragment) und <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> betragen jeweils 157 Hz. Die Größe der Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> steht im Einklang mit der Struktur von **5**, in der die Phosphoratome die äquatorialen Positionen im trigonal bipyramidalen Komplex besetzen. Das Signal für das Hydrido-Wasserstoffatom im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** erscheint als verbreitertes Quartett bei δH = -8.93 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> (PPh<sub>3</sub>) = <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> (**4b**-

Fragment) = 14.4 Hz). Die Kopplung des Hydrido-Wasserstoffatoms zum Rhodium konnte nicht aufgelöst werden. Die kleinen Werte für die  $^2J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstanten zeigen an, dass sich das Wasserstoffatom *cis*-ständig zu allen Phosphoratomen befindet. Es muss demnach an axialer Position im trigonal bipyramidalen Rhodiumkomplex lokalisiert sein.

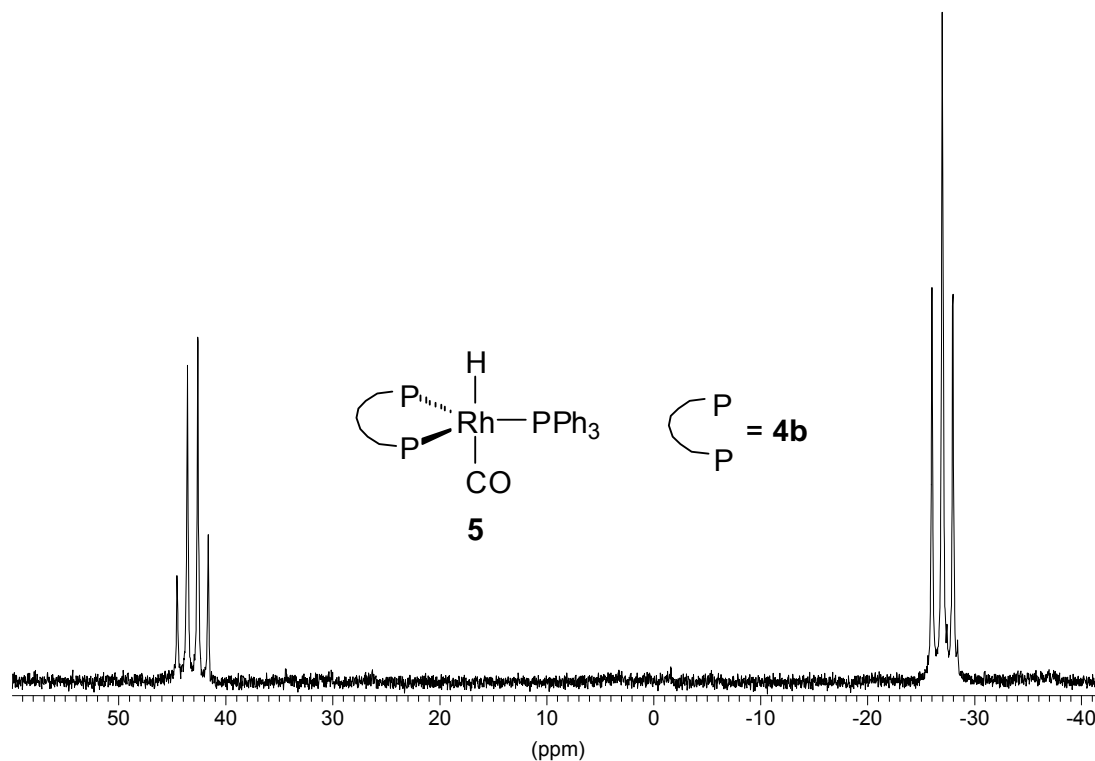


Abbildung 6:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5**

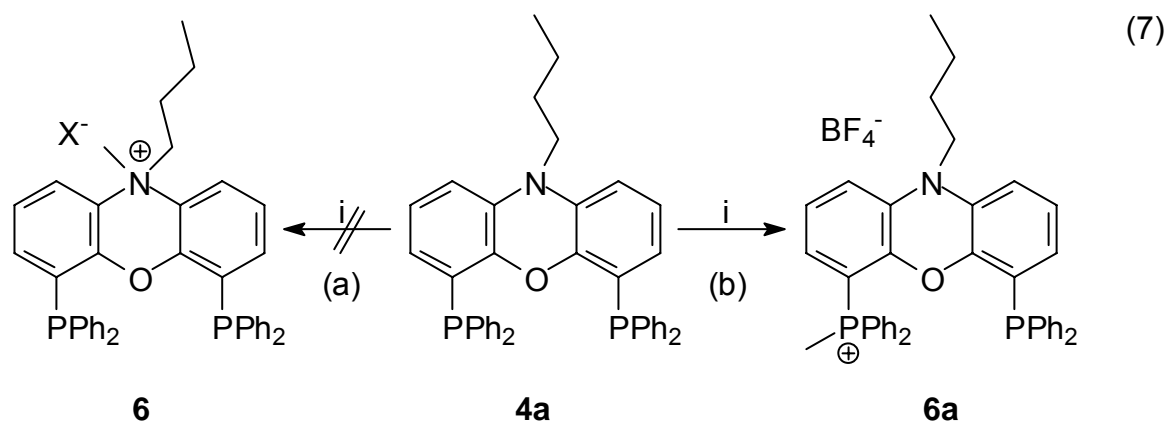
#### 2.2.4 Synthese von **6a**

Die Umsetzung von **4a** mit einem Äquivalent eines Alkylierungsmittels wie Trimethyloxonium-tetrafluoroborat oder Dimethylsulfat führte nicht nach Gleichung (7a) zur gewünschten quartären Ammoniumverbindung **6**, sondern zur Phosphoniumverbindung **6a** (Gleichung (7b)). Das Stickstoffatom in **4a** besitzt aufgrund seiner Diaryl-Substitution sehr schwach basischen Charakter; die Alkylierung eines P-Atoms in **4a** ist begünstigt.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6a** zeigt zwei Singuletts bei  $\delta\text{P} = 23.0$  ppm ( $\text{PR}_4^+$ ) und  $-20.4$  ppm ( $\text{PR}_3$ ). Die Kohlenstoffatome der beiden kondensierten 6-Ringe im Phenoxazin-Rückgrat von **6a** sind aufgrund der Symmetrierniedrigung nicht mehr äquivalent wie im Falle von **4a**. Für diese Atome werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum insgesamt zwölf Signale gefunden. Die Signale der direkt an das quartäre P-Atom gebundenen aromatischen Kohlenstoffatome zeigen für Phospho-



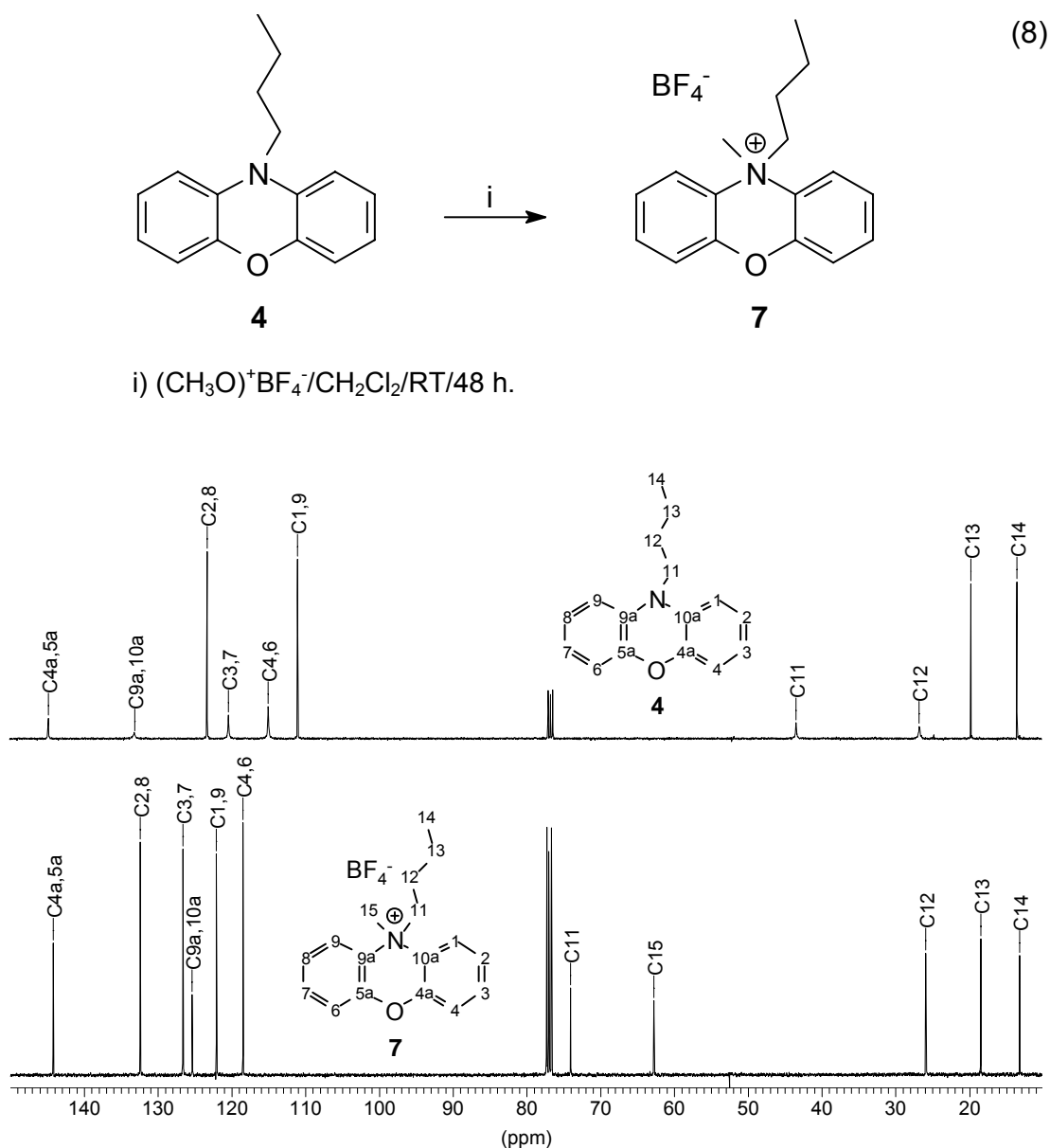
niumverbindungen charakteristische Kopplungskonstanten<sup>[106]</sup>  $^1J_{PC}$  von ca. 90 Hz. Für das Methyl-C-Atom wird im  $^{13}C\{^1H\}$ -Spektrum ein Dublett von Dubletts beobachtet ( $^1J_{PC} = 58.0$  Hz,  $^7J_{PC} = 13.2$  Hz). Die sehr große long-range-Kopplung  $^7J_{PC}$  resultiert aus der räumlichen Nähe dieses Kohlenstoffatoms mit dem zweiten tertiären Phosphoratom. Die vollständige Analysen der NMR-Spektren von **6a** sind in Kapitel 5.3 aufgeführt.



i)  $(CH_3O)^+BF_4^-$  ( $Me_2SO_4$ )/ $CH_2Cl_2$ /RT/18 h.

### 2.2.5 Synthese von 7

Zur generellen Klärung, ob sich Alkylphenoxazine zu den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen alkylieren lassen, wurde 10-Butylphenoxazin (**4**) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat umgesetzt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur in Dichlormethan wurde die Umsetzung von **4** zu **7** nach Gleichung (8) beobachtet. Abbildung 7 zeigt die  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **4** und **7**. Die Überführung des tertiären 10-Butylphenoxazins (**4**) zum 10-Butyl-10-methylphenoxazinium-Salz (**7**) führt wegen des zusätzlichen  $\beta$ -Effekts zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der zum Stickstoff  $\alpha$ -ständigen Alkylkohlenstoffatome (C11, C15)<sup>[107]</sup>. Die Signale der anderen Alkyl-C-Atome (C12-C14) werden leicht zu hohem Feld verschoben, wobei die Verschiebungsdifferenz mit zunehmender Entfernung abnimmt. Für das Signal der  $\alpha$ -ständigen Arylkohlenstoffatome (C9a, C10a) von **7** wird eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Resonanz von **4** gefunden.



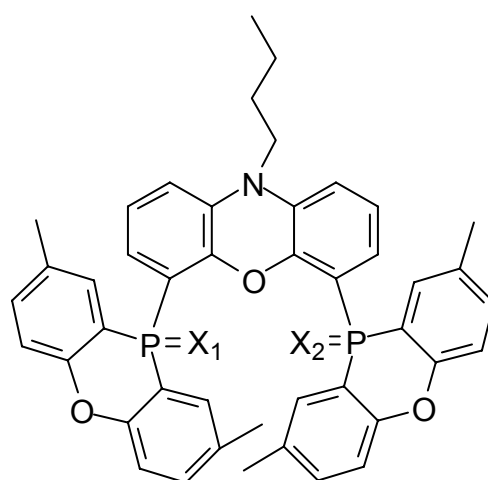
**Abbildung 7:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **4** (oben) und **7** (unten)

Um Verbindungen mit quartärem Phenoxazinium-Rückgrat wie **6** zugänglich zu machen, konnte **7** nicht zur weiteren Derivatisierung in 4,6-Position eingesetzt werden. Unter dem Einfluss starker Basen wie Butyllithium können quartäre Ammoniumverbindungen, die in  $\beta$ -Stellung ein Wasserstoffatom tragen, in Olefine zerfallen (Hoffmann-Abbau)<sup>[108]</sup>. Falls das Stickstoffatom bewegliche Gruppen (Methyl, Benzyl) trägt, unterliegen quartäre Ammoniumsalze durch starke Basen über intermediär sich bildende Ylide der Stevens-Umlagerung<sup>[109]</sup>.

### 2.2.6 Synthese von 8-8e

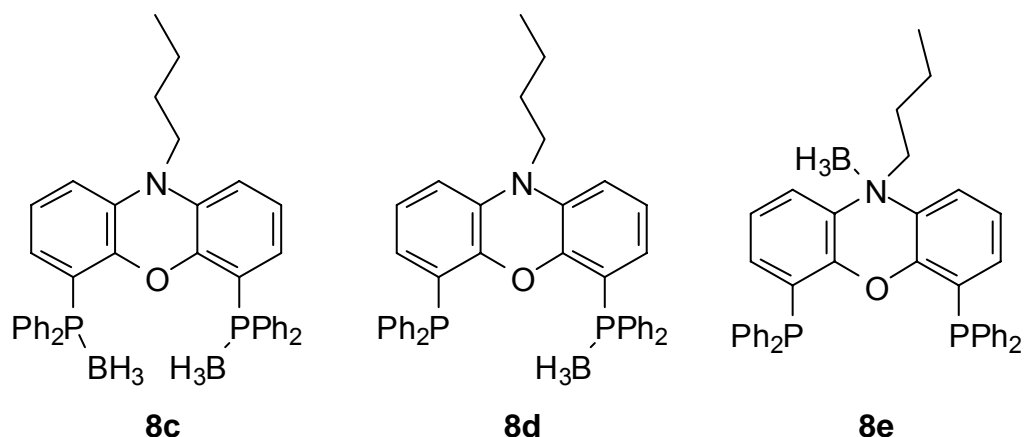
Die Umsetzung des aus **4c** mit Schwefel zugänglichem Phosphansulfids **8** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führte nicht zu Phenoxazinium-Salzen des

Typs **6**. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Singulets bei  $\delta\text{P} = 19.2$  und  $8.8$  ppm, die dem Thiophosphonium-Salz **8b** zuzuordnen sind. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung des Phosphanoxids **8a** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zeigt mehrere Signale, die bislang nicht sicher zugeordnet werden konnten. Die selektive Umsetzung im Sinne der Bildung des entsprechenden Phenoxazinium-Salzes des Typs **6** wurde nicht beobachtet. **8a** wurde durch Oxidation von **4c** mit Wasserstoffperoxid dargestellt. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **8** und **8a** sind in Kapitel 5.3 aufgeführt.



<b>8</b>	$\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{S}$
<b>8a</b>	$\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{O}$
<b>8b</b>	$\text{X}_1 = \text{S}, \text{X}_2 = \text{S-Me}^+ \text{BF}_4^-$

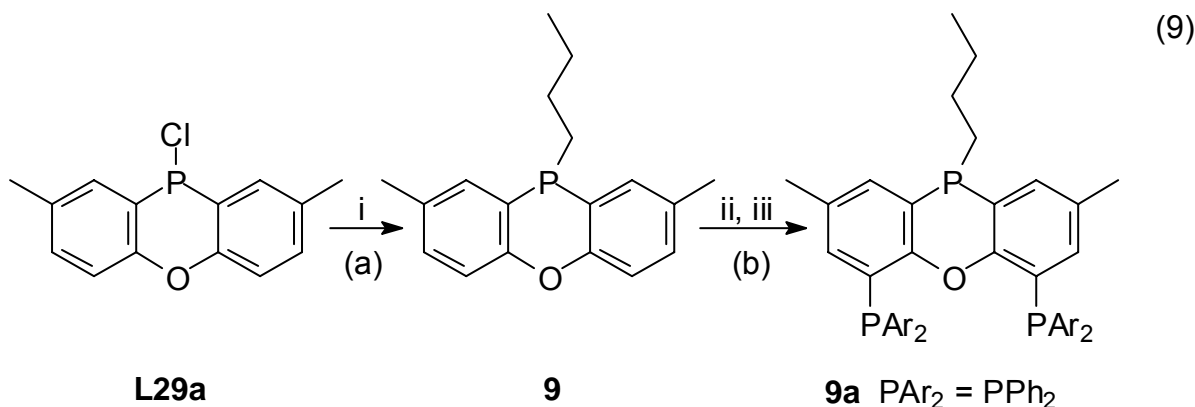
Die beobachteten Ergebnisse der Umsetzungen von **8** und **8a** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat sind das Resultat der geringen Nucleophilie des diarylsubstituierten N-Atoms. Es ist bekannt, dass tertiäre Phosphansulfide wie **8** bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden Salze vom Phosphonium- oder Sulfonium-Typ bilden können<sup>[110]</sup>. Die Schützung des Phosphoratoms durch Sulfidierung führte allerdings im Falle von phosphinierten 1-Vinylimidazolen zur ausschließlichen Alkylierung des N-Atoms in 3-Position des Fünfrings<sup>[111]</sup>. Tertiäre Phosphanoxide sollten eine geringere Neigung zur Bildung von Phosphonium-Salzen bei der Umsetzung mit Alkylierungsmitteln aufweisen. Aus der Analyse der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von **8a** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat ergeben sich jedoch Hinweise, dass neben Ammonium- auch Phosphonium-Salze gebildet wurden.



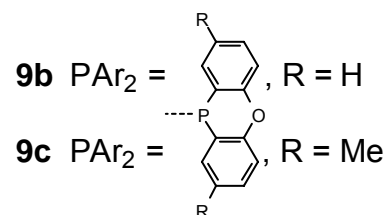
Der Einsatz von Boran-Schutzgruppen für die Alkylierung scheiterte an der Zugänglichkeit von Verbindungen wie **8c**. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **4a** mit zwei Äquivalenten Boran-Dimethylsulfid-Addukt zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta\text{P} = 23.0$  ppm und  $-22.9$  ppm, die **8d** zuzuordnen sind. Durch Temperaturerhöhung auf  $60^\circ\text{C}$  war aufgrund der sterischen Abschirmung durch die  $\text{BH}_3$ -Gruppe nicht die Reaktion des zweiten P-Atoms mit dem Boran-Elektrophil zu **8c** begünstigt. Die Beobachtung eines zusätzlichen Signals bei  $\delta\text{P} = -17.8$  ppm belegt die Bildung von **8e**. Als alternative Darstellungsmöglichkeit für **8c** bot sich die Umsetzung von **4** mit Butyllithium und Boran-Chlordiphenylphosphan-Addukt<sup>[112]</sup> an. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt jedoch mehrere Signale, die bislang nicht zugeordnet werden konnten.

### 2.2.7 Synthese von zweizähligen Liganden mit Phenoxaphosphan-Rückgrat

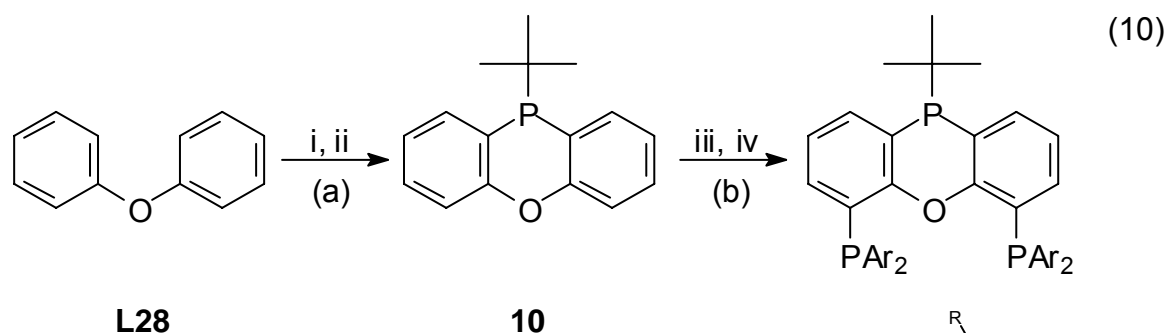
Die tertiären Phosphane **9a-9c** sind in guten Ausbeuten (43-53 %) und hoher Reinheit durch *ortho*-Dimetallierung von **9** mit *n*-BuLi/TMEDA, anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorphosphan und Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol/Toluol zugänglich (Gleichung (9b)). Das 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9**) wurde in 91 %iger Ausbeute durch Alkylierung von 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan mit überschüssigem *n*-Butylmagnesiumbromid dargestellt (Gleichung (9a)).



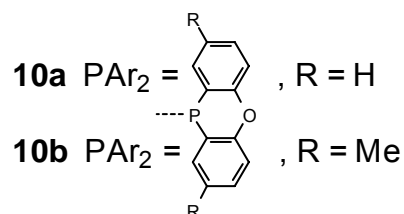
i) *n*-BuMgBr/THF/18 h; ii) *n*-BuLi/TMEDA/Et<sub>2</sub>O/Hexan/18 h;  
 iii) Chlorphosphan/THF/18 h/-60 °C → RT.



Als alternative Darstellungsmöglichkeit für 10-Alkylphenoxaphosphane bot sich die Umsetzung des *ortho*-bismetallierten Diphenylethers mit kommerziell erhältlichem *t*-Butyldichlorphosphan, analog der Darstellung des 10-Phenylphenoxaphosphans,<sup>[113]</sup> an (Gleichung (10a)).



i) *n*-BuLi/TMEDA/Et<sub>2</sub>O/Hexan/18 h; ii) *t*-BuPCl<sub>2</sub>/Hexan; iii) wie i); iv) Chlorphosphan/THF/18 h/-60 °C → RT.



Die zweifache Metallierung in *ortho*-Stellung zum Sauerstoffatom des so erhaltenen 10-*t*-Butylphenoxaphosphans (**10**) und Umsetzung mit dem entsprechenden Halogenphosphan führte in Ausbeuten von 25-30 % zu den Liganden **10a** und **10b** (Gleichung (10b)).

### 2.2.8 Charakterisierung von **9** und **10**

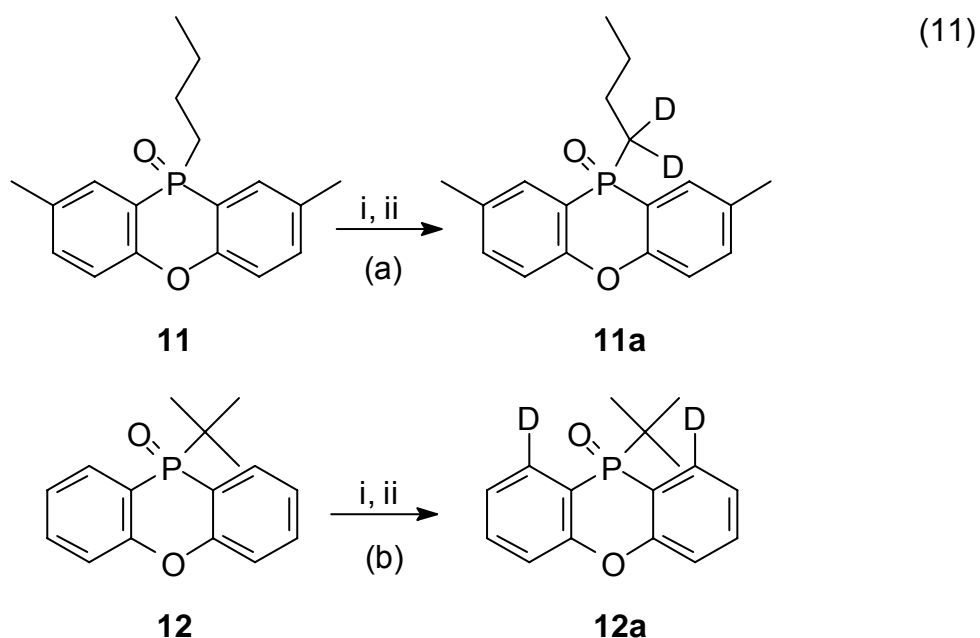
Der gegenüber der *n*-Butyl-Gruppierung erhöhte induktive Effekt der *t*-Butyl-Gruppe zeigt sich im deutlich tieffeldverschobenen Signal des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** ( $\delta\text{P} = -29.5$  ppm) gegenüber von **9** ( $\delta\text{P} = -58.0$  ppm). Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9** und **10** zeigen im aromatischen Bereich jeweils sechs Signale, von denen einige durch Spin-Spin-Wechselwirkungen mit dem P-Atom zu Doublets aufgespalten sind. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  für die zum Phosphor *ortho*-ständigen Atome C1,9 ( $^2J_{\text{PC}} = 36.6$  Hz) und C4a,5a ( $^2J_{\text{PC}} < 1$  Hz) unterscheiden sich sehr stark. Die Größe der Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  in Phosphanen hängt stark von der Orientierung des freien Elektronenpaars am Phosphor zum koppelnden Kohlenstoffatom ab. Befindet sich das freie Elektronenpaar in räumlicher Nähe zum C-Atom, so ist die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PC}}$  groß und positiv. Bei großer Entfernung ist  $^2J_{\text{PC}}$  klein und meist negativ<sup>[114][115]</sup>. Die Werte von  $^2J_{\text{PC}}$  für C1,9 deuten auf eine äquatoriale Position des freien Elektronenpaars am Phosphoratom hin. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **9** und **10** sind in Kapitel 5.4 aufgeführt.

### 2.2.9 Charakterisierung von **9a-c** und **10a-b**

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der tertiären Phosphane **9a-c** und **10a-b** zeigen für das jeweilige Phosphoratom im Rückgrat aufgrund von  $^{13}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den magnetisch äquivalenten triarylischen Phosphoratomen ein Triplett. Für die Phosphoratome an den 4,6-Positionen werden Doublets beobachtet. Für die Kopplungskonstanten  $^4J_{\text{PP}}$  werden jeweils Werte von ca. 2 Hz gefunden. Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Arylresten der  $\text{PAr}_2$ -Gruppierungen von **9a-c** und **10a-b** werden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren doppelte Liniensätze beobachtet. Diese Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sind aufgrund der Prochiralität des P-Atoms im Rückgrat diastereotop. Für einige der Kohlenstoffatome von **9a-c** und **10a-b** werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum Spinsysteme höherer Ordnung beobachtet. Diese Systeme resultieren aus den Kopplungen der C-Atome mit zwei oder drei P-Atomen und entsprechen X-Teilen von ABX- bzw. von ABCX-Spinsystemen ( $\text{A,B,C} = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ). Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **9a-c** und **10a-b** sind in Kapitel 5.4 aufgeführt.

### 2.2.10 Synthese von **13** und **13a**

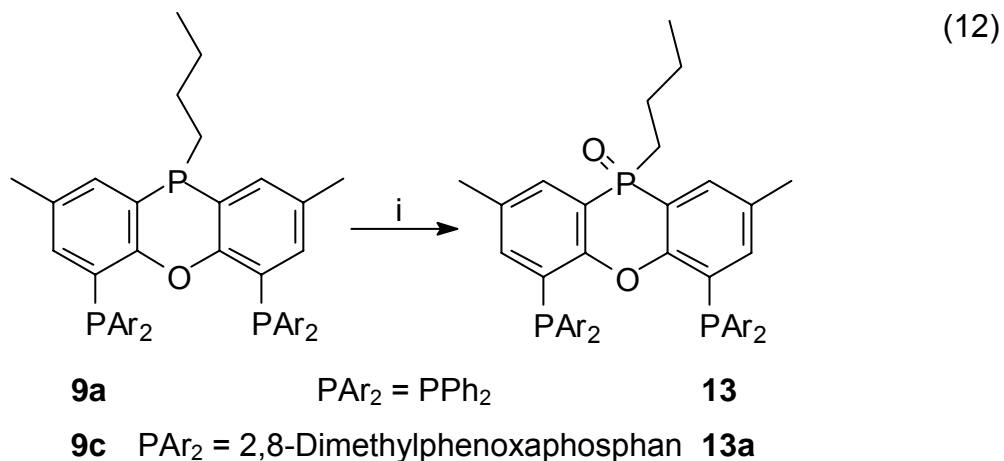
Die Metallierung des Phenoxaphosphanoxids **11** mit *n*-Butyllithium/TMEDA und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan führte nicht zu Liganden mit Phenoxaphosphanoxid-Rückgrad des Typs **13**. Durch Deuterierungsexperimente (Gleichung (11a)) konnte gezeigt werden, dass die  $\alpha$ -Methylengruppe von **11** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium vollständig deprotoniert wird; die  $\alpha$ -ständigen Protonen des Phosphanoxids besitzen aufgrund der Stabilisierungsmöglichkeit einer negativen Ladung durch den Sauerstoff aciden Charakter. Im  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrum von **11a** verschwindet das Signal, das für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet wird, was eine Umsetzung im Sinne von Gleichung (11a) zeigt.



i) *n*-BuLi/Et<sub>2</sub>O/RT/18 h; ii) D<sub>2</sub>O.

Durch Einsatz des 10-*t*-Butylphenoxaphosphanoxids (**12**) konnte diese Reaktion aufgrund nicht vorhandener  $\alpha$ -ständiger Protonen verhindert werden. Es erfolgte allerdings mit *n*-Butyllithium/TMEDA ebenfalls keine Metallierung an den 4,6- sondern an den 1,9-Positionen. Die Existenz von **12a** als Reaktionsprodukt der Umsetzung von **12** mit zwei Äquivalenten Butyllithium/TMEDA und Quenchen mit D<sub>2</sub>O (Gleichung (11b)) konnte durch Analyse der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektren von **12a** gezeigt werden. Die Metallierung an den 1,9-Positionen von **12** wird durch Koordination des Sauerstoffatoms der Phosphanoxid-Gruppierung mit dem Lithiumatom des Butyllithium begünstigt. Auch durch Einsatz alternativer Me-

tallierungsreagenzien wie *t*-Butyllithium oder „LICKOR“<sup>[116]</sup> konnte die gewünschte Metallierung an den 4,6-Positionen von **12** nicht erreicht werden. Die Analysen der NMR- und Massenspektren von **11** und **12** sind in Kapitel 5.4 aufgeführt.



i)  $\text{O}_2/\text{Toluol}/100\text{ }^\circ\text{C}/72\text{ h}$  (**13**), ( $\text{O}_2/\text{Toluol}/60\text{ }^\circ\text{C}/14\text{ d}$  (**13a**)).

Die Synthese der zweizähligen Liganden mit oxidiertem Phenoxaphosphan-Rückgrat **13** und **13a** gelang durch Umsetzung von **9a** bzw. **9c** mit Sauerstoff in toluolischer Lösung bei erhöhten Temperaturen nach Gleichung (12). Das Phosphoratom im Rückgrat von **9a** bzw. **9c** ist aufgrund seiner Diarylalkyl-Substitution der Oxidation mit Sauerstoff leichter zugänglich als die beiden triarylsubstituierten P-Atome an den 4,6-Positionen. Tertiäre Phosphane mit wenigstens einem aliphatischen Rest am Phosphoratom sind autoxidabel, d.h. sie werden bereits unter dem Einfluss von Luftsauerstoff in Phosphanoxide überführt<sup>[117]</sup>. Die Autoxidation verläuft über eine Radikalkettenreaktion, die durch Radikalstarter initiiert und durch Radikalfänger blockiert werden kann<sup>[118]</sup>. Die Oxidation der Phosphoratom an den 4,6-Positionen von **9a** bzw. **9c** und die mögliche Bildung von Phosphinsäuren<sup>[117]</sup> durch P-C-Bindungsspaltung wurde in nur geringem Umfang beobachtet. Die quantitative Oxygenierung von Triarylphosphanen mit Sauerstoff lässt sich beispielsweise in Form ihrer Nickel-, Palladium-<sup>[119]</sup> oder Aluminiumtrichlorid-Komplexe<sup>[120]</sup> bewirken.

Die Oxidationsreaktionen nach Gleichung (12) wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Oxidation von jeweils ca. 70 % des Edukts wurden die Umsetzungen von **9a** bzw. **9c** mit Sauerstoff abgebrochen, um weitere Nebenproduktbildung nicht zu begünstigen. Restliches Edukt und Nebenprodukte konnten bei der Synthese von **13** durch Kristallisation abgetrennt werden. Im Falle der



Darstellung von **13a** wurde das Rohprodukt der Umsetzung von **9a** mit Sauerstoff durch Chromatographieren über Kieselgel von Verunreinigungen befreit.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **13** und **13a** zeigen wie im Falle von **9a** und **9c** für das jeweilige Phosphoratom im Rückgrat aufgrund von  $^{13}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den übrigen Phosphoratomen ein Triplett, das durch die Oxidation des jeweiligen Phosphoratoms deutlich zu tieferem Feld verschoben ist (**13**:  $\delta\text{P} = 12.0$  ppm, **9a**:  $-57.2$ ; **13a**:  $11.6$ , **9c**:  $-55.4$ ). Für die Phosphoratomen an den 4,6-Positionen werden Dubletts beobachtet. Für die Kopplungskonstanten  $^4J_{\text{PP}}$  werden für **13** ( $5.1$  Hz) und **13a** ( $4.6$  Hz) höhere Werte gefunden als für die Ausgangsverbindungen **9a** ( $1.8$  Hz) und **9c** ( $2.0$  Hz).

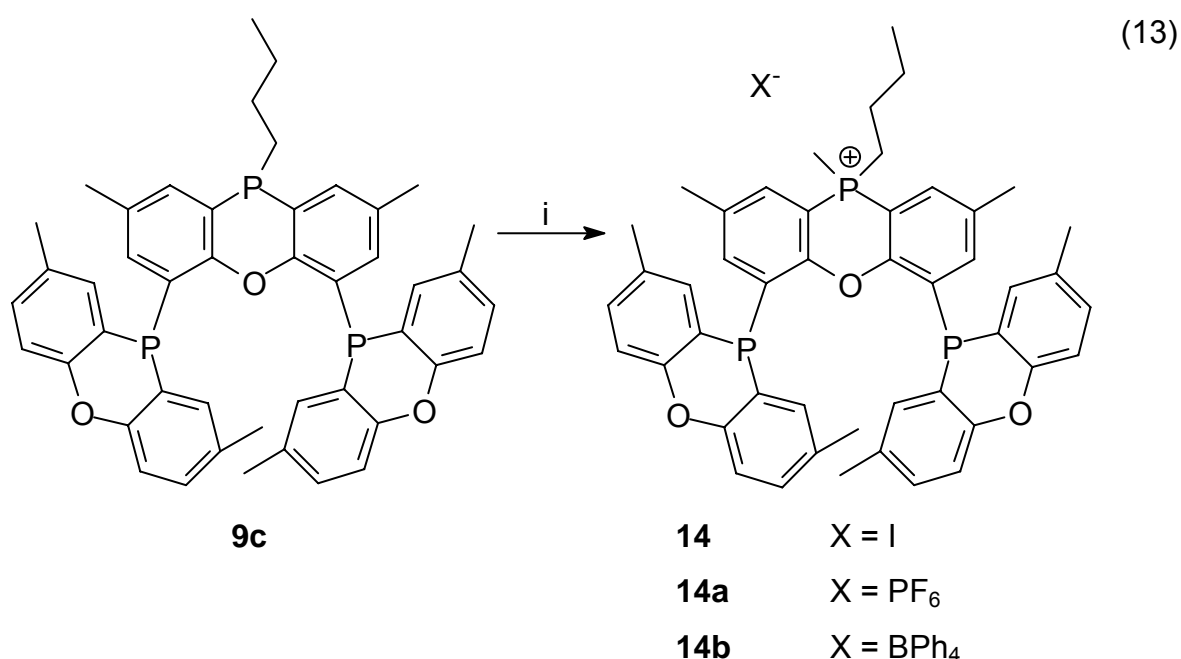
Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Arylresten der  $\text{PAr}_2$ -Gruppierungen von **13** und **13a** werden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgrund der Prochiralität des P-Atoms im Rückgrat erwartungsgemäß die doppelten Linienätze beobachtet. Die Signale der direkt an das oxidierte P-Atom im Rückgrat gebundenen C-Atome zeigen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **13** und **13a** für Phosphanoxide charakteristische<sup>[121]</sup> Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PC}}$  (**13**:  $\text{P-C}_{\text{Aryl}} = 94.4$  Hz,  $\text{P-C}_{\text{Alkyl}} = 78.8$  Hz; **13a**:  $\text{P-C}_{\text{Aryl}} = 93.8$  Hz,  $\text{P-C}_{\text{Alkyl}} = 78.8$  Hz). Wie bei den Phosphanen **9a-c** und **10a-b** werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **13** und **13a** für einige der Kohlenstoffatome Spinsysteme höherer Ordnung beobachtet. Diese Systeme resultieren aus den Kopplungen der C-Atome mit zwei oder drei P-Atomen und entsprechen X-Teilen von ABX- bzw. von ABCX-Spinsystemen ( $\text{A,B,C} = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ). Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **13** und **13a** sind in Kapitel 5.4 aufgeführt.

### 2.2.11 Synthese von 14-14b

Die zweizähligen Phosphanliganden **14-14b** wurden in guten Ausbeuten durch Alkylierung von **9c** mit Methyljodid oder mit Dimethylsulfat und anschließendem Austausch des Methylsulfat-Anions nach Gleichung (13) erhalten. Bei der Umsetzung von **9c** mit Methyljodid wurde Alkylierung der Phosphoratomen an den 4,6-Positionen nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt **14** fiel bedingt durch seine schlechte Löslichkeit im Lösungsmittel Dichlormethan aus; es stand somit einem weiteren möglichen Angriff des Elektrophils an den anderen Phosphoratomen nicht mehr zur Verfügung. Bei der Umsetzung von **9c** mit

Dimethylsulfat wurden Alkylierungsprodukte der Phosphoratome an den 4,6-Positionen nur in geringem Umfang (< 5 %) beobachtet.

Alkyldiarylphosphane sind leicht zu quartären Phosphoniumverbindungen alkylierbar. Triarylphosphane reagieren mit Alkylierungsmitteln mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit als Phosphane, die mit einer oder mehreren Alkyl-Gruppen substituiert sind<sup>[122]</sup>. Das P-Atom im Rückgrat von **9c** besitzt durch den +I-Effekt der Butyl-Gruppe eine höhere Elektronendichte als die beiden triaryl-substituierten P-Atome an den 4,6-Positionen. Folgerichtig ist der nucleophile Angriff des P-Atoms im Rückgrat an das Elektrophil begünstigt.



i) MeI/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/-20 °C → RT/24 h (**14**), (Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/-20 °C → RT/5 d/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (**14a**), NH<sub>4</sub>BPh<sub>4</sub> (**14b**)).

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **14-14b** zeigen wie im Falle von **9c** und **13a** für das jeweilige Phosphoratom im Rückgrat aufgrund von <sup>13</sup>P-<sup>31</sup>P-Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den Phosphoratomen an den 4,6-Positionen ein Triplett bei jeweils ca. 2 ppm. Für die Phosphoratome an den 4,6-Positionen werden Dubletts beobachtet. Die Kopplungskonstanten <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> für die Phosphoniumverbindungen **14-14b** liegen bei ca. 4.5 Hz. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **14a** (Abbildung 8) zeigt zusätzlich für das Phosphoratom im Hexafluorophosphat-Anion ein charakteristisches Septett bei δP = -143.7 ppm (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 712 Hz). Durch Vergleich der Integrale der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **14a** konnte der vollständige

Ionentausch des Methylsulfat-Anions gegen das Hexafluorophosphat-Anion nach Gleichung (13) gezeigt werden.

Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Arylresten der  $\text{PAr}_2$ -Gruppierungen von **14-14b** werden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wie im Falle **9c** und **13a** die doppelten Liniensätze beobachtet. Die direkt an das quartäre P-Atom im Rückgrat gebundenen C-Atome zeigen in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **14-14b** für Phosphonium-Salze charakteristische Kopplungskonstanten<sup>[106]</sup>  $^1J_{\text{PC}}$  (**13**:  $\text{P-C}_{\text{Aryl}} = 94.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{P-C}_{\text{Alkyl}} = 78.8 \text{ Hz}$ ; **13a**:  $\text{P-C}_{\text{Aryl}} = 93.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{P-C}_{\text{Alkyl}} = 78.8 \text{ Hz}$ ). Wie bei den Phosphanen **9a-c**, **10a-b**, **13** und **13a** werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **14-14b** für einige der Kohlenstoffatome Spinsysteme höherer Ordnung beobachtet. Diese Systeme resultieren aus den Kopplungen der C-Atome mit zwei oder drei P-Atomen und entsprechen X-Teilen von ABX- bzw. von ABCX-Spinsystemen ( $\text{A,B,C} = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ). Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **13** und **13a** sind in Kapitel 5.4 aufgeführt.

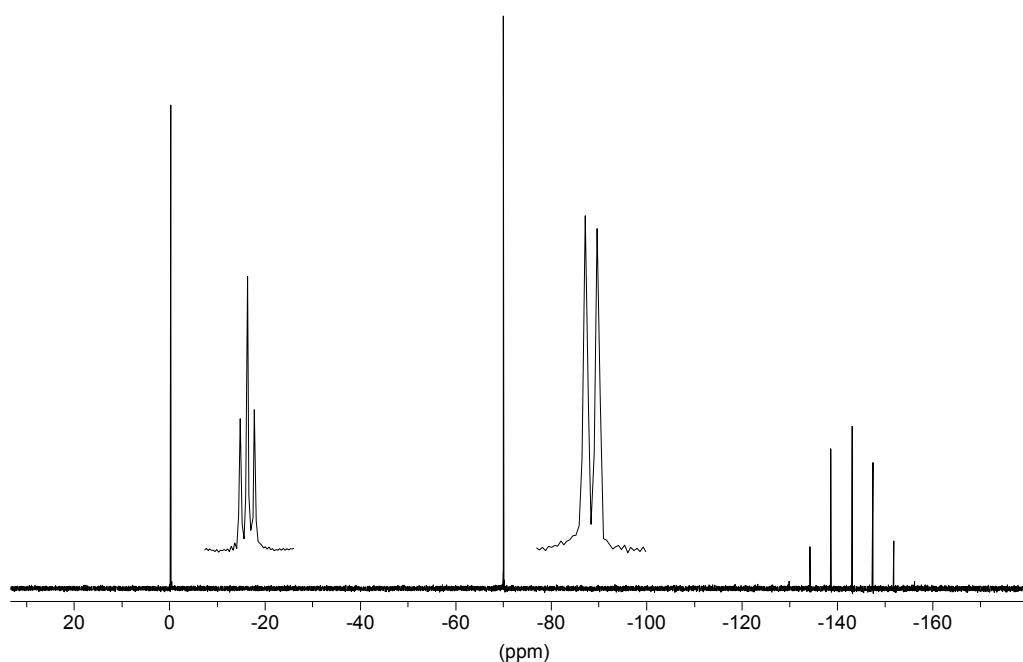


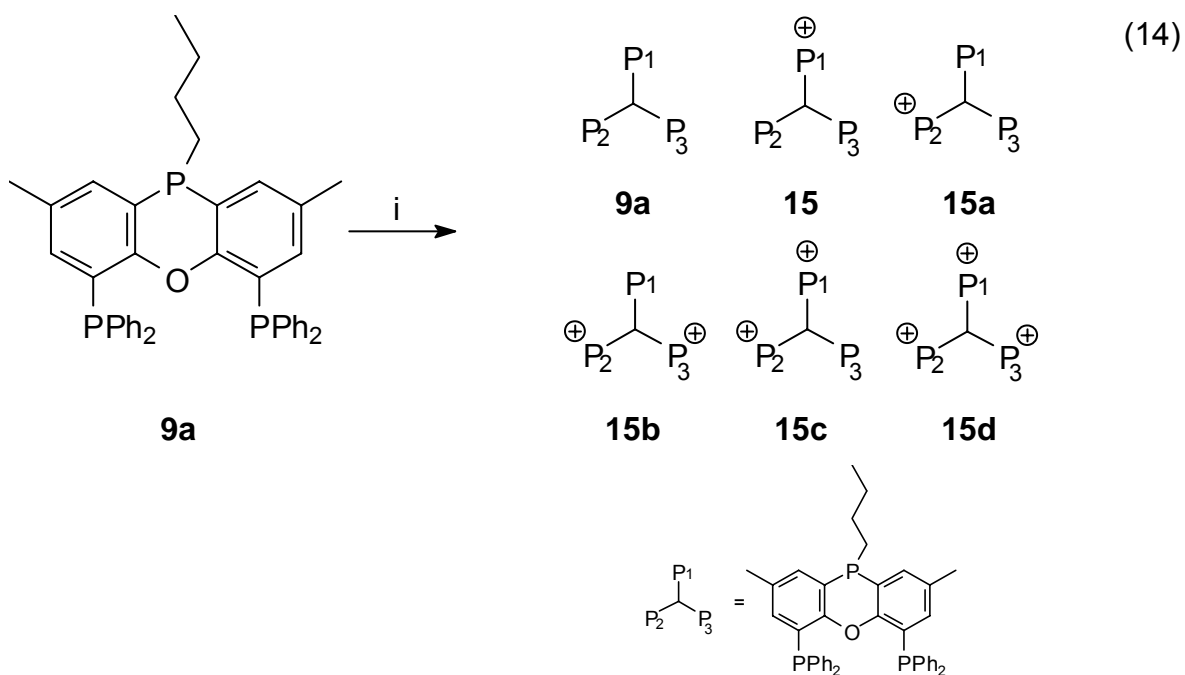
Abbildung 8:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14a**

### Umsetzung von **9a** mit Alkylierungsmitteln

Die Umsetzung von **9a** mit einem Äquivalent eines Alkylierungsmittels wie Dimethylsulfat oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führte nicht selektiv zum gewünschten Produkt **15**, sondern zu Gemischen verschiedener quartärer Phos-

phonium-Salze. Durch Analyse des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung der Umsetzung von **9a** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat nach Gleichung (14) konnten die Signale den Produkten **15-15c** zugeordnet und deren molare Anteiligkeiten durch Integration bestimmt werden (Tabelle 6).

Neben dem gewünschten Phosphonium-Salz **15** (33 %) wurde als weitere Hauptkomponente das Phosphonium-Salz **15a** in hoher molarer Konzentration (38 %) identifiziert. Unter Berücksichtigung der Äquivalenz der Phosphoratome  $\text{P}_2$  und  $\text{P}_3$  von **9a** ist die Wahrscheinlichkeit des elektrophilen Angriffs des Alkylierungsmittels an  $\text{P}_1$  ca. doppelt so hoch wie an  $\text{P}_2/\text{P}_3$ . Das zweifach alkylierte Produkt **15c** wurde in fünffach höherer Konzentration als das Bis(phosphonium)-Salz **15b** gefunden. Die Bildung des dreifach alkylierten Produkts **15d** bei der Umsetzung nach Gleichung (14) konnte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

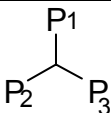
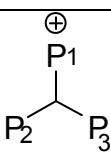
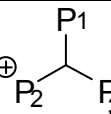
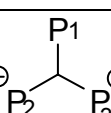
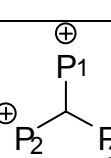


i)  $\text{Me}_2\text{SO}_4 ((\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-)/\text{CH}_2\text{Cl}_2/-20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}/5\text{ d}$ .

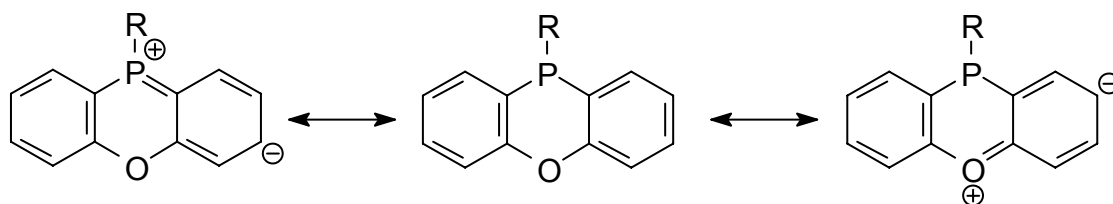
Die Alkylierung der tertiären Phosphane **9a** und **9c** führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Umsetzung von **9c** mit Alkylierungsmitteln verlief sehr selektiv unter Quarternisierung des Alkylphenoxaphosphan-P-Atoms im Rückgrat zu **14-14b**. Dies resultiert aus der zu erwartenden höheren Nucleophilie des alkylsubstituierten P-Atoms im Rückgrat. Die entsprechende Reaktion mit **9a** lieferte dagegen Produktgemische (Gleichung (14) und Tabelle 6). Die chemisch ver-

schiedenen Phosphoratome P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> (bzw. P<sub>3</sub>) von **9a** treten in Konkurrenz um das Elektrophil.

**Tabelle 6:** Produktverteilung der Alkylierung von **9a** mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

Komponente	Mol % <sup>1)</sup>	δP <sub>1</sub> /ppm	δP <sub>2</sub> /ppm	δP <sub>3</sub> /ppm
		<sup>4</sup> J <sub>P<sub>1</sub>P<sub>2</sub></sub> ; <sup>4</sup> J <sub>P<sub>1</sub>P<sub>3</sub></sub> /Hz	<sup>4</sup> J <sub>P<sub>2</sub>P<sub>1</sub></sub> ; <sup>6</sup> J <sub>P<sub>2</sub>P<sub>3</sub></sub> /Hz	<sup>4</sup> J <sub>P<sub>3</sub>P<sub>1</sub></sub> ; <sup>6</sup> J <sub>P<sub>3</sub>P<sub>2</sub></sub> /Hz
<b>9a</b> 	10	-56.3 2)	-15.2 2)	-15.2 2)
<b>15</b> 	33	0.8 (t) 5.0; 5.0	-16.9 (d) 5.0	-16.9 (d) 5.0
<b>15a</b> 	38	-58.1 2)	24.4 (d) 0; 1.9	-18.1 (dd) 1.0; 1.9
<b>15b</b> 	3	-58.1 2)	25.0 (d) 5.7	25.0 (d) 5.7
<b>15c</b> 	16	1.4 (dd) 6.5; 5.2	25.7 (dd) 6.5; 1.7	-19.6 (dd) 5.2; 1.7

<sup>1)</sup> Durch Integration des Signals von P<sub>3</sub> im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bestimmt; <sup>2)</sup> Kopplung nicht aufgelöst.



**Schema 7:** Grenzstrukturen in Phenoxaphosphanen

Basierend auf spektroskopischen Erkenntnissen wurde von F. G. Mann für das 10-Phenylphenoxaphosphan das Auftreten von polaren Grenzstrukturen (Schema 7) diskutiert<sup>[92]</sup>. Wenn diese polaren Formen einen substantziellen Beitrag zur Struktur liefern, kann die Planarität des trizyklischen Systems erwartet werden. Im Phenoxaphosphan-System kann Elektronendichte über das zyklische System verteilt werden. Eine direkte Konsequenz daraus ist bei gleichem Substituent R die

verminderte Nucleophilie der Phenoxaphosphan-Einheit gegenüber der einer Diphenylphosphino-Gruppierung.

### 2.2.12 Hydroformylierung von 1-Octen

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen wurde unter den in Kapitel 2.1.6 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse mit den neuen zweizähligen Heteroxanthenen sowie dem Vergleichssystem **L22a** und dem einzähligen Phenoxaphosphan **9d** sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Das 2,8-Dimethyl-10-phenylphenoxaphosphan (**9d**) wurde analog der Darstellung von **9** nach Gleichung (9a) durch Reaktion von 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) mit Phenylmagnesiumbromid synthetisiert.

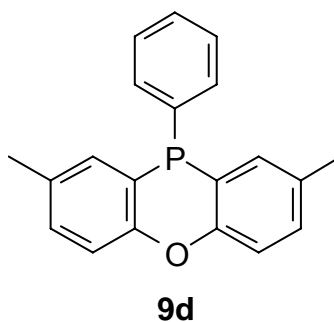
Insbesondere die Phenoxazine **4a-c** und das *t*-Butylphenoxaphosphan-Derivat **10a** zeigen hervorragende Selektivitäten zugunsten des unverzweigten Aldehyds in Kombination mit sehr hohen Umsatzfrequenzen. Mit **4b** wurde bei 80 °C sogar eine bemerkenswert hohe *n*-Selektivität von 130:1 gefunden. Wie bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **2** (Kapitel 2.1.6) wurden mit den Liganden **4a-c** und **10a,b** bei 80 °C höhere Umsätze und deutlich günstigere *n*-Selektivitäten als bei 120 °C beobachtet. Dies ist das Resultat der hohen Isomerisierungsaktivitäten dieser Phosphate bei erhöhter Temperatur.

Erstaunlicherweise wurden für die strukturell sehr ähnlichen Phosphate **9b** und **10a** bzw. **9c** und **10b** deutlich voneinander differierende Ergebnisse gefunden. Der Austausch der *n*-Butyl- gegen eine *t*-Butylgruppe und der Methylgruppen des Rückgrats gegen Wasserstoffatome in **9b** führte zu einer deutlichen Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung. Die Phosphate mit *n*-Butylphenoxaphosphan-Rückgrat **9b-c** zeigen im Vergleich zu den *t*-Butyl-Derivaten **10a-b** geringere Isomerisierungsaktivitäten. Folglich wirkte sich bei diesen Liganden eine Temperaturerhöhung von 80 auf 120 °C positiv auf den Umsatz aus. Die Substitution der PPh<sub>2</sub>-Einheiten gegen sterisch anspruchsvolle Phenoxaphosphansubstituenten in **4a** und **9a** führte generell zu den aktiveren und selektiveren Ligandensystemen. Dies steht im Einklang mit den für die Xanthene **L21** und **L23** gefundenen Ergebnissen<sup>[64]</sup>.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen<sup>1)</sup>

Ligand	T/°C	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	S <sub>Aldehyd</sub> <sup>4)</sup>	Isomeris. <sup>5)</sup>
<b>9d</b>	80	71.9	1640	5.1	98.6	17
<b>9d</b>	120	65.3	3620	0.7	95.2	69
<b>9a</b>	80	14.5	238	34.3	87.5	7
<b>9a</b>	120	75.7	3720	20.7	94.8	37
<b>9b</b>	80	22.2	365	38.4	92.6	12
<b>9b</b>	120	53.4	3720	16.5	94.4	63
<b>9c</b>	80	27.0	444	18.0	95.4	9
<b>9c</b>	120	59.0	3610	9.3	94.4	57
<b>13a</b>	120	55.0	- <sup>7)</sup>	5.1	94.7	- <sup>7)</sup>
<b>10a<sup>6)</sup></b>	80	76.8	1660	77.5	98.0	20
<b>10a<sup>6)</sup></b>	120	66.4	5000	9.1	93.6	60
<b>10b<sup>6)</sup></b>	80	77.9	1970	26.6	98.6	17
<b>10b<sup>6)</sup></b>	120	61.2	5930	5.3	93.9	56
<b>4a</b>	80	67.8	2220	63.1	95.9	14
<b>4a</b>	120	50.0	3820	8.9	89.6	62
<b>4b</b>	80	87.7	2390	130	98.3	26
<b>4b</b>	120	75.7	3320	9.1	93.7	76
<b>4c</b>	80	79.0	2670	72.0	96.1	25
<b>4c</b>	120	41.0	- <sup>7)</sup>	4.3	92.6	- <sup>7)</sup>
<b>L22a</b>	80	78.4	2860	69.1	98.2	23
<b>L22a</b>	120	52.2	2960	4.6	92.1	74

<sup>1)-5)</sup> s. Tabelle 2, Fußnoten <sup>1)-5)</sup>; <sup>6)</sup> P/Rh = 5:1, in Toluol; <sup>7)</sup> Nicht bestimmt.



Das zweizählige Phosphan mit Phenoxaphosphonium-Rückgrat **14a** wurde bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen im Zweiphasensystem ionische Flüssigkeit/organische Phase bei 120 °C und 11 bar Gesamtdruck mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) eingesetzt. Der Rhodium-Phosphan-Katalysator wurde durch Präformierung (1 h bei 120 °C) des Rhodiumprecursors  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  in  $\text{BMIM-PF}_6$  (1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat) bereitgestellt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Phasenseparation von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt und gaschromatographisch analysiert. Der Rhodiumgehalt in der organischen Phase wurde mittels ICP-Messung bestimmt.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen mit **14a**<sup>1)</sup>

Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	<i>n</i> -Aldehyd/%	Rh-Leaching/%
81.2	888	54.4	98.2	15.4

<sup>1)</sup> Bedingungen:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ,  $p = 11$  bar,  $\text{Octen}/\text{P}/\text{Rh} = 1000/5/1$ ,  $[\text{Rh}] = 300$  ppm,  $t = 1$  h; <sup>2)</sup> Umsatz zu allen Produkten außer Isomerisierungsprodukten; <sup>3)</sup> Turnover frequency = (Mol Aldehyd)/(Mol Rh)/h, bei Vollumsatz bestimmt.

Mit **14a** als Ligand wurden bei der Hydroformylierung von 1-Octen in  $\text{BMIM-PF}_6$  sehr gute Aktivitäten und Selektivitäten beobachtet (Tabelle 8). Die gefundene Selektivität von 54.4 zugunsten des unverzweigten Aldehyds stellt den höchsten Wert dar, von dem bislang in der Literatur zu zweiphasigen Hydroformylierungsreaktionen in ionischen Flüssigkeiten berichtet wurde. Allerdings sind die beobachteten Rhodiumausträge in die organische Phase mit 15.4 % recht hoch. Eine polare Gruppe im großen Kohlenstoffgerüst von **14a** scheint nicht ausreichend, um den vollständigen Verbleib des Rhodiumkatalysators in der ionischen Flüssigkeit zu gewährleisten. Das strukturell zu **14a** sehr ähnliche **L13**<sup>[45]</sup> beispielsweise trägt vier polare Guanidinium-Gruppen. Hier wurde ein Ausbluten des Rhodiumkatalysators nicht beobachtet.

### 2.2.13 Hydroformylierung interner Octene

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung interner Octene wurde unter den in Kapitel 2.1.7 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse mit den neuen zweizähligen Heteroxanthenen sowie dem Vergleichssystem **L22a** und dem einzähligen Phenoxaphosphan **9d** sind in Tabelle 9 wiedergegeben.



Erwartungsgemäß wurden mit den bei der Hydroformylierung von 1-Octen sehr selektiven und isomerisierungsaktiven Phosphanen **4b** und **10a** auch bei der Hydroformylierung von 2-Octen sehr hohe Aktivitäten und Selektivitäten beobachtet. Die Hydroformylierung des *in situ* durch Isomerisierung gebildeten 1-Octens war gegenüber der Hydroformylierung der in hohem Überschuss vorliegenden internen Octene insbesondere mit den Bis(phenoxaphosphanyl)-Liganden deutlich bevorzugt. Dies zeigt der Vergleich der Ergebnisse der phosphazyklischen Liganden **4b** und **4c** mit der entsprechenden PPh<sub>2</sub>-Verbindung **4a**.

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Hydroformylierung interner Octene<sup>1)</sup>

Ligand	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n</i> / <i>i</i>	<i>n</i> -Aldehyd/%
<b>9d</b>	67	737	0.3	22.4
<b>9b</b>	32	359	7.3	88.0
<b>9c</b>	33	368	2.9	74.3
<b>13a</b>	51	555	3.0	75.0
<b>14b</b>	20	223	6.9	87.4
<b>10a</b>	67	740	8.4	89.3
<b>10b</b>	56	607	2.7	73.2
<b>4a</b>	30	328	2.3	69.3
<b>4b</b>	67	740	10.1	91.0
<b>4c</b>	58	645	5.2	83.8
<b>L22a</b>	62	686	4.8	82.8

<sup>1)–4)</sup> s. Tabelle 3, Fußnoten <sup>1)–4)</sup>.

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit dem einzähligen Phenoxaphosphan **9d** wurden ebenfalls hohe Isomerisierungsaktivitäten beobachtet. Dennoch wurde bei der Hydroformylierung von 2-Octen die Bildung des *n*-Aldehyds nicht begünstigt. Die Hydroformylierung des in kleiner Konzentration durch Isomerisierung gebildeten 1-Octens ist im Falle des einzähligen Liganden **9d** nicht bevorzugt.

#### 2.2.14 Hydroformylierung isomerer Butene mit **4b**

Aufgrund der herausragenden Ergebnisse bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung interner Octene mit **4b** wurde dieser Ligand bei der Hydro-

formylierung von Raffinat II und Raffinat III eingesetzt. Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Raffinat II und Raffinat III wurde zur Begünstigung der Bildung des unverzweigten Aldehyds bei 120 °C und 12 bar Gesamtdruck ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) durchgeführt. Der Rhodium-Phosphan-Katalysator wurde durch Präformierung (2 h bei 120 °C) des Rhodiumprecursors Rhodium(II)ethylhexanoat und Zusatz von Phosphanligand (10 Äquivalente P) in 200 mL Texanol<sup>®</sup> bereitgestellt. Der Eigendruck der eingesetzten Butengemische (Zusammensetzung s. Tabelle 10) betrug bei Reaktionstemperatur ca. 22 bar. Zur Gewährleistung eines Gesamtdrucks von 12 bar wurde das jeweilige Butengemisch kontinuierlich zudosiert.

**Tabelle 10:** Einsatzanalysen der Butengemische

Komponente	Volumenanteil/%	
	Raffinat II	Raffinat III
N <sub>2</sub>	-	0.37
Ethan	0.03	-
Ethen	0.01	-
Propan	0.14	0.01
Propen	0.38	0.40
i-Butan	2.25	0.03
n-Butan	8.9	38.08
Cyclobutan	0.1	0.07
<i>trans</i> -2-Buten	15.76	21.34
1-Buten	63.42	20.65
<i>i</i> -Buten	0.29	-
<i>cis</i> -2-Buten	8.62	19.06

Bei der Hydroformylierung isomerer Butene mit **4b** wurden sehr gute Selektivitäten zugunsten des unverzweigten Aldehyds beobachtet (Tabelle 11). Der Vergleich der gefundenen Umsätze und Selektivitäten mit der jeweiligen Anteiligkeit an 1-Buten im entsprechenden Einsatzgemisch zeigt, dass auch die im Gemisch enthaltenden 2-Butene bevorzugt zum *n*-Pentanal hydroformyliert wurden. Die Umsatzfrequenzen (TOF) sind niedriger als bei der Hydroformylierung der Octene. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist proportional abhängig von der Olefinkonzentration<sup>[1]</sup>. Zur Gewährleistung eines Gesamtdrucks von 12 bar wurden kleine Butenkonzentrationen eingesetzt, was die gefundenen

Werte für die Umsatzfrequenzen erklärt. Bei Versuchen, die Hydroformylierung der Butengemische bei hoher Olefinkonzentration und einem Gesamtdruck von 25-30 bar durchzuführen, wurde keine Synthesegasaufnahme beobachtet. Beim Einsatz sehr hoher Olefinkonzentrationen kann es zur Inhibierung der Reaktion durch das Edukt kommen<sup>[1]</sup>.

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Hydroformylierung isomerer Butene mit **4b**<sup>1)</sup>

Olefin	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	<i>n</i> -Aldehyd/%
Raffinat II	79	550	19.4	94.8
Raffinat III	70	490	10.5	90.5

<sup>1)</sup> Bedingungen: CO/H<sub>2</sub> = 1, p = 12 bar, [Rh] = 200 ppm, t = 4.7 h, Olefin in 2.7 h zugepumpt; <sup>2)</sup> Umsatz zu allen Produkten außer Isomerisierungsprodukten; <sup>3)</sup> Turnover frequency = (Mol Aldehyd)/((Mol Rh)·h), bei Vollumsatz bestimmt.

Das Ausmaß der Eduktinhibierung ist abhängig von der Ligand- und Synthesegaskonzentration sowie von der Koordinationsfähigkeit des Olefins. Kurzkettige terminale Alkene wie beispielsweise 1-Buten koordinieren aufgrund ihres geringeren sterischen Anspruchs wesentlich besser an das Zentralmetall als langkettige oder interne Olefine. Dementsprechend können Olefine wie 1- und 2-Octen in höherer Konzentration bei der Hydroformylierung eingesetzt werden.

### 2.2.15 Löslichkeiten

Bei kontinuierlichen katalytischen Prozessen ist eine gute Löslichkeit der eingesetzten Liganden in der Katalysatorphase von essenzieller Bedeutung. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Effizienz kontinuierlicher Hydroformylierungsverfahren werden Phosphanliganden in hohem Überschuss (10-100 Mol P/Mol Katalysatormetall) zur Katalysatorlösung zudosiert. Die Konzentration an Katalysatormetall beträgt üblicherweise 100-500 ppm. Die Löslichkeit der eingesetzten Liganden muss so hoch sein, dass es unter Prozessbedingungen auch über viele Katalysezyklen hinweg zu keinen Ausfällungen kommt. Solche Ablagerungen können bei kontinuierlichen Prozessen im Reaktor zu Verstopfungen in Rohrleitungen und Filtern führen. Des Weiteren ist die Steuerung der Ligandkonzentration sowie des Phosphor/Edelmetall-Verhältnisses im Reaktor wesentlich erschwert.

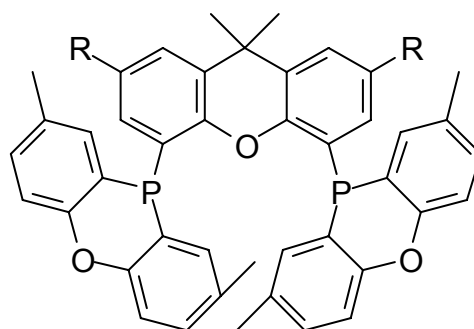
Die Löslichkeiten der Liganden wurden in Toluol bestimmt. Toluol ist neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Paraffinöl und Kondensationspro-

dukten von Aldehyden ein Lösungsmittel, das üblicherweise bei Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt wird. Kontinuierliche Hydroformylierungsreaktionen werden üblicherweise bei Temperaturen von 120-130 °C durchgeführt. Nach Abtrennung der Reaktionsprodukte durch Destillation wird die im Destillationsumpf verbleibende Katalysatorphase in den Reaktor zurückgeführt. Die Temperatur der Katalysatorphase beträgt dabei je nach Apparatur ca. 80-100 °C. Folglich wurden die Löslichkeitsversuche bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt.

**Tabelle 12:** Löslichkeiten in Toluol bei 80 °C

Ligand	L/g (Ligand)/100g (Toluol)
<b>4a</b>	12
<b>4b</b>	22
<b>4c</b>	25
<b>9a</b>	140
<b>9b</b>	22
<b>9c</b>	25
<b>L22a</b>	4
<b>L22b</b>	0.4

Für die Bis(phenoxaphosphanyl)-Liganden **4b**, **4c**, **9b** und **9c** wurden in Toluol sehr gute Löslichkeiten gefunden (Tabelle 12). Diese Phosphane können in hoher Konzentration bei Katalysereaktionen eingesetzt werden, ohne dass Ausfällungen zu befürchten sind. Die Heteroxanthene **4b**, **4c**, **9b** und **9c** weisen eine fünf- bis sechsfach höhere Löslichkeit als das Xanthen **L22a** auf. Im Vergleich zum methylsubstituierten Xanthen **L22b** wurden sogar um Faktor 50-60 verbesserte Löslichkeiten beobachtet. Die *n*-Butylgruppen am Heteroatom des Rückgrats vermitteln den zweizähligen Phosphanliganden mit Phenoxazin- und Phenoxaphosphan-Rückgrat gute Löslichkeiten in organischen Solvenzien. Für die Xanthene vom Typ **L22a** wurde eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Natur des Restes R festgestellt<sup>[98]</sup>. Eine hohe Anzahl an C-Atomen bei niedrigem Verzweigungsgrad in der Alkylkette des Restes R besitzt einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit.

**L22a** R = *neo*-Hexyl**L22b** R = Methyl

Die Einführung der löslichkeitsvermittelnden Alkylgruppen bei **L22a** musste durch zwei zusätzliche Syntheseschritte (Acylierung mit anschließender Reduktion) erfolgen. Im Falle der Heteroxanthene **4a-c** und **9a-c** hingegen ließen sich Alkylgruppen bequem über die N-H bzw. P-Cl-funktionalisierten Vorstufen einführen, was keinen zusätzlichen Syntheseschritt beinhaltete.

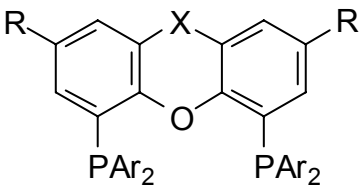
### 2.2.16 Diskussion

Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, soll die diäquatoriale Anordnung der Phosphoratome zweizähliger Liganden vom Typ NAPHOS (**L8**) im trigonal bipyramidalem  $\text{H}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{P})\text{Rh}(\text{Alken})$ -Komplex die Insertion zum quadratisch planaren  $(\text{CO})(\text{P}\sim\text{P})\text{Rh}(\text{Alkyl})$ -Komplex und damit die Bildung unverzweigter Aldehyde bei hohen Aktivitäten begünstigen. Eine diäquatoriale Anordnung im Komplex wird vor allem von solchen zweizähligen Liganden bevorzugt, die einen natürlichen Bisswinkel von nahe  $120^\circ$  aufweisen. Der natürliche Bisswinkel ist definiert als der bevorzugte Chelatisierungswinkel, der allein durch den Liganden und sein Rückgrat unabhängig von Valenzwinkeln des Zentralmetalls bestimmt ist.

Tabelle 13 zeigt die nach der Methode von Casey und Whiteker<sup>[123]</sup> berechneten natürlichen Bisswinkel für verschiedene ditertiäre Phosphane mit Xanthenrückgrad<sup>[32][94]</sup>. Für die 4,6-Bis(diphenylphosphino)xanthene wurde ein proportionaler Zusammenhang zwischen berechnetem natürlichem Bisswinkel  $\beta_n$  und Aktivität sowie Selektivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen gefunden. Diese Beziehung zwischen Selektivität und natürlichem Bisswinkel wurde allerdings nicht auf die Bevorzugung der diäquatorialen Positionen der Phosphoratome der Liganden in den entsprechenden trigonal bipyramidalen Rhodiumkomplexen zurückgeführt. Ein größerer natürlicher Bisswinkel soll auf-

grund des höheren sterischen Anspruchs die Bildung des sterisch günstigeren unverzweigten quadratisch planaren Rhodium-Alkylkomplexes begünstigen<sup>[32]</sup>.

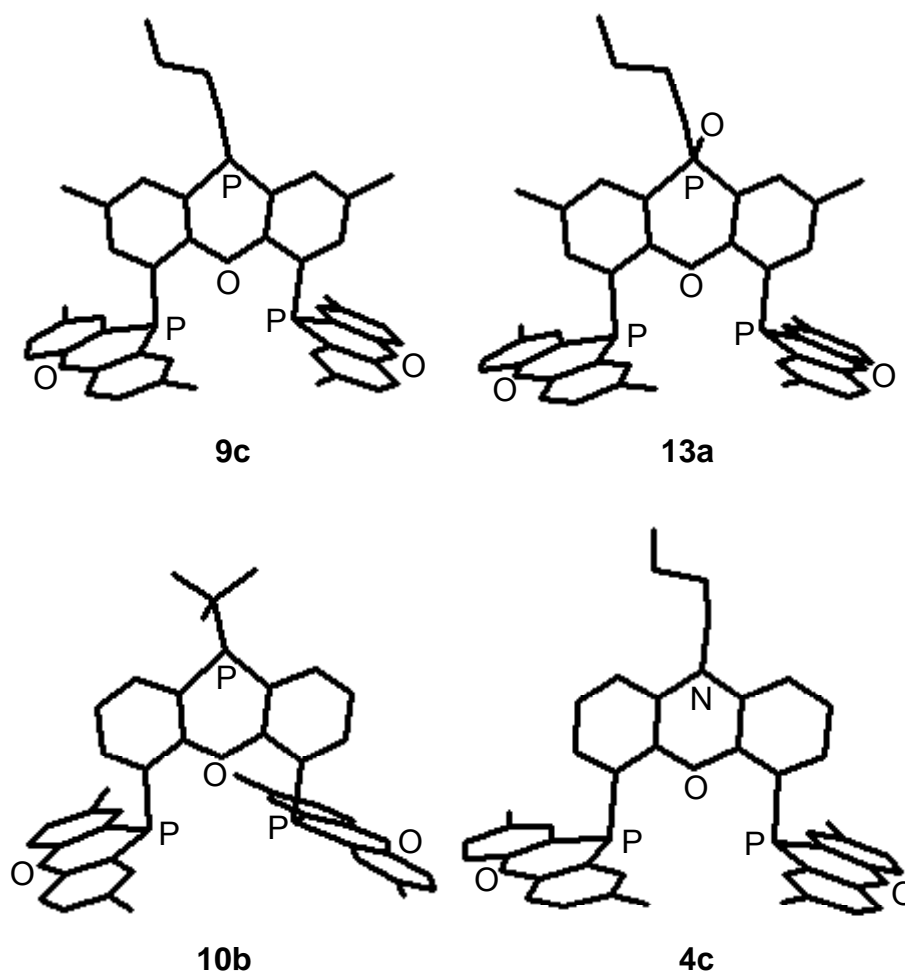
**Tabelle 13:** Natürlicher Bisswinkel  $\beta_n$  von Xanthphosliganden

Ligand	X	PAR <sub>2</sub>	R	$\beta_n/^\circ$
	PPh	PPh <sub>2</sub>	H	107.9
	S	PPh <sub>2</sub>	H	109.6
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PPh <sub>2</sub>	H	111.4
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Phenoxaphospan	<i>t</i> -Bu	123.1
	NBn	PPh <sub>2</sub>	H	114.1
	NH	PPh <sub>2</sub>	H	114.2

Der positive Einfluss eines großen natürlichen Bisswinkels auf Aktivität und Selektivität konnte durch Vergleich der Ergebnisse bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung mit den Liganden **4a-c** und **9a-c** bestätigt werden. Abbildung 9 zeigt die über Molecular Modeling<sup>[124]</sup> berechneten energieoptimierten Strukturen der Phosphane **4c** und **9c**. Die P-C-Bindungsabstände im Rückgrat von **9c** sind deutlich größer als die entsprechenden N-C-Abstände in **4c**. Dies führt zu einer Aufweitung des C-O-C-Winkels im Rückgrat der Phenoxaphosphane und resultiert bei gleichen PAR<sub>2</sub>-Gruppierungen in einem kleineren P-P-Abstand (Tabelle 14). Bei der Berechnung der P-P-Abstände der freien Liganden ist die Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome für eine Chelatisierung im Rhodium-Komplex nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Werte entsprechen demnach nicht den Werten aus den Bisswinkel-Berechnungen nach Casey *et al.*. Allerdings können damit bei gleichen PAR<sub>2</sub>-Gruppierungen qualitative Änderungen im Rückgrat der trizyklischen Heteroxanthensystemen gut beschrieben werden.

Erstaunlicherweise wurden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1- und 2-Octen mit **10a** bzw. **10b** deutlich höhere Aktivitäten und Selektivitäten als mit den strukturell sehr ähnlichen Phosphanen **9b** bzw. **9c** beobachtet. Eine substantieller Unterschied des bevorzugten P-P-Abstands zwischen **10a** und **9b** bzw. **10b** und **9c** ist nicht zu erwarten (vgl. Tabelle 14). Dieses differente Verhalten lässt sich mit dem erhöhten sterischen Anspruch der *t*-Bu-Gruppe in **10a** bzw. **10b** gegenüber der *n*-Bu-Gruppe in **9b** bzw. **9c** erklären. Für die Phosphane **9b** und **9c** ist potenziell auch eine partielle Koordination über das Phosphoratom im Rückgrat als einzähliger Ligand an das Rhodium denkbar. Diese Möglichkeit

zur Koordination besteht bei den Liganden **10a** und **10b** aufgrund der hohen sterischen Abschirmung durch die *t*-Bu-Gruppe nicht. Wie schon in Kapitel 2.1.9 erwähnt, sind Rhodiumkomplexe der resultierenden elektronenreichen Alkyldiarylphosphane katalytisch weit weniger aktiv.



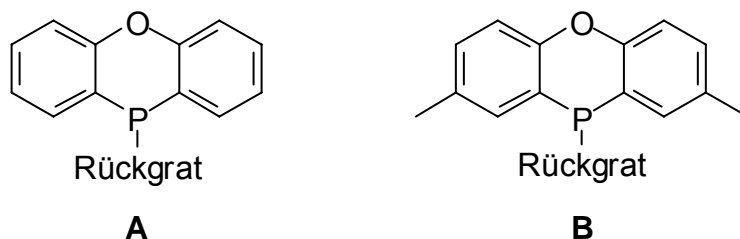
**Abbildung 9:** Stäbchenmodelle der energieoptimierten Strukturen von **9c**, **13a**, **10b** und **4c**

**Tabelle 14:** Durch MM errechnete P-P-Abstände

Ligand	d(P-P)/Å
<b>4c</b>	4.67
<b>9c</b>	4.36
<b>10b</b>	4.35
<b>13a</b>	4.36

Die Koordinationsmöglichkeit über das Phosphoratom im Rückgrat konnte ebenso durch Oxidation blockiert werden. Für das Phosphan **13a** wurde eine Aktivitätssteigerung gegenüber **9c** beobachtet, die ebenfalls nicht in einer Veränderung des bevorzugten P-P-Abstands begründet liegt (vgl. Tabelle 14).

Der Austausch der  $\text{PPh}_2$ -Einheiten gegen Phenoxaphosphan-Substituenten in den Liganden mit Heteroxanthen-Rückgrat führte generell zu den aktiveren und selektiveren Katalysatorsystemen. Dies ist einerseits Resultat des aufgeweiteten Bisswinkels<sup>[94]</sup> (vgl. Tabelle 13) und andererseits bedingt durch die niedrige Basizität<sup>[92]</sup> des Phosphazyklus. Für die Phenoxaphosphan-Derivate vom Typ **A** wurden im Vergleich zu den entsprechenden Liganden mit 2,8-Dimethylphenoxaphosphan-Substituenten vom Typ **B** deutlich günstigere *n*-Selektivitäten bei verbesserten Aktivitäten beobachtet. Dieses aufgrund sterischer Argumente unerwartete Verhalten kann möglicherweise mit den unterschiedlichen Basizitäten der P-Atome dieser Derivate erklärt werden. Die Substitution des trizyklischen Systems mit Methylgruppen in 2,8-Position führt aufgrund deren +I-Effekts zu einem Anstieg der Elektronendichte und damit auch der Basizität der Phosphor- atome in **B**.



Es ist noch nicht vollständig geklärt, warum der Austausch der  $\text{PPh}_2$ -Einheiten gegen Phenoxaphosphan-Substituenten zu einem deutlichen Anstieg der Isomerisierungsaktivitäten führt. Möglicherweise ist dies auf die größere konformative Starrheit und die größeren Bisswinkel der phosphazyklischen Systeme zurückzuführen<sup>[64]</sup>. In den Phenoxaphosphan-substituierten zweizähligen Ligandensystemen ist die Orientierung der Phenylgruppen im Gegensatz zu den  $\text{PPh}_2$ -Derivaten durch die C-O-C-Verknüpfung fixiert. Daraus resultiert eine geringere sterische Abschirmung für den Eintritt des Alkens in die Koordinationssphäre des Metallatoms und folglich nicht die Bevorzugung unverzweigter Alkylkomplexen. Trotzdem wurde für die Phenoxaphosphan-Derivate vom Typ **4b,c** und **9b** ein deutlicher Anstieg der *n*-Selektivität im Vergleich zu den  $\text{PPh}_2$ -Verbindungen **4b** und **9a** festgestellt. Die vermehrte Bildung von unverzweigten Aldehyden ist



demnach nicht das Ergebnis der Bevorzugung unverzweigter Alkylkomplexe, sondern das, der größeren Tendenz der verzweigten Alkyl-Spezies 2-Octen zu bilden<sup>[94]</sup>. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen, dass eine Abnahme der Phosphan-Basizität eine höhere Reaktivität der Rhodium-Alkyl-Spezies gegenüber CO-Dissoziation und  $\beta$ -Hydrideliminierung bewirkt<sup>[125]</sup>.

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass mit der Einführung des Bisswinkels ein brauchbares Modell zur Klassifizierung zweizähliger Phosphane für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung geschaffen werden konnte. Dies soll allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass das Problem der Ligandensteuerung in der Hydroformylierung immer noch nicht vollständig verstanden ist.

### 2.2.17 Fazit

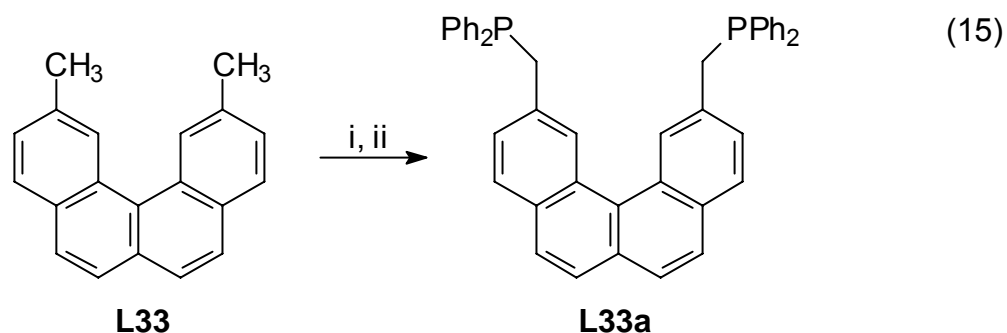
Die neuen phosphazyklische Liganden mit großen Bisswinkeln **4b-c**, **9b-c**, **10a-b**, **13a** und **14** sowie deren PPh<sub>2</sub>-Derivate **4a**, **9a** und **13** konnten in kurzen und effizienten Syntheserouten zugänglich gemacht werden. Bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von terminalen und internen Octenen mit diesen Liganden wurden teils hervorragende Aktivitäten und *n*-Selektivitäten beobachtet. Die Phosphane **4b** und **10a** zählen zu den aktivsten und selektivsten der bislang bekannten ditertiären Phosphanliganden für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung. Mit **4b** wurden zusätzlich sehr gute Selektivitäten zugunsten des *n*-Valeraldehyds bei der Hydroformylierung des technischen Olefingemischs Raffinat II gefunden. Durch Einsatz von N-Alk- und P-Alk-Gruppen in das Rückgrat der trizyklischen Systeme konnte ein wesentliches Problem für den Einsatz der Xanthene gelöst werden: die ausreichende Löslichkeit des Liganden in der Katalysatorphase. Insbesondere die phosphazyklischen Liganden mit Phenoxazin-Rückgrat sind für eine technische Anwendung zur Hydroformylierung interner Olefine und Olefingemische interessant. Diese Liganden zeigen die Kombination aus hervorragender Aktivität, Selektivität und Löslichkeit in der Katalysatorphase. Vor allem der Einsatz der 2,8-Dimethylphenoxaphosphan-substituierten Liganden wie **4c** bietet potenzielle Anwendbarkeit. Das für die Synthese dieser ditertiären Phosphane benötigte 2,8-Dimethyl-10-chlorphenoxaphosphan (**L29a**) ist in sehr guten Ausbeuten in einstufiger Synthese ausgehend von Di-*p*-tolylether und Phosphortrichlorid darstellbar.

Wie schon in Kapitel 2.1.9 erwähnt, ist für den technischen Einsatz zweizähliger Liganden eine ausreichende Langzeitstabilität von essenzieller Bedeutung. Für die phosphazyklischen Derivate ist im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{PPh}_2$ -Verbindungen mit einer erhöhten Stabilität gegenüber der oxidativen Addition an das Zentralmetall zu rechnen. Eine andere Möglichkeit der Katalysatordeaktivierung ist die Oxidation des Phosphanliganden durch Verunreinigungen wie molekularem Sauerstoff und Hydroperoxide<sup>[96]</sup>. Triarylphosphane sind unter Hydroformylierungsbedingungen äußerst oxidationsempfindlich. In den zweizähligen Liganden mit Phenoxaphosphan-Rückgrat **9a-c** und **10a-b** kann das P-Atom im Rückgrat als „Scavenger“ gegenüber Sauerstoff fungieren. Durch die Umsetzungen von **9a** und **9c** mit molekularem Sauerstoff konnte gezeigt werden, dass bevorzugt das Phosphoratom im Rückgrat oxidiert wird.

Durch selektive Oxidation und selektive Alkylierung des P-Atoms im Rückgrat von **9c** gelang der Zugang zu neuen Ligand-Systemen. Die Oxidation von **9c** zu **13a** führte zu einem deutlichen Anstieg der Katalysatoraktivität bei der Hydroformylierung von 2-Octen. Die Alkylierung zum ionischen Derivat **14a** bot die Möglichkeit des Einsatzes solcher Liganden bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Zweiphasensystem ionische Flüssigkeit/organische Phase. Es wurde eine *n*-Selektivität von über 50:1 bei hoher Aktivität beobachtet. Einzig die Katalysatorrückgewinnbarkeit erfordert noch erhebliche Verbesserungen.

### 3 Neue zweizählige Liganden mit Benzo[*c*]phenanthren-Rückgrat

Mit der Synthese des 2,11-Bis((diphenylphosphino)methyl)benzo[*c*]phenanthrens (**L33a**) gelang Venanzi *et al.* der Zugang zu einer sehr interessanten Ligandenklasse mit großem natürlichem Bisswinkel<sup>[126]</sup>. Mit **L33a** als Ligand kann aufgrund der freien Drehbarkeit der Methylene-Gruppe eine große Bandbreite an Bisswinkeln in *trans*-koordinierten Übergangsmetallkomplexen verifiziert werden (Review s. Lit.<sup>[127]</sup>). **L33a** besetzt in trigonal bipyramidalen Metallkomplexen die diäquatorialen Positionen<sup>[128]</sup> und bevorzugt sogar mit einem Bisswinkel von nahezu 180° die *trans*-Koordination in quadratisch planaren Komplexen<sup>[129]</sup>. In trigonalen sowie linearen Cu-, Ag- und Au-Komplexen wurden Bisswinkel von 132°-176° gefunden<sup>[130]</sup>. Das zweizählige Phosphan **L33a** wurde in zwei Schritten aus **L33** nach Gleichung (15) dargestellt; **L33** ist über eine mehrstufige Synthese ausgehend von 4-Methylbenzaldehyd zugänglich<sup>[126]</sup>.

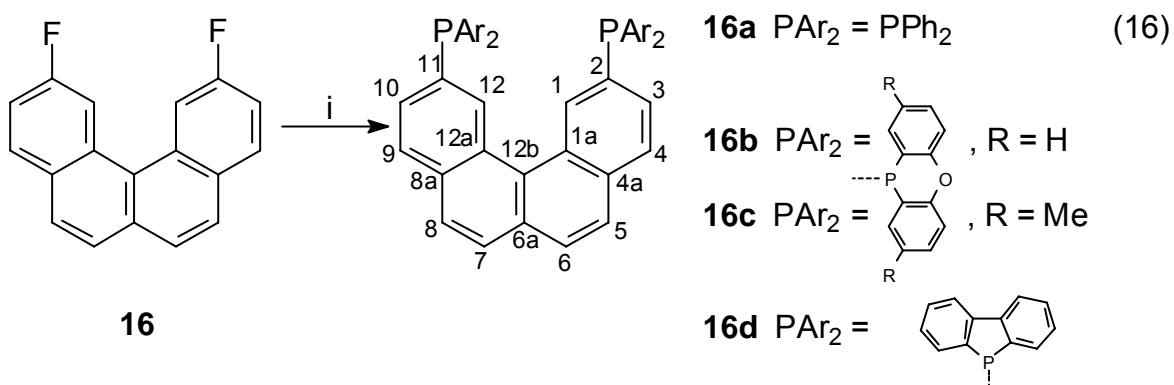


i) NBS/Dibenzoylperoxid/ $\text{CCl}_4$ /100 °C; ii)  $\text{KPh}_2$ /THF/0 °C.

Aufgrund ihrer potenziellen Bedeutung als Katalysatorliganden für die regioselektive Hydroformylierung von Olefinen sind tertiäre Bis(phosphane) mit starrem Rückgrat von Interesse (vgl. Kapitel 2.2). Durch Austausch der Methyl-Gruppen gegen Halogenatome in **L33** konnte die direkte Einführung von  $\text{PAr}_2$ -Gruppierungen an die 2,11-Positionen des Benzo[*c*]phenanthrens bewirkt werden. Die daraus resultierenden ditertiären Phosphane wie **16a-d** sollten im Gegensatz zu **L33a** ein wesentlich starreres Ligandenrückgrat ähnlich der Xanthensysteme aufweisen.

### 3.1 Synthese von 16a-d

Die zweizähligen Phosphanliganden **16a-d** wurden durch nucleophile Phosphinierung von **16** mit den entsprechenden Metallphosphiden nach Gleichung (16) in sehr guten Ausbeuten dargestellt. Für die Synthese von **16a** konnte kommerziell erhältliche Kaliumdiphenylphosphid-Lösung eingesetzt werden. Die Lithium-Salze der Phenoxaphosphane und des Dibenzophosphols wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorphosphane mit Lithium dargestellt. Die Chlorphenoxaphosphane **L29** und **L29a** wurden nach Schema 5, Gleichung (1c) bzw. Gleichung (1) synthetisiert, 5-Chlordibenzophosphol wurde nach einem Verfahren von Teunissen *et al.* hergestellt<sup>[131]</sup>.



i) **16a**:  $\text{KPPH}_2/\text{THF}/75\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$ ; **16b,c**: Lithiumphosphid/THF/60  $^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$ ; **16d**: Lithiumphosphid/THF/65  $^\circ\text{C}/72\text{ h}$ .

Die nucleophile Substitution eines Halogenatoms an elektronenarmen Aromaten gelingt wesentlich schneller an Fluor- als an den entsprechenden Chlor- oder Brom-Verbindungen<sup>[132][133]</sup>. Dies ist eine wohl etablierte Methode zum Aufbau von vor allem auch funktionalisierten aromatischen Phosphanen<sup>[134][135]</sup>.

### 3.2 Charakterisierung von 16a-d

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16a-d** zeigen für die jeweils äquivalenten Phosphoratome ein Singulett bei  $\delta\text{P} = -2.7\text{ ppm}$  (**16a**),  $-50.6\text{ ppm}$  (**16b**),  $-49.0\text{ ppm}$  (**16c**) und  $-7.6\text{ ppm}$  (**16d**). Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16b-d** zeigen erwartungsgemäß 16 Signale (**16a**: 14), von denen einige durch  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Wechselwirkungen zu Dubletts aufgespalten sind. Die durch  $\text{C}_2$ -Symmetrieoperation ineinander überführbaren Kohlenstoffatome des Benzo[c]phenanthren-Skeletts sind magnetisch äquivalent. Für die Kohlenstoffatome in den Arylresten

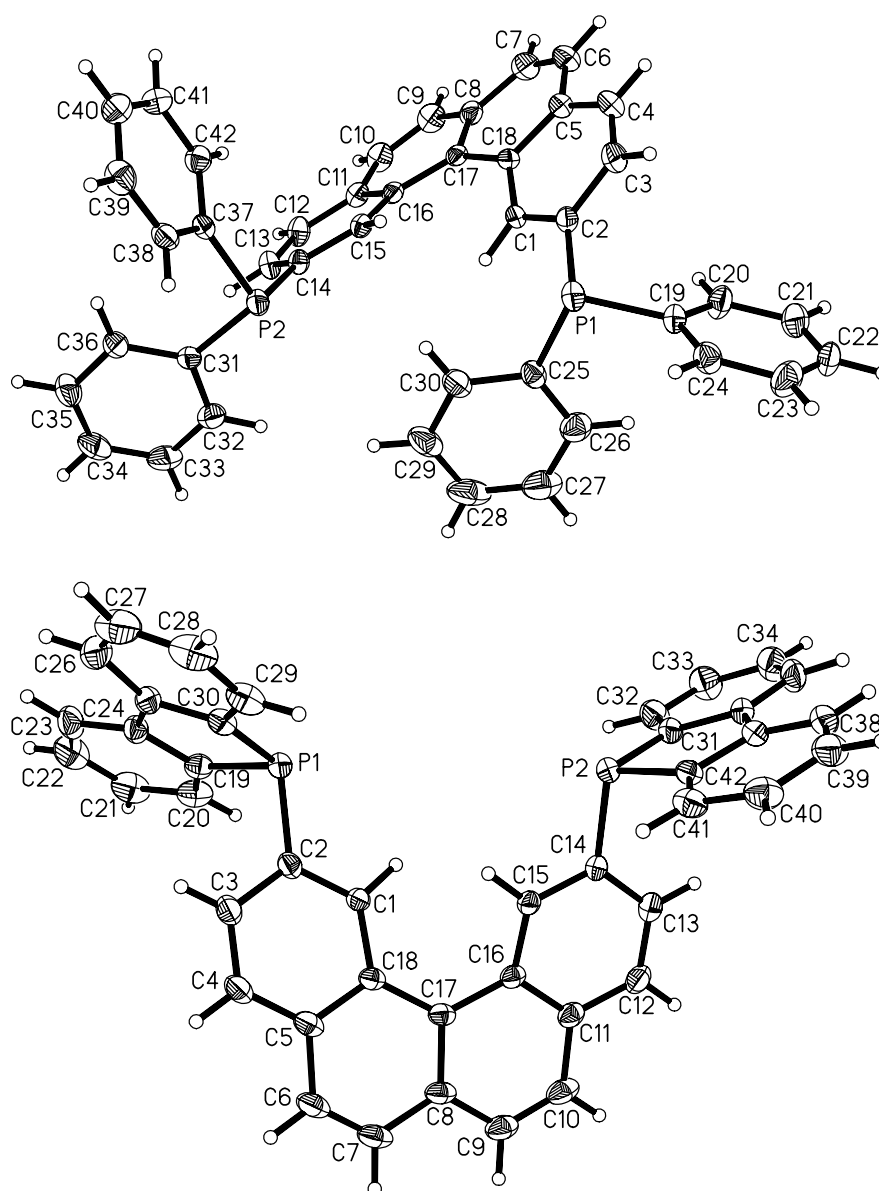
der  $\text{PAR}_2$ -Einheiten wird nur der einfache Signalsatz beobachtet; die Moleküle **16a-d** weisen demnach auch  $\text{C}_s$ -Symmetrie auf. Folglich muss die effektive Struktur des Benzo[*c*]phenanthren-Systems in Lösung planar sein.

Für die Kohlenstoffatome C1 bzw. C12 von **16b-d** werden für die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$  große Beträge (**16b**: 42.7 Hz, **16c**: 44.8 Hz, **16d**: 37.6 Hz) gefunden, während für die entsprechende Kopplungskonstante in **16a** lediglich ein Wert von 19.3 Hz beobachtet wird. Wie schon in Kapitel 2.2.7 erwähnt, hängt die Größe der Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PC}}$  von der Größe des Diederwinkels LP-P-C-C (LP = freies Elektronenpaar) ab. Durch die Einbindung der P-Atome in sterisch anspruchsvolle zyklische Systeme bei **16b-d** ist die Drehung um die P-C2- bzw. P-C11-Achse eingeschränkt. Die freien Elektronenpaare der P-Atome zeigen in Richtung der Atome C1 bzw. C12 (vgl. Abbildung 10). Daraus resultieren große Werte für die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PC}}$ . Die Phenylreste in den  $\text{PPh}_2$ -Gruppierungen von **16a** sind in der Lage, sich propellerartig um die P-C<sub>Phenyl</sub>-Achse gegeneinander zu drehen. Der daraus resultierende geringere Raumbedarf erlaubt eine erhöhte Drehbarkeit um die P-C2- bzw. P-C11-Achse. Das freie Elektronenpaar kann sich also von C1 bzw. C12 weiter entfernen, woraus ein niedrigerer Wert für die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PC}}$  resultiert. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **16a-d** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.3 Kristallstrukturen von **16a** und **16d**

Mit Kristallen von **16a** und **16d** konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden (Abbildung 10). Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **16a** und **16d** sowie die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 15, 16, 24 und 25 wiedergegeben. Im Festkörper ist das Benzo[*c*]phenanthren-Rückgrat in **16a** und **16d** im Gegensatz zur effektiven Struktur in Lösung nicht planar. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome an C(1) und C(15) wird für das Rückgrat in **16a** und **16d** jeweils eine verzerrte Struktur gefunden. Das kondensierte Benzo[*c*]phenanthren-System in **16a** und **16d** ist jeweils schraubenförmig angeordnet. Die Winkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(18) und C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16) betragen in **16a**  $29.73(11)^\circ$ , jedoch  $25.31(22)^\circ$  in **16d**. Bedingt durch die Verzerrung werden für die Sechsringe im Rückgrat Abweichungen von der Planarität beobachtet. Aus der von C(5)-C(6)-

C(7)-C(8) aufgespannten Ebene in **16a** sind die Atome C(17) und C(18) um  $-0.090(3)$  Å bzw.  $0.080(3)$  Å ausgelenkt (**16d**:  $-0.064(2)$  Å bzw.  $0.060(2)$  Å). Die Abstoßung der Wasserstoffatome an C(1) und C(15) führt zu einer deutlichen Aufweitung der von C(16)-C(17)-C(18) und C(15)-C(16)-C(17) aufgespannten Bindungswinkel und den entsprechenden Bindungsabständen. Für die von C(11)-C(16)-C(15) aufgespannten Winkel werden Werte deutlich  $< 120^\circ$  gefunden (**16a**:  $116.70(36)^\circ$ , **16d**:  $116.71(32)^\circ$ ).



**Abbildung 10:** Festkörperstrukturen von **16a** (oben) und **16d** (unten)

Die Phenylringe der  $\text{PPh}_2$ -Einheiten im Kristall von **16a** sind propellerartig angeordnet. Der Raumbedarf von **16a** im Festkörper wird dadurch reduziert. In

**16d** mit den starren Dibenzophospholgerüsten ist infolge der *ortho*-ständigen C-C-Verknüpfung eine Rotation um die P-C-Achse deutlich eingeschränkt.

**Tabelle 15:** Ausgewählte Atomabstände in Å in **16a** und **16d**

<b>16a</b>		<b>16d</b>	
P(1)-P(2)	5.938(2)	P(1)-P(2)	5.785(1)
P(1)-C(2)	1.832(4)	P(1)-C(2)	1.819(4)
P(1)-C(19)	1.820(4)	P(1)-C(19)	1.812(4)
C(16)-C(17)	1.447(5)	C(16)-C(17)	1.456(5)
C(9)-C(10)	1.340(5)	C(9)-C(10)	1.338(7)
C(15)-C(16)	1.415(5)	C(15)-C(16)	1.415(4)
C(12)-C(13)	1.366(5)	C(12)-C(13)	1.376(6)
C(19)-C(20)	1.374(5)	C(19)-C(20)	1.381(5)
C(20)-C(21)	1.382(5)	C(19)-C(24)	1.402(5)
C(21)-C(22)	1.366(6)	C(24)-C(25)	1.457(5)

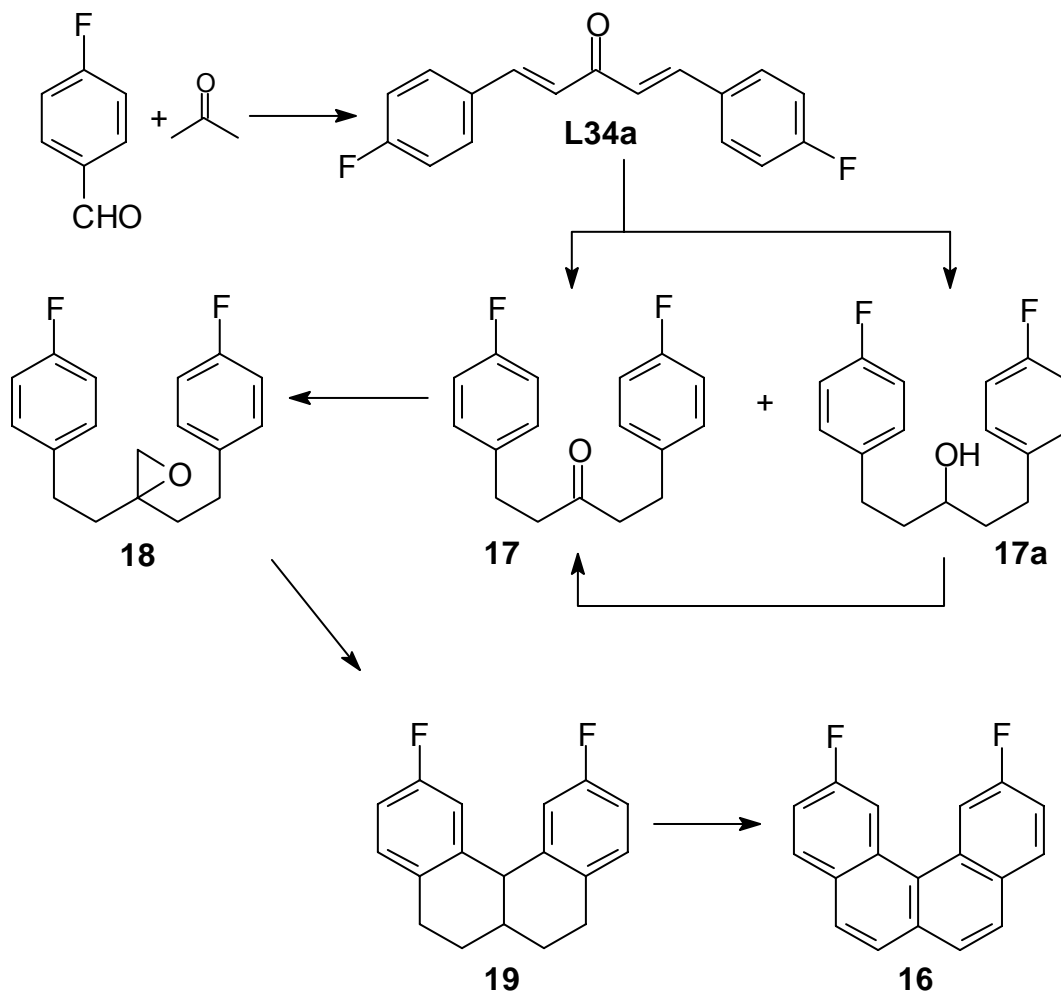
**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungswinkel in ° in **16a** und **16d**

<b>16a</b>		<b>16d</b>	
C(2)-P(1)-C(19)	102.89(18)	C(2)-P(1)-C(19)	102.67(16)
C(19)-P(1)-C(25)	102.16(19)	C(19)-P(1)-C(30)	89.82(17)
C(16)-C(17)-C(18)	124.71(34)	C(16)-C(17)-C(18)	125.39(28)
C(11)-C(16)-C(15)	116.70(36)	C(11)-C(16)-C(15)	116.71(32)
C(15)-C(16)-C(17)	123.82(36)	C(15)-C(16)-C(17)	123.37(31)
C(19)-C(20)-C(24)	118.22(37)	C(19)-C(24)-C(25)	112.97(32)
C(21)-C(22)-C(23)	120.98(47)	C(20)-C(19)-C(24)	119.94(39)

Die Dibenzophosphol-Einheiten in **16d** sind nahezu planar. Der von den Ebenen C(19)-C(20)-C(21)-C(22)-C(23)-C(24) und C(25)-C(26)-C(27)-C(28)-C(29)-C(30) vorgegebene Winkel beträgt 5.35(16)°. Das Phosphoratom P(1) im zentralen Fünfring ist lediglich um 0.050(2) Å aus der von C(19)-C(24)-C(25)-C(30) aufgespannten Ebene ausgelenkt. Im 5-Phenyldibenzophosphol wird eine Auslenkung des Phosphoratoms von 1.041(15) Å aus der entsprechenden Ebene beobachtet<sup>[136]</sup>. Die übrigen Bindungswinkel und -abstände der Dibenzophosphol-Einheiten in **16d** sind gut mit denen des 5-Phenyldibenzophosphol vergleichbar.

Die P-C-Bindungsabstände und C-P-C-Bindungswinkel in **16a** korrelieren mit den entsprechenden Werten für das Triphenylphosphan<sup>[105]</sup>.

### 3.4 Synthese von 2,11-Difluorbenzo[*c*]phenanthren (**16**)



**Schema 8:** Synthese von 2,11-Difluorbenzo[*c*]phenanthren (**16**)

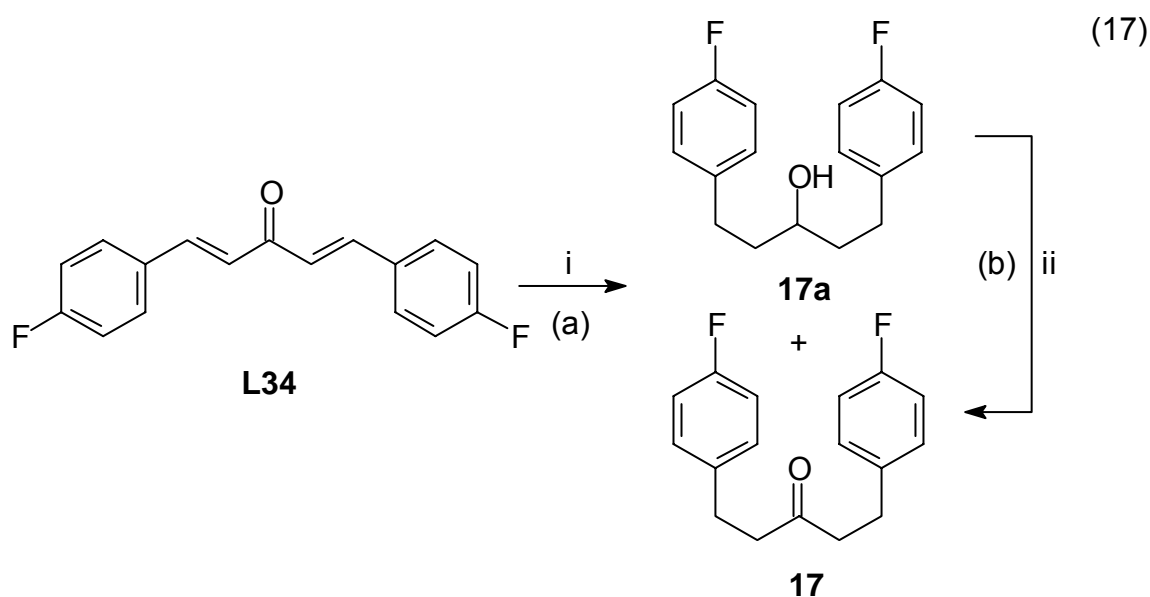
2,11-Difluorbenzo[*c*]phenanthren (**16**) wurde in Anlehnung an die Synthese von **L33** in fünf Stufen ausgehend von 4-Fluorbenzaldehyd synthetisiert (Schema 8). Doppelte Aldolreaktion von 4-Fluorbenzaldehyd mit Aceton führte zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton **L34a**<sup>[137]</sup>, das zum gesättigten Keton **17** hydriert wurde. Der als Nebenprodukt anfallende Alkohol **17a** wurde durch Oxidation ebenfalls in das Keton **17** umgewandelt. Das Keton **17** wurde durch Umsetzung mit einem Schwefel-Ylid in das C<sub>1</sub>-verlängerte Epoxid **18** überführt, das in einer Lewis-Säure-katalysierten doppelten Zyκλοalkylierungs-Reaktion in das tetrazyklische Derivat



**19** umgewandelt wurde. Oxidation von **19** führte schließlich zum 2,11-Difluorbenzo[*c*]phenanthren (**16**).

### 3.4.1 Synthese von **17**

Über die spezifische Hydrierung der C-C-Doppelbindungen in Benzylidenaceton-Derivaten u.a. mittels Palladium auf Kohle wurde berichtet<sup>[138]</sup>. Die Umsetzung von Di-*p*-fluorbenzylidenaceton (**L34**) mit H<sub>2</sub>/Pd/C lieferte neben dem gewünschten Keton **17** in moderaten Mengen den Alkohol **17a** (Gleichung (17a)). Zur Unterdrückung von weiteren Nebenreaktionen, wie der basenkatalysierten Kondensation des Ketons **17** mit dem Edukt **L34**, wurde der Reaktionsmischung Essigsäure zugesetzt. Der Alkohol **17a** konnte <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen und der Gehalt (ca. 25 Mol%) durch Integration im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bestimmt werden. Durch Umsetzung des Reaktionsgemischs mit Chromsäure nach Gleichung (17b) wurde der Anteil an Alkohol **17a** zum gewünschten Keton **17** reoxidiert. **L34** wurde durch doppelte Aldolkondensation von 4-Fluorbenzaldehyd mit Aceton synthetisiert<sup>[137]</sup>.



i) 4 bar H<sub>2</sub>/(Pd/C (5 %))/AcOH/EtOAc/RT/2.5 h; ii) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>O/0 °C → RT

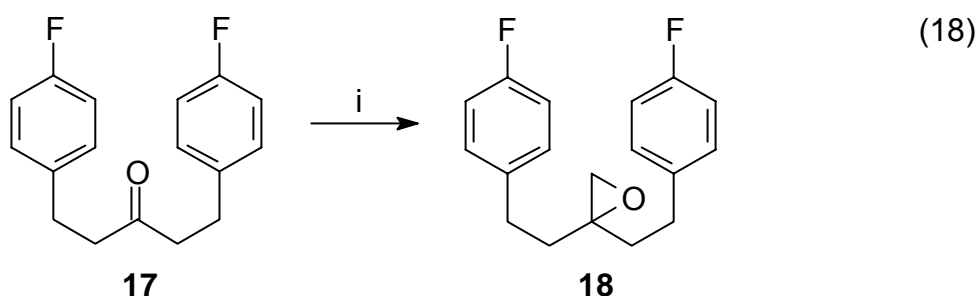
Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **17** wird ein Multiplett bei δF = -117.6 ppm beobachtet, das formal den X-Teil eines AA'MM'X-Spinsystems (AA', MM' = Paare chemisch äquivalenter Protonen, X = <sup>19</sup>F) repräsentiert, jedoch aufgrund sehr kleiner Kreuzkopplungen auch als A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Teil eines A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>X-Spinsystems (A<sub>2</sub>, M<sub>2</sub> = Paare äquivalenter Protonen, X = <sup>19</sup>F) aufgefasst werden kann. Für die Paare

chemisch äquivalenter aromatischer Protonen werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils Dubletts von Dubletts beobachtet. Dieses Signalmuster steht im Einklang mit dem Habitus des  $A_2M_2$ -Teils eines  $A_2M_2X$ -Spinsystems und kann in guter Näherung nach erster Ordnung ausgewertet werden. Für die Wasserstoffatome der Methylengruppen von **17** werden jeweils Triplets beobachtet.

Erwartungsgemäß werden für **17** im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums vier Signale mit Dublett-Feinstruktur ( ${}^nJ_{\text{CF}}$ ,  $n = 1-4$ ) gefunden. Die chemischen Verschiebungen  $\delta\text{C}$  und die Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{\text{CF}}$  liegen im erwarteten Bereich für Fluoraromaten<sup>[139]</sup>. Für das C-Atom der Keto-Gruppe wird ein Singulett bei  $\delta\text{C} = 208.5$  ppm und für die Methylen-Gruppen Singuletts bei 44.4 und 28.8 ppm beobachtet. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **17** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.4.2 Synthese von **18**

Das Keton **17** wurde durch Methylen-Transfer mittels Dimethylsulfoxonium-methylid nach einer Methode von Corey *et al.*<sup>[140]</sup> in das Epoxid **18** überführt (Gleichung (18)). Das Schwefel-Ylid wurde durch Deprotonierung von Trimethylsulfoxonium-iodid mit Natriumhydrid bereitgestellt. Die Reaktion von Ketonen mit Schwefel-Yliden ist eine bequeme Methode zur Darstellung  $C_1$ -verlängerter Epoxide. Diese Methode ist wesentlich effizienter als die Umwandlung des Ketons in ein Olefin via Wittig-Reaktion und anschließender Epoxidierung mit Persäure zum Epoxid.



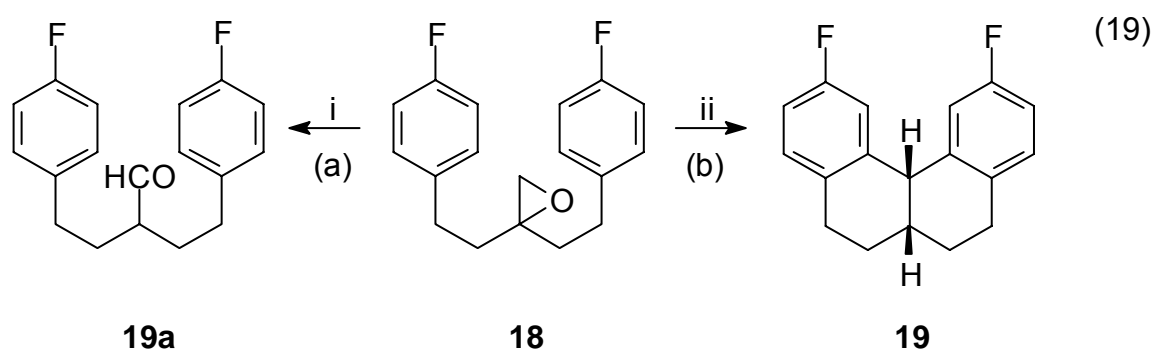
i)  $\text{Me}_2\text{SCH}_2/\text{DMSO}/\text{RT}/4.5$  h.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **18** wird ein Triplett von Triplets beobachtet, das als  $A_2M_2$ -Teil eines  $A_2M_2X$ -Spinsystems ( $A_2$ ,  $M_2$  = Paare äquivalenter Protonen,  $X = ^{19}\text{F}$ ) interpretiert werden kann. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **18** werden für die aromatischen und aliphatischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome

erwartungsgemäß ähnliche Signalmuster wie in den entsprechenden NMR-Spektren von **17** gefunden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** zeigt zusätzlich für die Methylen-Protonen der Epoxid-Gruppe ein Singulett bei  $\delta\text{H} = 2.62$  ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** werden für die Kohlenstoffatome des heterozyklischen Ringsystems Signale bei  $\delta\text{C} = 58.5$  ppm (CO) und 52.1 ppm ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) beobachtet. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **18** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.4.3 Synthese von **19** und **19a**

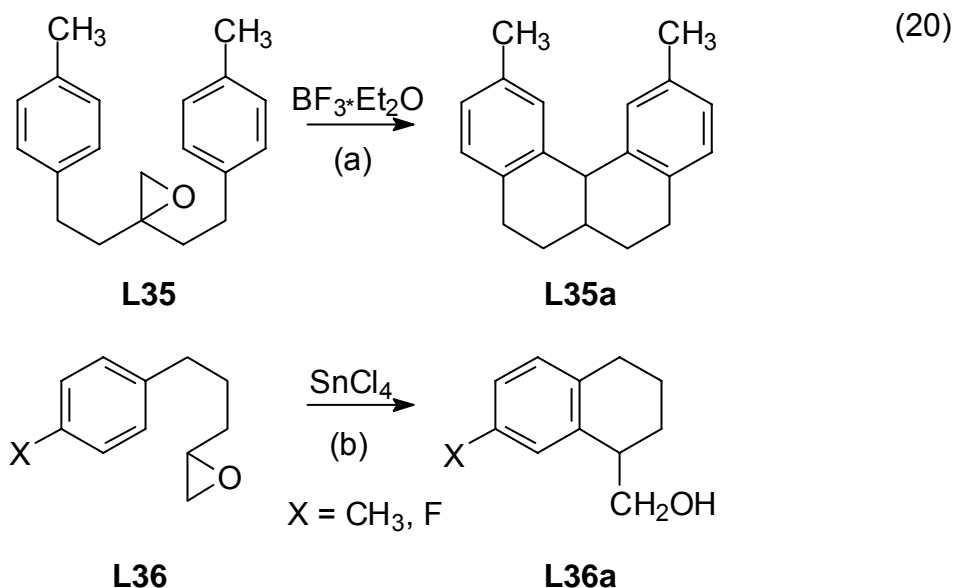
Die Umsetzung des Epoxids **18** mit Bortrifluorid-Etherat in Benzol oder Diethylether bzw. mit Zinntetrachlorid in verschiedenen Lösungsmitteln führte nach Gleichung (19a) zum Aldehyd **19a**. Die durch Lewis-Säuren katalysierte Ringöffnung von Epoxiden ist eine einfache Methode, um zu den entsprechenden Aldehyden zu gelangen<sup>[141]</sup>.



i)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{C}_6\text{H}_6(\text{Et}_2\text{O}) / \text{RT} / 5 \text{ h}$ ; ii).  $\text{TiCl}_4 / \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} / 80 \text{ }^\circ\text{C} / 18 \text{ h}$

Die Umsetzung der Arylalkyloxirane **L35**<sup>[126]</sup> und **L36** ( $\text{X} = \text{H}$ )<sup>[142]</sup> mit Lewis-säuren führt dagegen nach Gleichung (20(a+b)) nicht zu den entsprechenden Aldehyden, sondern zu den zyklischen Verbindungen **L35a** bzw. **L36a**. Diese sog. Zykoalkylierung von Epoxiden ist eine effiziente Methode zum Aufbau von Sechsringen (Review s. Lit<sup>[143]</sup>). Der Einfluss verschiedener Substituenten X auf die Geschwindigkeitskonstanten der Zyklisierung von **L36** mit Zinntetrachlorid nach Gleichung (20b) wurde von Taylor *et al.* untersucht<sup>[144]</sup>. Wie zu erwarten, wurde für **L36** ( $\text{X} = \text{F}$ ) eine um den Faktor 60 geringere Geschwindigkeitskonstante als für **L36** ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ) gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Hammett-Konstanten  $\sigma$  für *p*- $\text{CH}_3$  und *p*-F-Substitution<sup>[145]</sup>. Fluor-Substitution am Aromaten

bewirkt einen für die elektrophile Substitution desaktivierenden Einfluss, während die Substitution durch eine Methyl-Gruppe einen aktivierenden Einfluss ausübt.



Diese Ergebnisse erklären das unterschiedliche Verhalten der Epoxide **18** und **L35** bei der Umsetzung mit Bortrifluorid-Etherat. Um die Zyκλοalkylierung des Epoxids **18** zum Hexahydrobenzo[*c*]phenanthren **19** zu erreichen, wurden stärkere Lewis-Säuren eingesetzt. Die Umsetzung von **18** mit Titan-tetrachlorid in verschiedenen Lösungsmitteln führte schließlich zum gewünschten Produkt **19**. Ebenso war der Einsatz von Zinntetrachlorid ohne weiteres Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen erfolgreich. Die günstigsten Ausbeuten wurden durch Reaktion von **18** mit Titan-tetrachlorid in Chlorbenzol bei 80 °C nach Gleichung (19b) erzielt.

#### 3.4.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **19a**

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **19a** wird wie im Falle von **17** ein Multipllett bei  $\delta_F = -117.5$  ppm beobachtet. Für die aromatischen Wasserstoff- und Kohlenstoff-atome von **19a** werden in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren ähnliche Signalmuster wie in den entsprechenden NMR-Spektren von **17** gefunden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19a** zeigt für das aldehydische Proton ein Dublett bei  $\delta_H = 9.64$  ppm mit einer erwartungsgemäß<sup>[146]</sup> kleinen Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz. Für die Methylen- und Methin-Protonen wird ein komplexes Linienmuster beobachtet, das dem Habitus eines ABCDE-Spinsystems (AB, CD = Paare diastereotoper Methylen-Protonen, E = Methin-Proton) entspricht.

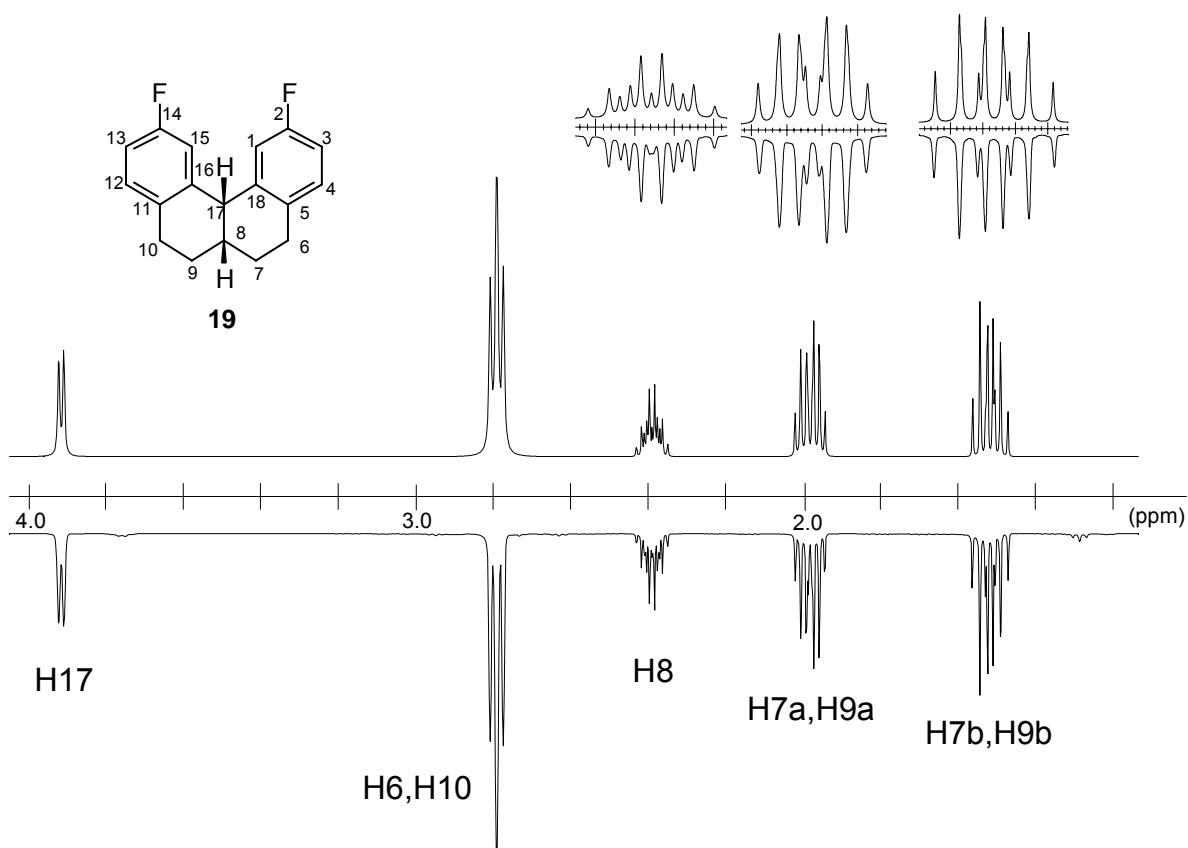
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19a** wird für das Kohlenstoffatom der Aldehyd-Gruppe ein Signal bei  $\delta\text{C} = 204.1$  ppm beobachtet. Für die Methylen-C-Atome werden Signale bei  $\delta\text{C} = 32.2$  ppm und  $30.5$  ppm und für das Methin-C-Atom bei  $50.3$  ppm gefunden. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **19a** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.4.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **19**

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **19** zeigt ein Multiplett. Das Signalmuster repräsentiert den X-Teil eines ABCX-Spinsystems (A, B, C = aromatische Protonen, X =  $^{19}\text{F}$ ). Der ABC-Teil dieses Spinsystems wird für die Signale der aromatischen Protonen von **19** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 11) beobachtet. Diese Signalmuster können in guter Näherung nach erster Ordnung ausgewertet werden. Für die Resonanz des Wasserstoffatoms H17 wird eine Dublett-Feinstruktur mit einer Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H}17\text{H}8} = 5.3$  Hz beobachtet. Die Größe der vicinalen Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}}$  in Cyclohexan-Derivaten ist abhängig vom Diederwinkel  $\phi$  der Protonen zueinander. Diese Abhängigkeit wird durch die Karplus-Kurve wiedergegeben. Die diaxiale Anordnung zweier vicinaler H-Atome ( $\phi \approx 180^\circ$ ) in der Sesselkonformation führt zu Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} \approx 7\text{-}12$  Hz, während bei axial-äquatorialer und diäquatorialer Anordnung Werte von  $^3J_{\text{HH}} \approx 2\text{-}5$  Hz gefunden werden<sup>[146]</sup>.

Demnach müssen sich die Wasserstoffatome in diäquatorialer oder axial-äquatorialer Position zueinander befinden. Eine diäquatoriale Anordnung der H-Atome würde zu einem *trans*-verknüpften System führen, in dem die Sechsringe diaxial miteinander verknüpft sind. Die aus sterischen Gründen im Gleichgewicht energetisch bevorzugte Form für das *trans*-System ist jedoch eine diäquatoriale Verknüpfung, was die diaxiale Anordnung der H-Atome zur Folge hat. Dies ist allerdings nicht konform zu der gefundenen Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H}17\text{H}8} = 5.3$  Hz. Folglich müssen sich die Wasserstoffatome H8 und H17 in **19** in axial-äquatorialer Position zueinander befinden. Im Decalin-System von **19** liegt eine *cis*-Verknüpfung vor. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** wird bei  $\delta\text{H} = 2.79$  ppm ein Triplet beobachtet. Dieses Signal kann den isochronen Methylen-Protonen H6a,b und H10a,b zugeordnet werden. Aufgrund der Kopplungen von H8 zu H7 sowie H9 und H17 bei erscheint dessen Signal bei  $\delta\text{H} = 2.39$  ppm als komplexes Linienmuster mit Triplet von Triplets von Dubletts-Feinstruktur. Die Methylenprotonen H7a und

H7b bzw. H9a und H9b sind diastereotop. Für diese Wasserstoffatome werden zwei Signalmuster bei  $\delta_{\text{H}} = 1.98 \text{ ppm}$  und  $1.52 \text{ ppm}$  mit jeweils Dublett von Dubletts von Dubletts-Feinstruktur beobachtet. Für die geminalen Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{H}7\text{a},\text{H}7\text{b}}$  bzw.  $^2J_{\text{H}9\text{a},\text{H}9\text{b}}$  wird ein typischer Wert von  $-13.38 \text{ Hz}$  gefunden. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen Kopplungskonstanten konnten durch Simulation des aliphatischen Teils des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **19** mit der Software gNMR<sup>[147]</sup> bestätigt werden (vgl. Abbildung 11).

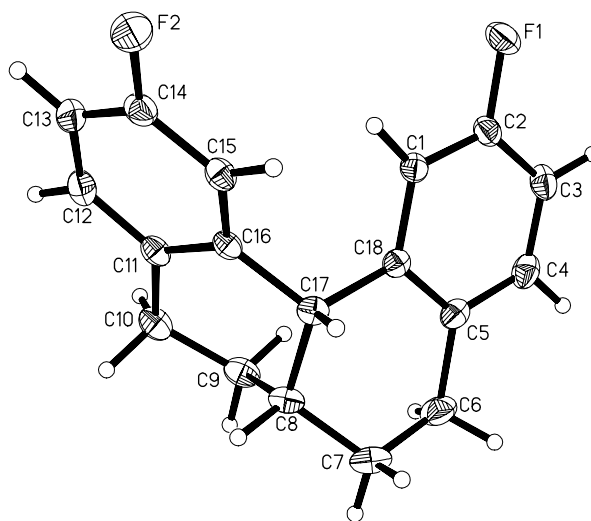


**Abbildung 11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** (aliphatischer Teil), simuliertes Spektrum (oben) und experimentelles Spektrum (unten)

Erwartungsgemäß werden für **19** im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sechs Signale mit Dublett-Feinstruktur ( $^nJ_{\text{CF}}$ ,  $n = 1-4$ ) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  und die Kopplungskonstanten  $^nJ_{\text{CF}}$  liegen im erwarteten Bereich für Fluoraromaten<sup>[139]</sup>. Im Bereich für aliphatische Kohlenstoffatome werden vier Signale beobachtet, von denen das für C17 durch Kopplung zu beiden Fluoratomen zu einem Triplett aufgespalten ist. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **19** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.4.6 Kristallstruktur von **19**

Mit Kristallen von **19** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 12). Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **19** sowie die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 17 und 26 wiedergegeben. Die zentralen Sechsringe in **19** liegen in einer Halbsessel-Konformation vor. Aus der von C(6)-C(5)-C(18)-C(17) aufgespannten Ebene sind die Kohlenstoffatome C(7) und C(8) um  $-0.272(3)$  Å bzw.  $0.470(2)$  Å ausgelenkt. Von der Ebene C(10)-C(11)-C(16)-C(17) werden Auslenkungen für C(8) und C(9) von  $0.519(2)$  Å bzw.  $-0.236(3)$  Å beobachtet. Aus Abbildung 12 geht eindeutig die axiale Position von H8 sowie die äquatoriale Position von H7 hervor. Für den durch die Atome H(8)-C(8)-C(17)-H(17) definierten Torsionswinkel wird ein typischer Wert für eine axial-äquatoriale Anordnung von  $54.25(1.06)^\circ$  beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten und liefern den endgültigen Beweis für die *cis*-Verknüpfung der zentralen Sechsringe in **19**.



**Abbildung 12:** Festkörperstruktur von **19**

Die Kohlenstoffatome C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) und C(17) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Für die entsprechenden Bindungswinkel werden Werte von ca.  $105\text{-}113^\circ$  gefunden. Die aromatischen Sechsringe sind erwartungsgemäß planar. Dort werden lediglich minimale Auslenkungen einzelner Atome aus den entsprechenden Ebenen beobachtet. Die C-F- und die C-C-Bindungslängen in **19** liegen im erwarteten Bereich<sup>[148]</sup>.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **19**

Atomabstände/Å		Bindungswinkel/°	
F(1)-F(2)	6.026(1)	C(1)-C(2)-F(1)	118.25(11)
F(1)-C(2)	1.364(1)	C(3)-C(2)-F(1)	118.71(12)
C(16)-C(17)	1.517(2)	C(1)-C(2)-C(3)	123.04(13)
C(9)-C(10)	1.515(2)	C(16)-C(17)-C(18)	113.47(09)
C(8)-C(17)	1.533(2)	C(11)-C(16)-C(15)	119.80(19)
C(8)-C(9)	1.530(2)	C(15)-C(16)-C(17)	119.80(10)
C(12)-C(13)	1.379(2)	C(7)-C(8)-C(9)	113.52(12)
C(13)-C(14)	1.373(2)	C(17)-C(8)-C(9)	109.30(10)
C(15)-C(16)	1.396(2)	C(7)-C(8)-H(8)	108.59(70)

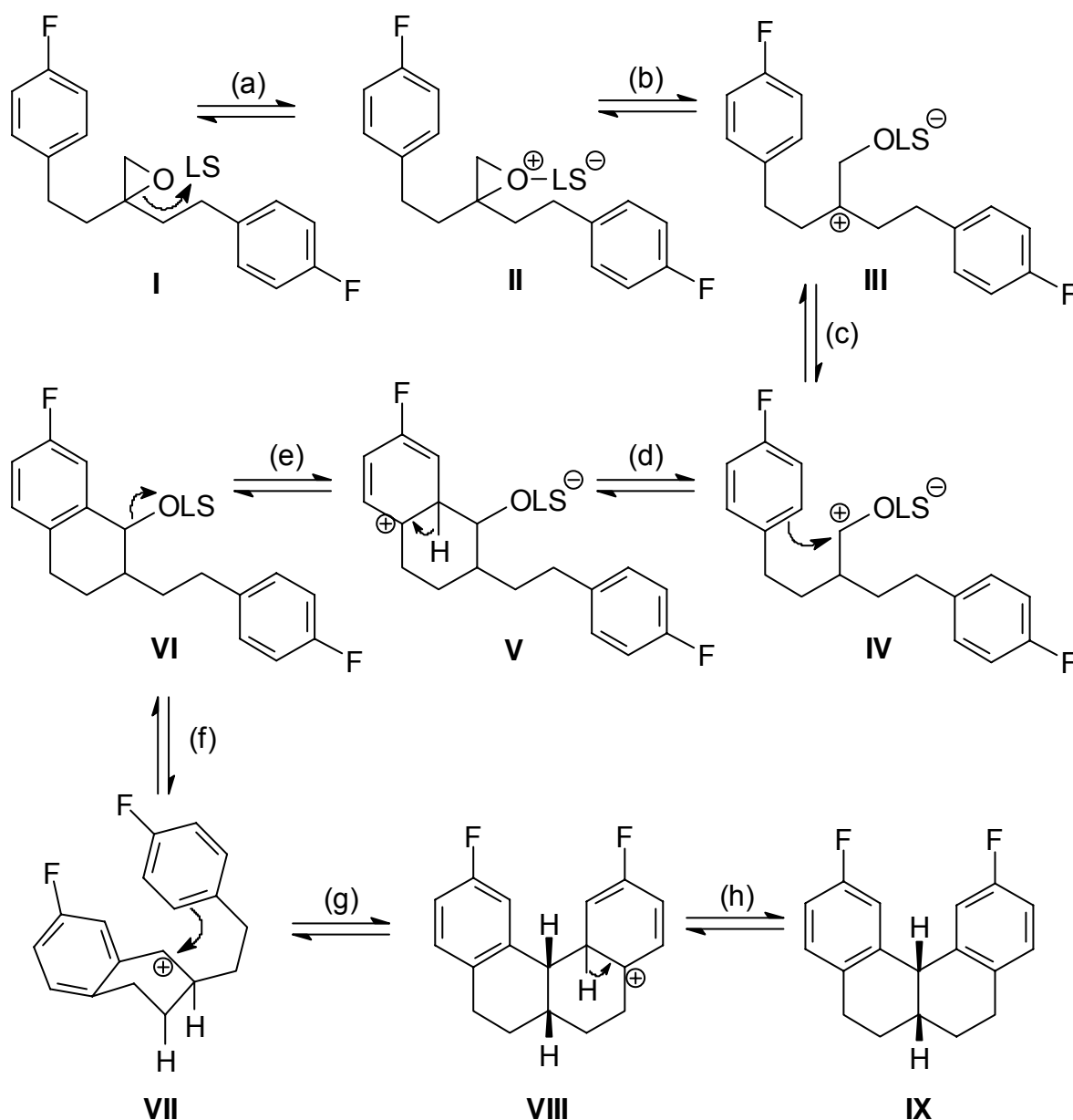
### 3.4.7 Mechanismus zur Bildung von **19** aus **18**

Durch die Reaktion des Epoxids **18** mit der starken Lewis-Säure Titan-tetrachlorid nach Gleichung (19b) wurden in einer bemerkenswerten Reaktion zwei neue Sechsringe gebildet. Erstaunlicherweise verlief diese doppelte Zykoalkylierung selektiv zum *cis*-verknüpften System **19**. Die Umsetzung ist demnach nicht nur stereoselektiv, sondern auch stereospezifisch. Zur Rationalisierung dieser Ergebnisse kann folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden (Schema 9).

Die starke Lewis-Säure  $\text{TiCl}_4$  bewirkt nach Anlagerung an das Sauerstoffatom zu **II** die Ringöffnung des Epoxids zum Carbeniumion **III**, das im Gleichgewicht mit dem sekundären Carbeniumion **IV** steht. Tertiäre Carbeniumionen bilden sich generell bevorzugt vor sekundären, jedoch besteht in **IV** die Möglichkeit der Mesomerie-Stabilisierung über das benachbarte Sauerstoffatom. Die Zyklisierung von Carbenium-Ion **III** würde zum Fünfring führen, während aus der Zyklisierung von **IV** nach (d) ein Sechsring resultiert. Entscheidend dafür, welche Reaktion abläuft, sind die Baldwin-Regeln<sup>[149]</sup>. J. Baldwin stellte einen spezifischen Satz von Regeln für den Ringschluss zu 3- bis 7-Ringen auf. Die Zyklisierung von **III** entspricht einem 5-*Endo*-Trig- und die von **IV** einem 6-*Endo*-Trig-Ringschluss. Nach den Baldwin-Regeln ist nur der 6-*Endo*-Trig-Ringschluss begünstigt. Im Falle von Zykoalkylierungsreaktionen wird eine bevorzugte Bildung von Sechsringen gegenüber Fünf- und Siebenringen gefunden<sup>[150][142]</sup>. Auch hier wurde der Ring-



schluss zum Sechsring **V** beobachtet. Die folgende Abspaltung eines Protons ergibt nach (e) das rearomatisierte Produkt **VI**.

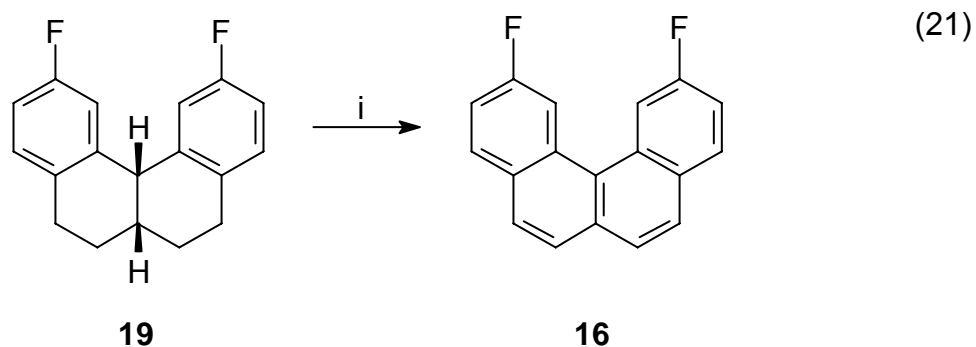


**Schema 9:** Mechanismus der Reaktion von **18** mit  $\text{TiCl}_4$  (= LS)

Die Abstraktion des Sauerstoffatoms durch die Lewis-Säure führt zum Carbenium-Ion **VII**. Unter Annahme eines bootartigen Übergangszustands ist der Angriff der Doppelbindung von der Oberseite des Moleküls bevorzugt. Die Unterseite wird durch die axialen Wasserstoffatome abgeschirmt. Zudem ist die „natürliche“ Angriffsrichtung durch die Ringfixierung gegeben; da die Kette nach oben zeigt, ist der Angriff von oben zusätzlich begünstigt. Die Abspaltung eines Protons von **VIII** führt schließlich zum *cis*-verknüpften Tetrazyklus **IX**.

### 3.4.8 Synthese von **16**

Zur Aromatisierung von zyklischen Kohlenwasserstoffen hat sich der Einsatz sogenannter „High Potential Quinones“ bewährt<sup>[151]</sup>. Diese Chinone bewirken den Transfer von Wasserstoffatomen über einen radikalischen Mechanismus unter Bildung des entsprechenden Hydrochinons. Insbesondere das 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ)<sup>[152]</sup> erweist sich bei solchen Reaktionen als sehr aktiv. Die Aromatisierung von **19** mit drei Äquivalenten DDQ in Benzol bei 80 °C nach Gleichung (21) war begleitet von der Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Das Auftreten von Nebenreaktionen wird bei vielen Umsetzungen mit halogenierten Chinonen beobachtet<sup>[126]</sup>. Durch Sublimation des Rohprodukts und anschließende Kristallisation konnte **16** jedoch in reiner Form erhalten werden.



i) 3 Äqu. DDQ/Benzol/80 °C/30 h.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **16** zeigt ein Signal mit Dublett von Dubletts von Dubletts-Feinstruktur. Es werden Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 12.2 Hz, 8.6 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 6.4 Hz gefunden. Für die Wasserstoffatome H1 (H15) und H4 (H12) werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** (Abbildung 13) aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkungen mit einem Fluoratom und H3 (H13) Signale mit Dublett von Dubletts-Feinstruktur beobachtet. Das Signal für H3 (H13) zeigt aufgrund von Kopplungen dieser Kerne zu einem Fluoratom und zu zwei Wasserstoffatomen im selben Ringsystem Dublett von Dubletts von Dubletts-Feinstruktur. Zusätzlich wird bei δ = 7.83 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** das Vier-Linienmuster eines AB-Spinsystems (A = H6 (H10), B = H7 (H9)) gefunden. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **16** zeigt erwartungsgemäß zehn Signale, von denen sieben durch Kopplung mit einem Fluoratom zu Dubletts aufgespalten sind. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **16** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

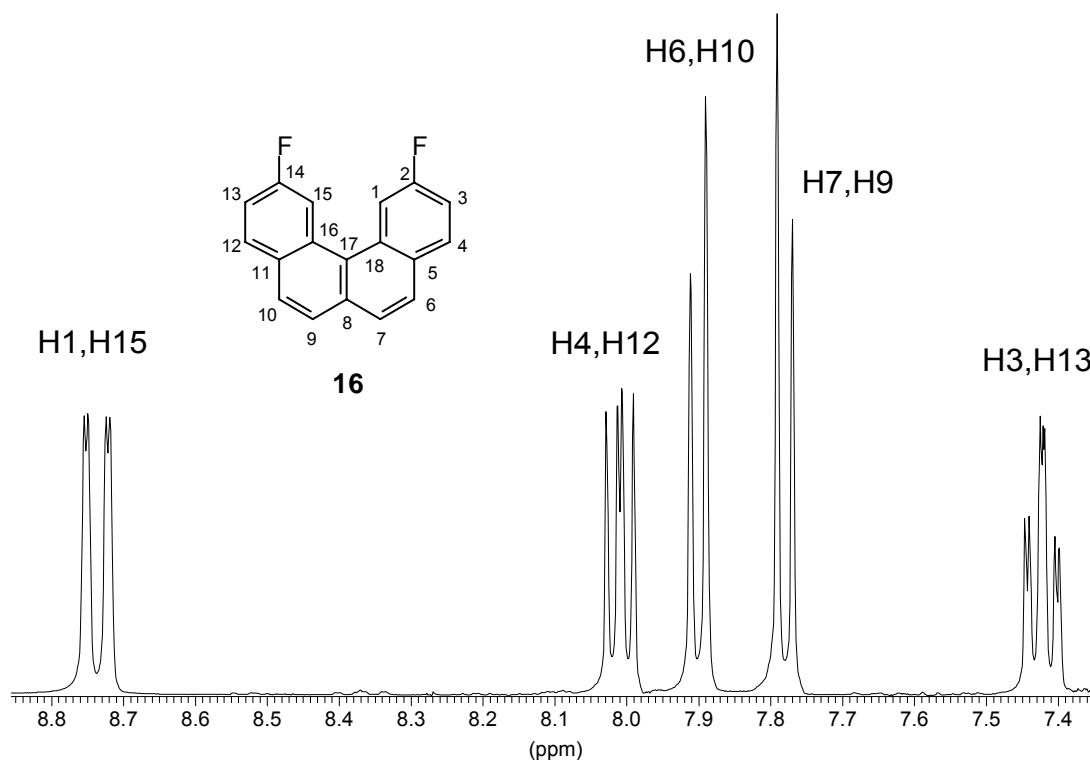
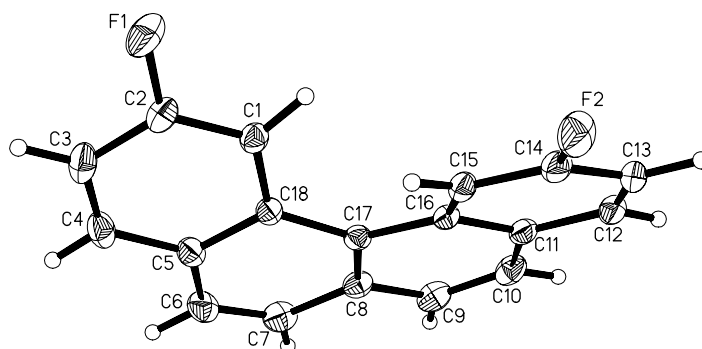


Abbildung 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16**

### 3.4.9 Kristallstruktur von **16**

Mit Kristallen von **16** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung 14). Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **16** sowie die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 18 und 23 wiedergegeben. Wie im Falle von **16a** und **16d** ist das Benzo[*c*]phenanthren-System in **16** aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome an C(1) und C(15) nicht planar. Das aromatische System ist schraubenförmig angeordnet. Der Winkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(18) und C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16) ist mit  $27.14(04)^\circ$  gut vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in **16a** ( $29.73(11)^\circ$ ) und in **16d** ( $25.31(22)^\circ$ ). Bedingt durch die Verzerrung werden für die Sechs-Ringe im aromatischen System in **16** ebenfalls Abweichungen von der Planarität beobachtet. Aus der von C(5)-C(6)-C(7)-C(8) aufgespannten Ebene beispielsweise sind die Atome C(17) und C(18) um  $0.075(1) \text{ \AA}$  bzw.  $-0.060(1) \text{ \AA}$  ausgelenkt.



**Abbildung 14:** Festkörperstruktur von **16**

Die Abstoßung der Wasserstoffatome an C(1) und C(15) in **16** führt wie in **16a** und **16d** zu einer deutlichen Aufweitung der von C(16)-C(17)-C(18) und C(15)-C(16)-C(17) aufgespannten Bindungswinkel. Für die von C(11)-C(16)-C(15) und C(11)-C(16)-C(8) definierten Winkel werden Werte deutlich  $< 120^\circ$  gefunden. Die Verzerrung des aromatischen Systems führt zur Stauchung einiger C-C-Bindungslängen. Der Abstand für C(8)-C(17) in **16** ist mit 1.409(2) Å kleiner als der entsprechende Standardabstand C(4a)-C(8a) in Naphthalin-Derivaten (1.422 Å)<sup>[148]</sup>. Für C(9)-C(10) in **16** wird mit 1.343(2) Å ebenfalls ein verkürzter Abstand beobachtet (Standardabstand C(1)-C(2) in Naphthalin-Derivaten = 1.364 Å). Die Werte für die C-F-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für Fluoraromaten<sup>[148]</sup>.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in **16**

Atomabstände/Å		Bindungswinkel/°	
F(1)-F(2)	5.854(1)	C(1)-C(2)-F(1)	118.32(12)
F(1)-C(2)	1.360(1)	C(3)-C(2)-F(1)	117.65(12)
C(8)-C(9)	1.421(2)	C(9)-C(8)-C(7)	119.91(12)
C(8)-C(17)	1.409(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.47(13)
C(9)-C(10)	1.343(2)	C(9)-C(8)-C(17)	120.36(12)
C(10)-C(11)	1.343(2)	C(11)-C(16)-C(15)	117.11(10)
C(12)-C(13)	1.355(2)	C(14)-C(13)-C(15)	119.86(12)
C(14)-C(15)	1.363(2)	C(14)-C(15)-C(16)	123.68(13)
C(15)-C(16)	1.412(2)	C(15)-C(16)-C(17)	123.63(11)
C(16)-C(17)	1.456(1)	C(16)-C(17)-C(8)	117.82(10)
C(17)-C(8)	1.453(2)	C(16)-C(17)-C(18)	124.68(10)

### 3.5 Synthese von Liganden mit 5,6,6a,7,8,12b-Hexahydrobenzo[c]phenanthren-Rückgrat

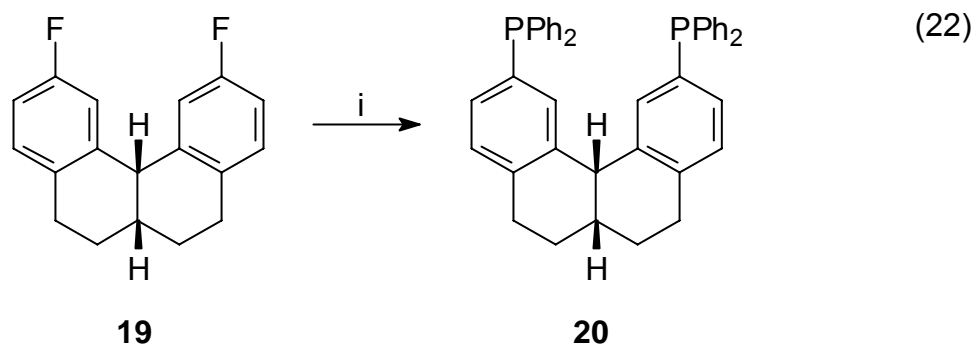
Bei der Synthese des 2,11-Difluorbenzo[c]phenanthrens (**16**) konnte als Zwischenprodukt das *cis*-verknüpfte 2,11-Difluor-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren (**19**) zugänglich gemacht werden. Die nucleophile Phosphinierung von **19** mit Kaliumdiphenylphosphid eröffnet den Zugang zu einer weiteren neuen Klasse von Bis(phosphanen) wie **20**, die potenziell als Katalysatorliganden u.a. für die Hydroformylierung von Interesse sind. Für das Phosphan **20** ist im Vergleich zu der entsprechenden ungesättigten Verbindung **16a** eine völlig unterschiedliche Geometrie des Rückgrats zu erwarten, wie aus dem Vergleich der Kristallstrukturen der Fluorverbindungen **16** und **19** hervorgeht. Das Ligandenskelett in **20** besitzt aufgrund der Flexibilität der zentralen Sechsringe eine weniger ausgeprägte konformative Starrheit als das entsprechende Naphthalinsystem in **16a**. Dies sollte zu veränderten Chelatisierungseigenschaften in Metallkomplexen und damit zu unterschiedlichem Verhalten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung führen.

#### 3.5.1 Synthese von **20**

Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, ist die nucleophile Phosphinierung von Fluoraromaten mit geeigneten Metallphosphiden ein effektives Verfahren zur Darstellung tertiärer Phosphane. Voraussetzung für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings die Substitution der entsprechenden Fluoraromaten mit elektronenziehenden Gruppierungen wie  $\text{CN}^-$ <sup>[135]</sup>,  $\text{COOM}^-$ <sup>[135]</sup> oder  $\text{SO}_3\text{M}^-$  Gruppen<sup>[134]</sup>. Diese Gruppierungen sind in der Lage, eine formale negative Ladung im Übergangszustand des  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Mechanismus zu stabilisieren. Auch im Falle der Phosphinierung von **16** kann die negative Ladung durch mesomere Grenzstrukturen über das gesamte aromatische Benzo[c]phenanthren-System stabilisiert werden.

Der Fluoraromat **19** ist hingegen aufgrund der Dialkyl-Substitution in Relation zu **16** elektronenreicher. Hier ist mit einer deutlich verminderten Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Versuche, elektronenreiche Aromaten wie Fluor-toluol der nucleophilen Phosphinierung zugänglich zu machen, scheiterten bislang

an den sehr langen Reaktionszeiten und der Bildung unerwünschter Nebenprodukte<sup>[153]</sup>.



i)  $\text{KPPH}_2/\text{Dioxan}/100\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ d.}$

Dennoch gelang durch Umsetzung von **19** mit einem Überschuss an Kaliumdiphenylphosphid in Dioxan bei 100 °C nach Gleichung (22) die Synthese von **20**. Durch Kristallisation des Rohprodukts aus Benzol/Isopropanol und anschließender Umkristallisation aus Hexan/Toluol konnte **20** in 27 %iger Ausbeute in reiner Form erhalten werden.

Die Umsetzung nach Gleichung (22) wurde  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 28 h Reaktionszeit wurden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung im Bereich von  $\delta\text{P} = 0 - -10\text{ ppm}$  zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 0.6:1 für die Verbindungen **20** und **20a** beobachtet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 5.5:1 gefunden; diese Resonanzen sind den Verbindungen **20a** und **19** zuzuordnen. Nach fünf Tagen Reaktionszeit zeigte das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum lediglich noch ein Signal für **20a**; sämtliches Edukt war zu diesem Zeitpunkt abreagiert. Durch Integration der entsprechenden Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden für die Verbindungen **20** und **20a** Intensitätsverhältnisse von 3.4:1 (5 d), 4.2:1 (7 d) und 5.7:1 (12 d) ermittelt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen molaren Phosphorkonzentration in **20** und **20a** ergab sich nach einer Reaktionszeit von zwölf Tagen ein molares Verhältnis von 2.9:1 zugunsten von **20**.

Wie zu erwarten, verlief die Reaktion von **19** mit Kaliumdiphenylphosphid nach Gleichung (22) selbst bei erhöhter Temperatur wesentlich langsamer als die entsprechende Umsetzung von **16** nach Gleichung (16). Bei der Reaktion von **16** mit Kaliumdiphenylphosphid wurde bereits nach einer Stunde im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kein Signal mehr für **16** beobachtet, während bei der



gemäß sechs Signale gefunden, die alle durch Kopplung mit einem Phosphoratom zu Dubletts aufgespalten sind. Die Lage der Resonanzen für die aliphatischen C-Atome von **20** ist wiederum gut mit denen von **19** vergleichbar. Die vollständigen Analysen der NMR- und Massenspektren von **20** sind in Kapitel 5.5 aufgeführt.

### 3.6 Hydroformylierung von 1-Octen

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen wurde unter den in Kapitel 2.1.6 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug hier eine Stunde. Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse mit den neuen zweizähligen Liganden mit Benzo[*c*]phenanthren-Skelett im Vergleich zu TPP. Ligand **20** erwies sich dabei als äußerst aktiv. Bei 120 °C waren bereits nach 15 min 50 % des Einsatzolefins zu Aldehyd umgesetzt. Die daraus resultierende Umsatzfrequenz (TOF) von über 6500 h<sup>-1</sup> zählt zu den höchsten Werten, über die für zweizählige Phosphane bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung bislang berichtet wurde. Mit Phosphan **16a** als Katalysatorligand wurden geringere Umsatzgeschwindigkeiten bei moderaten Selektivitäten beobachtet.

**Tabelle 19:** Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen<sup>1)</sup>

Ligand	T/°C	Umsatz/% <sup>2)</sup>	TOF <sup>3)</sup>	<i>n/i</i>	S <sub>Aldehyd</sub> <sup>4)</sup>	Isomeris. <sup>5)</sup>
TPP	80	55.7	2640	4.0	98.7	15
TPP	120	46.6	2130	1.7	96.9	79
<b>16a</b> <sup>6)</sup>	80	14.6	242	3.2	83.5	5
<b>16a</b>	120	43.5	2150	3.7	97.3	50
<b>20</b>	80	54.0	2440	3.1	98.7	13
<b>20</b>	120	64.0	>6500	2.9	97.9	- <sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Bedingungen: CO/H<sub>2</sub> = 1, p = 10 bar, Octen/P/Rh = 3300/10/1, [Rh] = 120 ppm, t = 1 h; <sup>2)</sup> Umsatz zu allen Produkten außer Isomerisierungsprodukten; <sup>3)</sup> Turnover frequency = (Mol Aldehyd)/((Mol Rh)·h), bei 15-20 % Umsatz bestimmt; <sup>4)</sup> Selektivität zu allen C<sub>9</sub>-Aldehyden; <sup>5)</sup> Isomerisierung = (interne Octene)/((interne Octene)+(Aldehyde)), bei 15-20 % Umsatz bestimmt; <sup>6)</sup> t = 2 h; <sup>7)</sup> Nicht bestimmt.

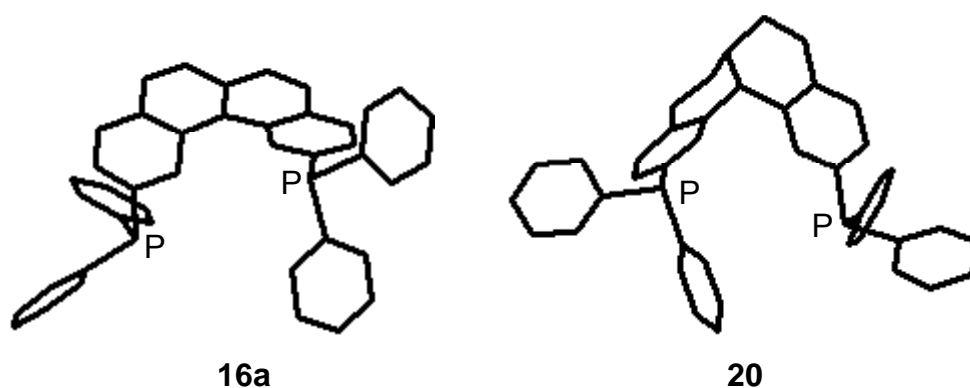
Die phosphazyklischen Benzo[*c*]phenanthren-Derivate **16b-d** wurden ebenfalls bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen getestet. Im Gegensatz zu den Xanthen-Systemen resultierte die Substitution der PPh<sub>2</sub>-Einheiten durch sterisch anspruchsvolle Phosphazyklen nicht in einer Aktivitätssteigerung.



Bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **16b-d** wurden C<sub>9</sub>-Aldehyde nur in Spuren gefunden. Sogar durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Synthesegasdrucks konnten keine befriedigenden Umsätze erzielt werden.

### 3.7 Diskussion

Das von Venanzi *et al.* synthetisierte zweizählige Phosphan mit Benzo[c]phenanthren-Rückgrat **L33a** weist aufgrund der freien Drehbarkeit der Methylengruppen, ähnlich wie bei BISBI (**L7**) und NAPHOS(**L8**), eine hohe Flexibilität auf<sup>[123]</sup>. Aufgrund dessen kann **L33a** als Ligand in Metallkomplexen sowohl *cis*- als auch *trans*-Koordinationen verwirklichen. Durch die Einbringung der PAr<sub>2</sub>-Gruppierungen direkt an das aromatische System in **16a-d** ist die Flexibilität eingeschränkt.



**Abbildung 15:** Stäbchenmodelle der energieoptimierten Strukturen von **16a** und **20**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **16a** konnten durch Molecular Modeling<sup>[124]</sup> bestätigt werden (Abbildung 15). Das Benzo[c]phenanthren-Skelett ist aufgrund der Abstoßung der inneren Wasserstoffatome schraubenförmig angeordnet. Dies führt im Vergleich zu den Xanthenen zu einer deutlichen Aufweitung des P-P-Abstands (berechnet: 5.67 Å<sup>[124]</sup>, Kristallstruktur: 5.94 Å). Zur Verwirklichung einer diäquatorialen Koordination im trigonal bipyramidalen Rhodiumkomplex muss ein effektiver P-P-Abstand von ca. 4 Å verifiziert werden. Dies setzt eine gewisse Flexibilität des Molekülskeletts voraus. Durch Analyse der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **16a-d** konnte bestätigt werden, dass die Helix im Benzo[c]phenanthren-Rückgrat bei Raumtemperatur relativ zur Zeitskala des NMR-Experiments schneller Inversion unterliegt. Andernfalls müssten für die

Kohlenstoffatome in den PAr<sub>2</sub>-Einheiten aufgrund von Diastereotopie doppelte Signalsätze beobachtet werden.

Das PPh<sub>2</sub>-Derivat **16a** erwies sich bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung als aktiver Ligand. Für die phosphazyklischen Verbindungen **16b-d** wurden dagegen nur äußerst geringe Umsätze im Katalyseexperiment beobachtet. Die Ursache für dieses differente Verhalten ist noch nicht genau geklärt. Möglicherweise können die freien Elektronenpaare der Phosphoratome in den sterisch anspruchsvollen Heterozyklen aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit um die P-C-Bindung für eine Chelatisierung nicht optimal positioniert werden (vgl. Abbildung 10).

Das Hexahydrobenzo[c]phenanthren **20** ist strukturell vom ungesättigten System **16a** völlig verschieden (vgl. Abbildung 15). Im partiell gesättigten Tetrazyklus **20** ist aufgrund der freien Drehbarkeit der C-C-Einfachbindungen ein schneller Wechsel zwischen verschiedenen Konformationen möglich. Trotz des sehr großen berechneten P-P-Abstands in der energetisch begünstigten Konformation (6.33 Å<sup>[124]</sup>) ist aufgrund der hohen Flexibilität dieses Rückgrats eine Koordination der Phosphoratome zum katalytisch aktiven Rhodiumkomplex möglich. Im Einklang mit Ergebnissen an anderen flexiblen zweizähligen Phosphanen wie BISBI (**L7**) und NAPHOS (**L8**) erwies sich **20** bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen als äußerst aktiver Katalysatorligand.

### 3.8 Fazit

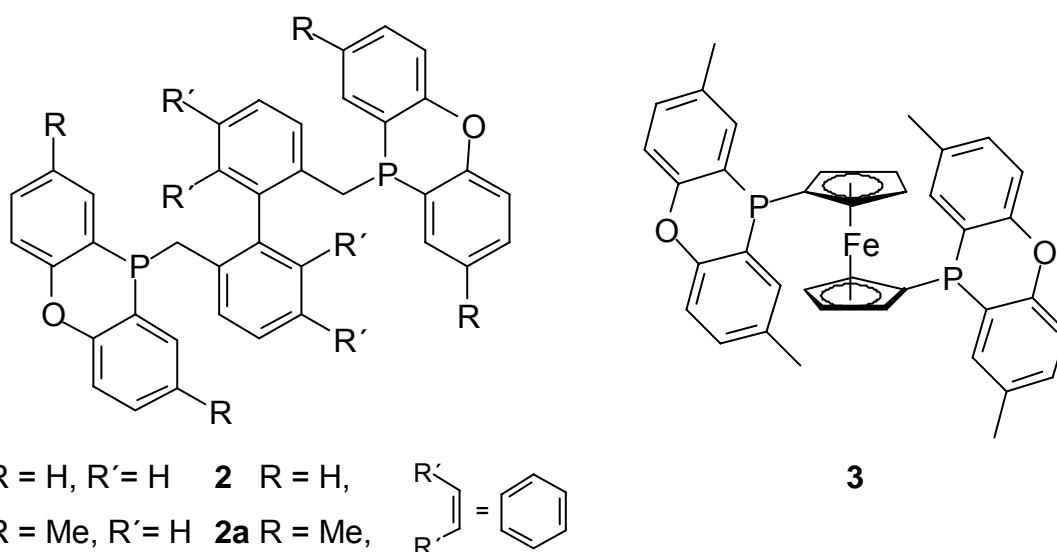
Mit der Synthese der Phosphane **16a-d** und **20** in sechs bzw. fünf Stufen gelang der Zugang zu neuen und interessanten Liganden mit großen Bisswinkeln. Schlüsselschritt der Synthese dieser Liganden war die Zyklisierung des Epoxids **18** zum Hexahydrobenzo[c]phenanthren **19**. In einer bemerkenswerten Umsetzung wurden Lewisäure-katalysiert durch doppelte Zyκλοalkylierung zwei neue Sechsringe gebildet. Durch Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und durch die Röntgenstruktur von **19** konnte gezeigt werden, dass in einer stereospezifischen und -selektiven Reaktion unter strenger Befolgung der Baldwin-Regeln bevorzugt das *cis*-verknüpfte System gebildet wurde. Diese Ergebnisse können mit einem plausiblen Reaktionsmechanismus rationalisiert werden. Mit der Umsetzung des Bis(fluoraromaten) **19** mit Kaliumdiphenylphosphid zum zweizähligen Phosphan **20**

konnte eines der wenigen Beispiele zur nucleophilen Phosphinierung elektronenreicher Fluoraromaten erzielt werden. Der mit einem flexiblen Rückgrat ausgestattete neue zweizählige Ligand **20** zeigte bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen vorzügliche Aktivitäten.

Durch Oxidation von **20** zum kondensierten Fluoraromaten **16** und anschließende nucleophile Phosphinierung mit verschiedenen, auch zyklischen, Metallphosphiden wurde der Zugang zu einer weiteren neuen Klasse zweizähliger Liganden eröffnet. Durch Analyse der Kristallstrukturen des PPh<sub>2</sub>-Derivats **16a** und der Dibenzophospholverbindung **16d** konnten die strukturellen Besonderheiten des Benzo[c]phenanthren-Rückgrats aufgeklärt werden. Erstaunlicherweise erwies sich das PPh<sub>2</sub>-Derivat **16a** als aktiver Katalysatorligand bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen, während für die phosphazyklischen Derivate **16b-d** nur äußerst geringe Umsätze beobachtet wurden.

## 4 Zusammenfassung

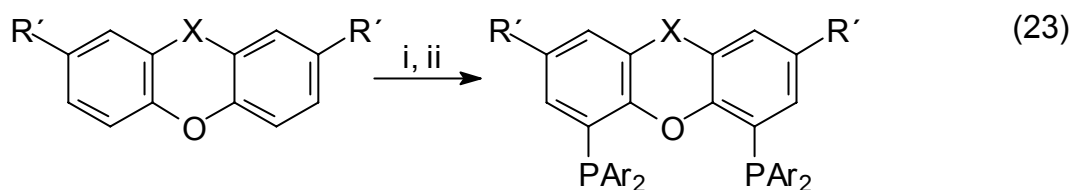
Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuer zweizähliger phosphazyklischer Liganden mit axial chiralem sowie trizyklischem Phenoxazin- und Phenoxaphosphan-Rückgrat. Das Verhalten dieser Liganden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von terminalen und internen Olefinen wurde eingehend untersucht.



Die axial chiralen Derivate **1-2a** wurden in guten Ausbeuten durch Reaktion der Metallphosphide der entsprechenden Phenoxaphospane mit 2,2'-Bis(chlor-methyl)biphenyl bzw. -binaphthyl einfach zugänglich gemacht. Das ditertiäre Phosphan mit Ferrocen-Rückgrat **3** konnte bequem und in hervorragender Ausbeute durch Metallierung von Ferrocen in 1,1'-Position und anschließender Umsetzung mit 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan synthetisiert werden.

Die Liganden **1-3** wurden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen und 2-Octen eingesetzt. Insbesondere mit **2** wurden bei der Hydroformylierung von 1-Octen sehr gute Aktivitäten und Selektivitäten bis zu 96:1 zugunsten des unverzweigten Aldehyds beobachtet. Der Einsatz der sterisch anspruchsvollen und schwach basischen Phenoxaphosphan-Substituenten resultiert in einer Erhöhung der Umsatzfrequenzen im Vergleich zur Muttersubstanz NAPHOS (**L8**). Die isomerisierungsaktiven Rhodiumkomplexe der Phospane

**1-2a** begünstigen auch bei der Hydroformylierung von 2-Octen die Bildung des unverzweigten Aldehyds.



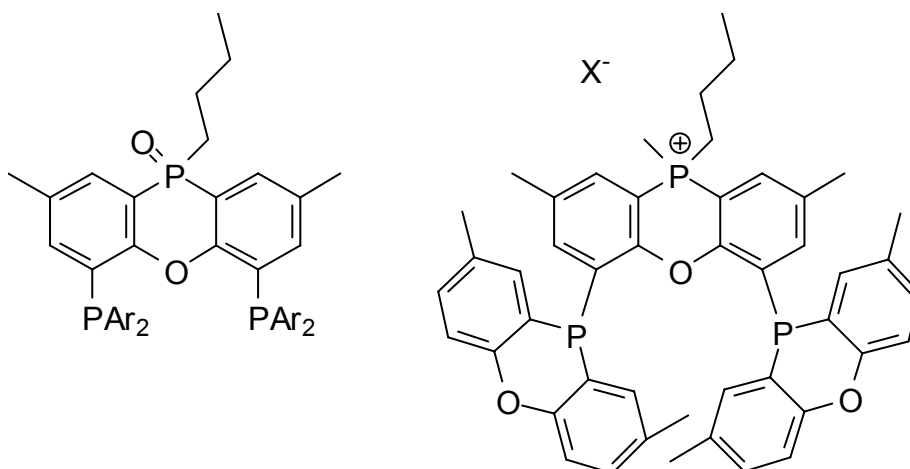
<b>4</b>	X = N- <i>n</i> -Bu, R = H	<b>4a-c</b>
<b>9</b>	X = P- <i>n</i> -Bu, R = Me	<b>9a-c</b>
<b>10</b>	X = P- <i>t</i> -Bu, R = H	<b>10a-b</b>

i) *n*-BuLi/Hexan/Et<sub>2</sub>O(*t*-BuLi/Pentan/Et<sub>2</sub>O)/18 h; ii) Chlorphosphan/Toluol(THF)/-60 °C → RT/18 h.

Die neuen phosphazyklische Liganden mit großen Bisswinkeln **4b-c**, **9b-c**, **10a-b** sowie die PPh<sub>2</sub>-Derivate **4a** und **9a** konnten in kurzen und effizienten Syntheserouten nach Gleichung (23) zugänglich gemacht werden. Der Aufbau der Bis(phosphane) **4a** und **4c** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von terminalen und internen Olefinen mit diesen Liganden wurden teils hervorragende Aktivitäten und *n*-Selektivitäten zugunsten des unverzweigten Aldehyds beobachtet. Mit den Phophanen **4b** und **10a** wurden *n/i*-Selektivitäten von bis zu 130:1 (1-Octen), 10:1 (2-Octen) und 19:1 (Raffinat II) bei hohen Umsatzfrequenzen gefunden. Sie zählen damit zu den aktivsten und selektivsten bislang bekannten ditertiären Phosphanliganden für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung terminaler sowie interner Olefine. Durch Einsatz von N-Alk- und P-Alk-Gruppen in das Rückgrat der trizyklischen Systeme konnte ein wesentliches Problem für den Einsatz der Xanthene gelöst werden: die ausreichende Löslichkeit des Liganden in der Katalysatorphase.

Durch die Umsetzung von **9a** und **9c** mit Sauerstoff wurde selektiv die Oxidation des P-Atoms im Rückgrat zu **13** und **13a** erzielt. Die Blockierung der Koordinationsmöglichkeit dieses P-Atoms durch Oxidation von **9c** zu **13a** führt zu einem deutlichen Anstieg der Katalysatoraktivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 2-Octen. Ebenso konnte durch Alkylierung von **9c** zu **14-14b** selektiv die Quarternisierung des P-Atoms im Rückgrat realisiert werden. Mit Rhodiumkomplexen von **14a** wurden bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen im Zweiphasensystem ionische Flüssigkeit/organische Phase

*n*-Selektivitäten von über 50:1 bei hoher Aktivität beobachtet. Einzig die Katalysatorrückgewinnbarkeit erfordert noch erhebliche Verbesserungen.



**13**  $\text{PAR}_2 = \text{PPh}_2$

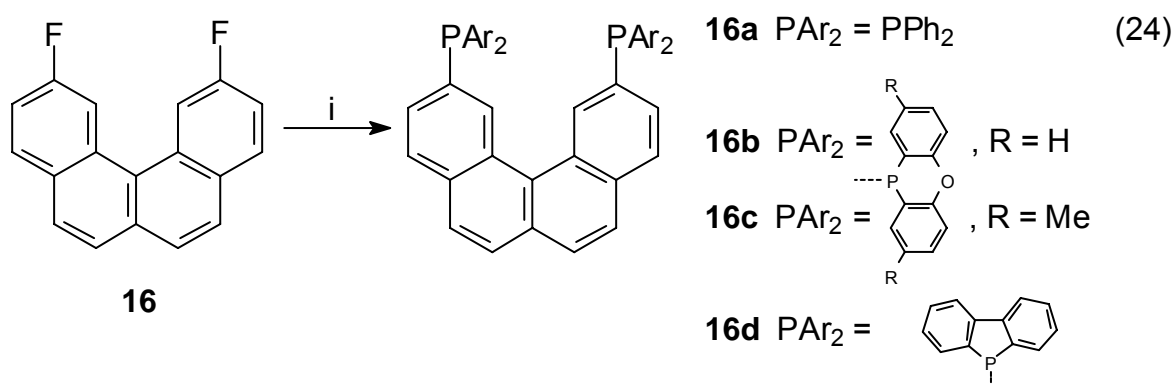
**13a**  $\text{PAR}_2 = 2,8\text{-Dimethyl-phenoxaphosphan}$

**14**  $\text{X} = \text{I}$

**14a**  $\text{X} = \text{PF}_6^-$

**14b**  $\text{X} = \text{BPh}_4^-$

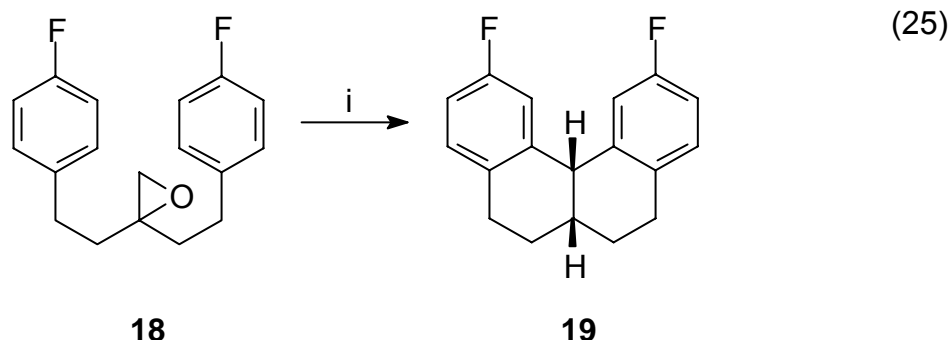
Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuartiger zwei-zähliger Phosphanliganden mit Benzo[*c*]phenanthren-Skelett und deren Verwendbarkeit bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung. Die mit großen Bisswinkeln ausgestatteten Phosphane **16a-d** wurden in guten Ausbeuten durch nucleophile Phosphinierung von 2,11-Difluorbenzo[*c*]phenanthren (**16**) mit den entsprechenden Metallphosphiden nach Gleichung (24) zugänglich gemacht.



i) **16a**:  $\text{KPPH}_2/\text{THF}/75^\circ\text{C}/5\text{ h}$ ; **16b,c**: Lithiumphosphid/THF/60 °C/1.5 h; **16d**: Lithiumphosphid/THF/65 °C/72 h.

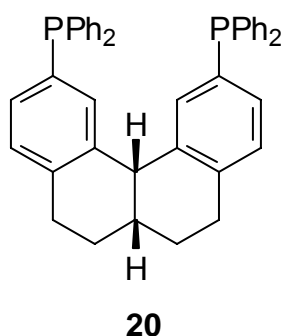
Der Fluoraromat **16** wurde in fünf Stufen ausgehend von 4-Fluorbenzaldehyd synthetisiert. Schlüsselschritt der Synthese von **16** ist die Zyklisierung des Epoxids **18** zum Hexahydrobenzo[*c*]phenanthren **19** nach Gleichung (25). Hierzu

werden Lewisäure-katalysiert durch doppelte Zyκλοalkylierung in einem Schritt zwei neue Sechsringe gebildet. Durch Analyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sowie durch die Röntgenstruktur von **19** konnte gezeigt werden, dass in einer stereospezifischen und -selektiven Reaktion unter strenger Befolgung der Baldwin-Regeln bevorzugt das *cis*-verknüpfte System gebildet wird. Diese Ergebnisse können mit einem plausiblen Reaktionsmechanismus rationalisiert werden.



i)  $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}/80\text{ }^\circ\text{C}/18\text{ h}$ .

Mit der Umsetzung des Bis(fluor)aromaten **19** mit Kaliumdiphenylphosphid zum Bis(phosphan) **20** konnte eines der wenigen Beispiele zur nucleophilen Phosphinierung elektronenreicher Fluoraromaten realisiert werden. Der mit einem neuartigen flexiblen Rückgrat ausgestattete zweizählige Ligand **20** zeigt bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen vorzügliche Aktivitäten. Ebenso erweist sich das  $\text{PPh}_2$ -Derivat **16a** als aktiver Katalysatorligand bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen. Erstaunlicherweise wurden für die phosphazyklischen Derivate **16b-d** nur sehr geringe Aktivitäten beobachtet.



Die zu erwartende Helicität sowie weitere strukturelle Besonderheiten der Benzo[*c*]phenanthren-Systeme konnten durch Analyse der Kristallstrukturen der Phosphane **16a** und **16d** sowie der Fluorverbindungen **16** und **19** aufgeklärt werden.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Arbeitsmethoden und Meßgeräte

Alle Reaktionen wurden, falls nötig, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Stickstoff- oder Argon-Schutzgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Folgende Ausgangskemikalien wurden als Handelschemikalien der Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Strem und Chempur bezogen, spektroskopisch untersucht und ggf. gereinigt: Ammoniumhexafluorophosphat, Ammoniumtetrafluoroborat, Ammoniumtetrphenylborat, Aluminiumtrichlorid,  $\alpha,\alpha'$ -Azo-diisobutyronitril (AIBN), 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl, Bortrifluorid-Diethylether-Komplex, N-Brom-succinimid (NBS), *n*-Butyllithium-Lösung in Hexanfraktion (2.5 M, 10 M), *t*-Butyllithium-Lösung (1.7 M in Pentan), Chlordiphenylphosphan, Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether), 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ), Dichlorphenylphosphan, Diisopropylamin, Dimethylsulfat, Diphenylether, Eisessig, 4-Fluorbenzaldehyd, Hydridocarbonyltris(triphenylphosphan)rhodium (I), Kalium, Kaliumdiphenylphosphid (0.5 M in THF), Kaliumhydroxid, Kalium-*tert.*-butylat, Lithium, Lithiumchlorid, Magnesiumsulfat, Methyljodid, Natrium, Natriumamid, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Oleum (65 %ig), Phenoxazin, Phenylmagnesiumbromid (2 M in THF), Phosphortrichlorid, Pyridin, Salzsäure konz., Sauerstoff, Schwefelpulver, Schwefelsäure konz., N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), Titanetetrachlorid, Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, Wasserstoffperoxid (30 %ige Lösung in Wasser), Zinntetrachlorid.

Di-*p*-tolylether wurde freundlicherweise von der Clariant GmbH, 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl von der Aventis AG und die Verbindungen NAPHOS, Rhodium-2-ethylhexanoat sowie die Gase Wasserstoff, Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> = 1) und die Olefingemische Buten- und Octen-Isomeren von der Celanese Chemicals Europe GmbH zur Verfügung gestellt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren durch Frau I. Polanz, FB 9, Organische Chemie, BUGH Wuppertal erfolgte an den Geräten Bruker AC 250 und Bruker ARX 400. Als Referenzsubstanzen dienten TMS (intern, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR),



85 %ige Phosphorsäure (extern,  $^{31}\text{P}$ -NMR) und  $\text{CFCl}_3$  (extern,  $^{19}\text{F}$ -NMR). Bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde, sofern möglich, auf das Lösungsmittel referenziert. Die EI-Massenspektren wurden von Frau Dipl. Ing. E. Smets, FB 9, Organische Chemie, BUGH Wuppertal, an einem Varian MAT 311A (70 eV) aufgenommen. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. W. Jerzembeck an einem Bruker IFS25 vermessen. Die GC-Analysen führten Frau S. Salatzkat und Herr W. Fenske, Celanese Chemicals Europe GmbH, Werk Ruhrchemie, an einem HP 6890 Series durch. Die ICP-Messungen wurden von Herrn H. Grützmann, Celanese Chemicals Europe GmbH, Werk Ruhrchemie, an einem Thermo Jerrel Ash I/AP durchgeführt. Die Elementaranalysen führten Herr R. Radon, FB 9, Analytische Chemie, BUGH Wuppertal, an einem Perkin Elmer 240B Elementar Analyser, sowie das Mikroanalytische Labor I. Beller in Göttingen durch. Die Röntgenstrukturen wurden von Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer, FB 9, Anorganische Chemie, BUGH Wuppertal, an einem Siemens P3 Diffraktometer angefertigt.

## 5.2 Darstellung der Liganden mit axialchiralem Rückgrat

### 5.2.1 Darstellung von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-biphenyl (L30a)

10.0 g (29.4 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl (**L30**) und 10.0 g (235.9 mmol) Lithiumchlorid wurden in 120 mL N,N-Dimethylformamid gelöst und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 80 mL Wasser zur Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene farblose Öl wurde im Kühlschrank bei +4 °C kristallisiert.

Ausbeute: 7.2 g (97.5 %) farblose Kristalle

### 5.2.2 Darstellung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (L31a)

39.3 g (139.2 mmol) 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**L31**) wurden mit 49.6 g (278.7 mmol) N-Bromsuccinimid in 90 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zum Sieden erhitzt und 100 mg AIBN zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h am Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wurden im Abstand von 0.5 h jeweils weitere 100 mg AIBN zur Reaktionsmischung gegeben. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Succinimid abgesaugt. Das Lösungsmittel

wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Hexan (70 mL/90 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 41.5 g (67.7 %) farblose Kristalle

### 5.2.3 Darstellung von 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl (L31b)

10.1 g (22.9 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (**L24a**) und 10.0 g (235.9 mmol) Lithiumchlorid wurden in 120 mL N,N-Dimethylformamid gelöst und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 80 mL Wasser zur Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute: 7.4 g (92.7 %) farblose Kristalle

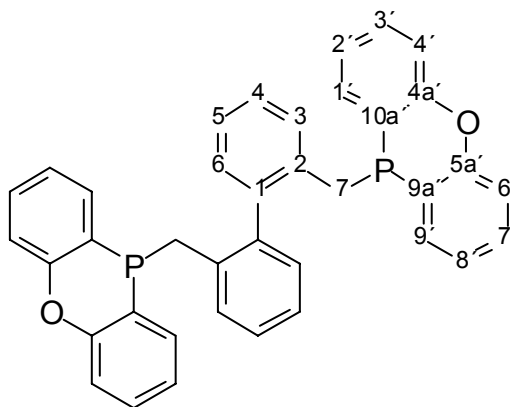
### 5.2.4 Darstellung von 2,2'-Bis-((phenoxaphosphanyl)methyl)-1,1'-biphenyl (1)

3.1 g (13.2 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) wurden mit 1.2 g (52.2 mmol) Natrium in 35 mL Dioxan 4-6 h zum Sieden erhitzt, bis  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kein Diphosphan mehr nachzuweisen war. Die heiße orangefarbige Reaktionsmischung wurde durch Filtration über Glaswolle von überschüssigem Natrium befreit und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 1.8 g (7.2 mmol) 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-biphenyl (**L30a**) in 30 mL Dioxan getropft und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und mit zweimal 20 mL Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand kristallisierte nach Waschen mit 20 mL Hexan und wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.9 g (76.0 %), farbloser Feststoff

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40-6.75 (m, 24H, CH), 2.64 (m, 4H,  $^2J_{\text{HaHb}}$  = -13.25 Hz,  $\nu_a$  = 2.58,  $\nu_b$  = 2.70;  $\text{C}^7\text{H}_2$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.8 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 155.7 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 140.6 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 3.6 Hz;  $\text{C}^1$ ), 135.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 36.4 Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 134.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.6 Hz;  $\text{C}^2$ ), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 35.8 Hz;  $\text{C}^{9'}$ ), 130.7 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 8.9 Hz;  $\text{C}^3$ ), 130.4 (s; CH), 129.7 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 129.6 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 126.9 (s; CH), 125.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.5 Hz; CH), 123.14 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.7 Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 123.07 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  =

12.0 Hz; C<sup>8</sup>), 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz; C<sup>9a'</sup>), 118.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz; C<sup>10a'</sup>), 117.5 (s; C<sup>4'</sup>), 117.4 (s; C<sup>6'</sup>), 37.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 21.1 Hz; C<sup>7</sup>) – <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -56.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9.4 Hz) – C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>3)</sup> (596.60): ber.: C 76.53, H 5.07; gef.: C 76.87, H 4.95 – MS m/z (%): 578 (4) (M<sup>+</sup>), 379 (42) (M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OP), 199 (100) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OP<sup>+</sup>), 178 (22) (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>), 165 (6) (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 152 (9) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 77 (2) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).



1

### 5.2.5 Darstellung von 2,2'-Bis-((2'',8''-dimethylphenoxaphosphanyl)methyl)-1,1'-biphenyl (1a)

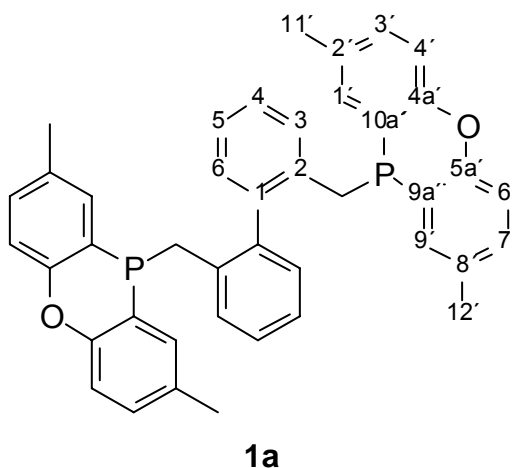
5.0 g (19.0 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) wurden in 20 mL THF gelöst, mit 0.3 g (37.6 mmol) gekörntem Lithium versetzt und 1 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wurde die tiefrote Lösung des Lithiumphosphids von überschüssigem Alkalimetall dekantiert und zu einer Lösung von 2.6 g (10.5 mmol) 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-biphenyl (**L30a**) in 20 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 50 mL Dichlormethan versetzt und mit 50 mL Wasser gewaschen. Die Phasen wurden separiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit 25 mL Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.5 g (53 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.15 (m, 4H; CH), 7.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz; CH), 6.95 (m, 4H; CH), 6.88 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.2 Hz; C<sup>1</sup>H), 6.77 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz; CH), 6.69 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.2 Hz; C<sup>9</sup>H), 2.66 (m, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HaP</sub> = -0.05 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HbP</sub> =

<sup>3)</sup> Das Vorliegen der Verbindung als Hydrat ist nicht gesichert.

1.05 Hz,  $^2J_{\text{HaHb}} = -13.00$  Hz,  $\nu_a = 2.45$ ,  $\nu_b = 2.70$ ; CH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 6H; C<sup>11'</sup>H<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6H; C<sup>12'</sup>H<sub>3</sub>) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 153.62$  (s; C<sup>4a'</sup>), 153.55 (s; C<sup>5a'</sup>), 140.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz; C<sup>1</sup>), 135.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 35.9$  Hz; C<sup>1'</sup>), 134.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz; C<sup>2</sup>), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 35.3$  Hz; C<sup>9'</sup>), 132.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz; C<sup>2'</sup>), 132.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz; C<sup>8'</sup>), 131.3 (s; C<sup>3'</sup>), 131.2 (s; C<sup>7'</sup>), 130.4 (t,  $J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz; CH), 129.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.4$  Hz; C<sup>3</sup>), 126.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz; CH), 125.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz; CH), 118.24 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz; C<sup>9a'</sup>), 118.21 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 7.9$  Hz; C<sup>10a'</sup>), 117.1 (s; C<sup>4'</sup>), 117.0 (s; C<sup>6'</sup>), 38.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz; C<sup>7</sup>) –  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -54.7$  (t,  $^3J_{\text{PH}} = 10.2$  Hz) – C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sup>3)</sup> (670.72): ber.: C 77.53, H 6.20; gef.: C 77.12, H 6.26 – MS m/z (%): 634 (33) (M<sup>+</sup>), 407 (79) (M<sup>+</sup>-C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP), 227 (96) (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP<sup>+</sup>), 180 (5) (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>).

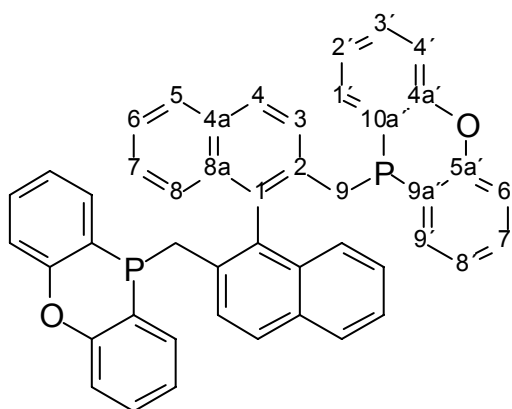


### 5.2.6 Darstellung von 2,2'-Bis-((phenoxaphosphanyl)methyl)-1,1'-binaphthyl (2)

2.2 g (9.4 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) wurden in 10 mL THF gelöst, mit 0.3 g (37.6 mmol) gekörntem Lithium versetzt und 1 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wurde die tiefrote Lösung des Lithiumphosphids von überschüssigem Alkalimetall dekantiert und zu einer Lösung von 1.5 g (4.3 mmol) 2,2'-Bis(chlormethyl)-1,1'-binaphthyl (**L31b**) in 10 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, das Lithiumchlorid abfiltriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus 10 mL Ethanol und 10 mL Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.0 g (69 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.0\text{-}6.5$  (m, 28H; CH), 2.63 (m, 4H,  $^3J_{\text{HaP}} = -0.01$  Hz,  $^3J_{\text{HbP}} = 1.25$  Hz,  $^2J_{\text{HaHb}} = -13.25$  Hz,  $\nu_a = 2.51$ ,  $\nu_b = 2.75$ ;  $\text{C}^9\text{H}_2$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.9$  (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 155.8 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 135.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.1$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 134.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 134.43 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.1$  Hz;  $\text{C}^{9'}$ ), 134.37 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.9$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.2 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 132.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 130.8 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 130.6 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 128.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz;  $\text{C}^{3'}$ ), 127.7 (s; CH), 127.5 (s; CH), 127.1 (s; CH), 126.0 (s; CH), 125.3 (s; CH), 123.3 (s;  $\text{C}^{2'}$ ), 123.2 (s;  $\text{C}^{8'}$ ), 119.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 9.4$  Hz;  $\text{C}^{9a'}$ ), 119.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz;  $\text{C}^{10a'}$ ), 117.6 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 117.4 (s;  $\text{C}^{6'}$ ), 39.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^6J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz;  $\text{C}^9$ ) –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -59.9$  (t,  $^3J_{\text{PH}} = 9.4$  Hz) –  $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{(3)}$  (696.72): ber.: C 76.53, H 5.07; gef.: C 76.87, H 4.95 – MS  $m/z$  (%): 678 (3) ( $\text{M}^+$ ), 479 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}$ ), 265 (11) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{13}^+$ ), 252 (5) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}^+$ ), 199 (8) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}^+$ ), 183 (5) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$ ), 168 (2) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}^+$ ), 152 (4) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ ), 77 (2) ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ), 51 (3) ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ).



2

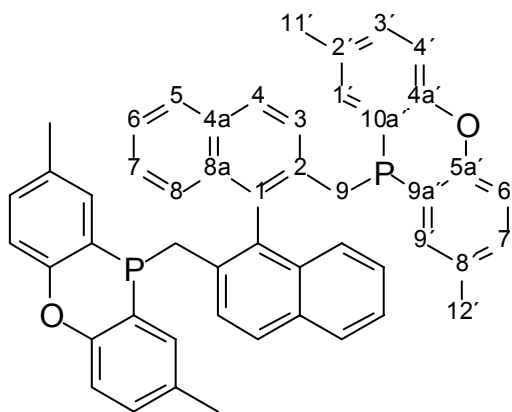
### 5.2.7 Darstellung von 2,2'-Bis-((2'',8''-dimethylphenoxaphosphanyl)methyl)-1,1'-binaphthyl (2a)

2.2 g (9.4 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) wurden in 10 mL THF gelöst, mit 0.3 g (37.6 mmol) gekörntem Lithium versetzt und 1 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wurde die tiefrote Lösung des Lithiumphosphids von überschüssigem Alkalimetall dekantiert und zu einer Lösung von 1.5 g (4.3 mmol) 2,2'-Bischlormethyl-1,1'-binaphthyl (**L31b**) in 10 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, das Lithiumchlorid abfiltriert, und das Lösungsmittel im Vakuum ab-

destilliert. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus 10 mL Ethanol und 10 mL Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.2 g (74 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.93 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz; CH), 7.82 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz; CH), 7.47 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz; CH), 7.26 (m, 4H; CH), 7.01 (m, 10H; CH), 6.93 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz; CH), 6.22 (d, 2H,  $J_{\text{PH}}$  = 10.2 Hz; CH), 2.71 (m, 4H,  $^2J_{\text{HaHb}}$  = -13.4 Hz,  $\nu_a$  = 2.83,  $\nu_b$  = 2.58;  $\text{C}^9\text{H}_2$ ), 2.24 (s, 6H;  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ), 2.09 (s, 6H;  $\text{C}^{12}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.8 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 153.6 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 135.05 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 36.9 Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.04 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 8.9 Hz;  $\text{C}^2$ ), 134.7 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 1.8 Hz;  $\text{C}^1$ ), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 36.4 Hz;  $\text{C}^9$ ), 133.2 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 1.0 Hz;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 132.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 132.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 12.0 Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 132.1 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.7 Hz;  $\text{C}^8$ ), 131.4 (s;  $\text{C}^3$ ), 131.1 (s;  $\text{C}^7$ ), 128.4 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.9 Hz;  $\text{C}^3$ ), 127.7 (s; CH), 127.3 (s; CH), 127.2 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.0 Hz; CH), 126.0 (s; CH), 125.3 (s; CH), 119.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 9.4 Hz;  $\text{C}^{9a'}$ ), 119.1 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 8.4 Hz;  $\text{C}^{10a'}$ ), 117.2 (s;  $\text{C}^4$ ), 116.9 (s;  $\text{C}^6$ ), 40.0 (dd,  $^1J_{\text{PC}}$  = 23.3 Hz,  $^6J_{\text{PC}}$  = 4.2 Hz;  $\text{C}^9$ ) –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -58.5 (t,  $^3J_{\text{PH}}$  = 10.2 Hz) –  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^3$  (752.82): ber.: C 79.77, H 5.62; gef.: C 79.59, H 5.28 – MS  $m/z$  (%): 734 (6) ( $\text{M}^+$ ), 507 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}$ ), 279 (13) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}^+$ ), 265 (10) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{13}^+$ ), 227 (96) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ), 91 (4) ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 77 (3) ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ).



**2a**

### 5.2.8 Darstellung von 1,1'-Bis-(2'',8''-dimethylphenoxyphosphanyl)ferrocen (3)

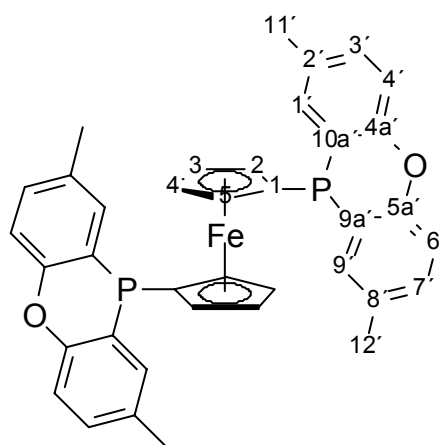
Zu einer Lösung von 4.75 g (25.0 mmol) Ferrocen in 125 mL Hexan wurden 33.5 mL (53.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanfraktion) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 min gerührt und 6.2 g (53.6 mmol) TMEDA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur

gekühlt und 50 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, eine Lösung von 14.4 g (55.0 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) in 100 mL THF zugetropft und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 150 mL Dichlormethan versetzt und zweimal mit je 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit jeweils 50 mL Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute: 15.5 g (95 %) oranger Feststoff

Analysenreines Produkt wurde durch Umkristallisation aus Toluol/Isopropanol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (dd, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1,9'}\text{H}$ ), 7.18 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 2.1\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4',6'}\text{H}$ ), 7.09 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3',7'}\text{H}$ ), 4.09 (m, 4H;  $\text{C}^{2,5'}\text{H}$ ), 3.89 (m, 4H;  $\text{C}^{3,6'}\text{H}$ ), 2.37 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.2 (s;  $\text{C}^{4\text{a}',5\text{a}'}$ ), 135.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.6\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1,9'}$ ), 132.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{2',8'}$ ), 131.5 (s;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 119.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 1.0\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{9\text{a}',10\text{a}'}$ ), 117.2 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 81.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 19.3\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^1$ ), 71.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.2\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{2,5'}$ ), 71.2 (s;  $\text{C}^{3,6'}$ ), 20.6 (s;  $\text{C}^{11',12'}$ ) –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.4 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 10.7\text{ Hz}$ ) –  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{FeO}_2\text{P}_2$  (638.46): ber.: C 71.49, H 5.05; gef.: C 71.51, H 4.55 – MS  $m/z$  (%): 638 (100) ( $\text{M}^+$ ), 411 (30) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}$ ), 347 (7) ( $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeOP}^+$ ), 227 (12) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ), 91 (7) ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ).



3

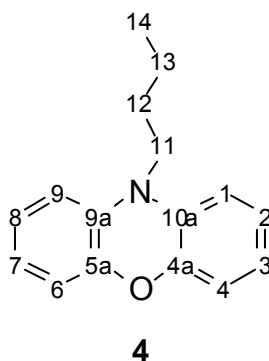
## 5.3 Darstellung der Liganden mit Phenoxazin-Rückgrat

### 5.3.1 Darstellung von 10-Butylphenoxazin (4)

19.9 g (109 mmol) Phenoxazin wurden mit 4.7 g (120 mmol) Natriumamid 30 min gerührt und 40 mL (351 mmol) 1-Iodbutan zugetropft. Nach beendeter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL Toluol extrahiert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Iodbutan abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 140-145 °C und 0.01 mbar fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 21.2 g (82 %) gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.84 (m, 2H; CH), 6.68 (m, 4H; CH), 6.52 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz; CH), 3.53 (s (br), 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.71 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.50 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 1.07 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (s;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}}$ ), 133.4 (s;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}}$ ), 123.5 (s;  $\text{C}^{2,8}$ ), 120.6 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 115.2 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 111.3 (s;  $\text{C}^{1,9}$ ), 43.7 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 27.1 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.1 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$  (239.31): ber.: C 80.30, H 7.16, N 5.85; gef.: C 80.44, H 7.10, N 5.86 – MS  $m/z$  (%): 239 (77) ( $\text{M}^+$ ), 196 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 182 (47) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 168 (4), 154 (2).



### 5.3.2 Darstellung von 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10-butylphenoxazin (4a)

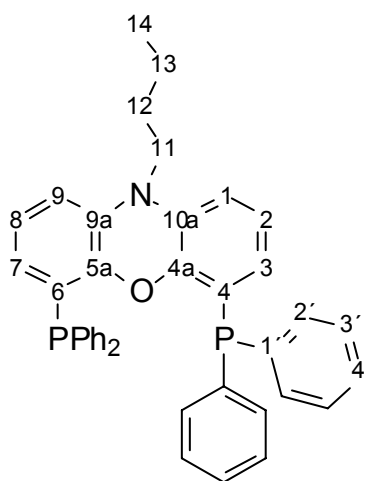
3.3 g (13.8 mmol) 10-Butylphenoxazin (4) und 4.9 mL (33.3 mmol) TMEDA wurden in 30 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 19.5 mL (33.1 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (1.7 M in Pentan) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 5.9 mL (33.1 mmol) Diphenylchlorphosphan in 10 mL Hexan zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 50 mL Dichlormethan versetzt, zweimal mit je 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat ge-



trocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.0 g (48 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.24 (m, 20H; CH), 6.68 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz;  $\text{C}^{2,8}\text{H}$ ), 6.47 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 6.03 (dqu, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 1.6$  Hz;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 3.52 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.70 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.48 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 1.07 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 147.2 (t,  $N = 21.4$  Hz;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 137.0 (t,  $N = 13.2$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 133.8 (t,  $N = 20.4$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.2 (t,  $N = 4.0$  Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 128.10 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}^{3'}$ ), 128.07 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}^{4'}$ ), 125.1 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 124.7 (dd,  $N = 19.3$  Hz;  $\text{C}^{4,6}$ ), 123.6 (s;  $\text{C}^{2,8}$ ), 111.7 (s;  $\text{C}^{1,9}$ ), 44.4 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 26.9 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.1 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -17.6 (s) –  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{NOP}_2$  (607.67): ber.: C 79.06, H 5.81, N 2.30; gef.: C 78.54, H 5.40, N 2.13 – MS  $m/z$  (%): 607 (100) ( $\text{M}^+$ ), 564 (9) ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 550 (17) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 423 (5), 380 (4), 304 (10), 288 (2), 201 (3), 185 (4) ( $\text{PPh}_2^+$ ), 183 (9), 92 (4).



**4a**

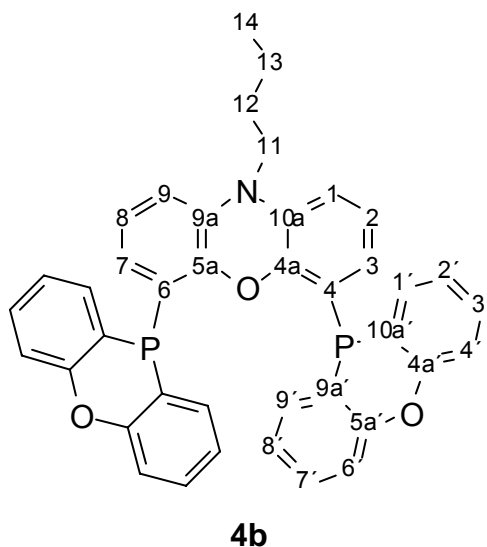
### 5.3.3 Darstellung von 4,6-Bis(phenoxaphosphanyl)-10-butylphenoxazin (4b)

14.0 g (58.5 mmol) 10-Butylphenoxazin (**4**) und 19.2 mL (128.7 mmol) TMEDA wurden in 80 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 76.0 mL (128.7 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (1.7 M in Pentan) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 30.2 g (128.7 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) in 80 mL Toluol zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 300 mL Dichlormethan versetzt, zweimal mit je 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natrium-

sulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.1 g (43 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.09 (dt, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.7$  Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ H), 7.43 (ddd, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.7$  Hz;  $\text{C}^{3',7'}$ H), 7.25 (d, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.2$  Hz;  $\text{C}^{4',6'}$ H), 7.21 (t, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}^{2',8'}$ H), 6.62 (t, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ H), 6.33 (dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.3$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ H), 6.15 (ddd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 3.4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.3$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ H), 3.37 (t, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.1$  Hz;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.58 (m;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.39 (sex, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.97 (t, 3H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.7 (s;  $\text{C}^{4a',5a'}$ ), 146.8 (t, N = 23.4 Hz;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 135.4 (t, N = 40.6 Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ ), 133.3 (t, N = 3.0 Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 130.7 (s;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 126.2 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 124.4 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 124.0 (s;  $\text{C}^{2,8}$ ), 123.7 (t, N = 10.2 Hz;  $\text{C}^{2',8'}$ ), 118.1 (t, N = 6.2 Hz;  $\text{C}^{9a',10a'}$ ), 117.7 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 111.9 (s;  $\text{C}^{1,9}$ ), 44.4 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 26.8 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.0 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -69.7 (s) –  $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{P}_2$  (635.63): ber.: C 75.58, H 4.92, N 2.20; gef.: C 75.46, H 4.88, N 2.05 – MS  $m/z$  (%): 635 (100) ( $\text{M}^+$ ), 592 (25) ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 578 (19) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 437 (6) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}$ ), 380 (6), 199 (24) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}^+$ ).



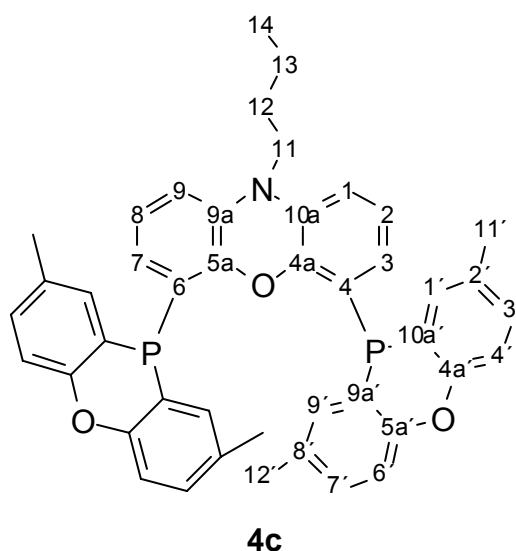
### 5.3.4 Darstellung von 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxyphosphanyl)-10-butylphenoxazin (4c)

4.2 g (17.6 mmol) 10-Butylphenoxazin (4) und 6.0 mL (40.0 mmol) TMEDA wurden in 30 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 4.0 mL (40.0 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (10.0 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 10.5 g (40.0 mmol) 10-Chlor-

2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) in 30 mL Tetrahydrofuran zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 40 mL Dichlormethan versetzt, zweimal mit je 25 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.5 g (45 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.97 (dd, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ H), 7.22 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 2.2$  Hz;  $\text{C}^{4',6'}$ H), 7.14 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}^{3',7'}$ H), 6.62 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ H), 6.33 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ H), 6.16 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ H), 3.38 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 2.42 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}$ H<sub>3</sub>), 1.59 (m;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.39 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.98 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.1 (s;  $\text{C}^{4a',5a'}$ ), 146.8 (t, N = 22.4 Hz;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 135.5 (t, N = 43.8 Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ ), 133.3 (t, N = 4.0 Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 132.7 (t, N = 10.2 Hz;  $\text{C}^{2',8'}$ ), 131.5 (s;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 126.5 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 124.4 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 123.9 (s;  $\text{C}^{2,8}$ ), 117.7 (t, N = 4.0 Hz;  $\text{C}^{9a',10a'}$ ), 117.4 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 111.7 (s;  $\text{C}^{1,9}$ ), 44.5 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 26.8 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.6 (s;  $\text{C}^{11',12'}$ ), 20.1 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -70.2 (s) –  $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2$  (691.74): ber.: C 76.40, H 5.68, N 2.02; gef.: C 76.36, H 5.69, N 1.88 – MS m/z (%): 691 (94) ( $\text{M}^+$ ), 648 (17) ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 634 (23) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 464 (24) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}$ ), 407 (11) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}$ ), 227 (100) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ).

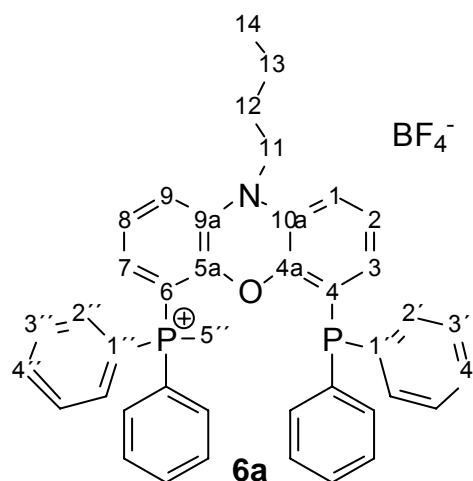


### 5.3.5 Darstellung von 4-(diphenylphosphino)-6-(diphenylmethylphosphonium)-10-butylphenoxazin-tetrafluoroborat (6a)

0.73 g (1.2 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10-butylphenoxazin (**4**) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst, bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  0.18 g (1.2 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugegeben und 2 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 10 mL heißem Methanol gewaschen und aus Ethanol/Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 0.43 g (50 %) gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.62 (m, 10H; CH), 7.30 (m, 6H; CH), 6.95 (dt, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$ ; CH), 6.93 (dd, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ ,  $\text{J}_{\text{PH}} = 3.2\text{ Hz}$ ; CH), 6.85 (d, 1H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ ; CH), 6.76 (t, 1H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ ; CH), 6.57 (dd, 1H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$ ; CH), 6.02 (m, 2H; CH), 3.56 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 2.77 (dd, 3H,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.9\text{ Hz}$ ,  $^8\text{J}_{\text{PH}} = 1.7\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{5''}\text{H}_3$ ), 1.71 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.51 (sex, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 1.05 (t, 3H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.1 (t,  $\text{N} = 4.0\text{ Hz}$ ; CO), 145.9 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 21.4\text{ Hz}$ ; CO), 135.4 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11.2\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.0 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 8.1\text{ Hz}$ ; CN), 134.8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3.1\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4''}$ ), 133.3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 20.3\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{2'}$ ), 132.8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10.2\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{2''}$ ), 132.1 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 5.1\text{ Hz}$ ; CN), 130.2 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 13.2\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3''}$ ), 128.9 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6.1\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3'}$ ), 127.0 (s; CH), 125.8 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 15.3\text{ Hz}$ ; CH), 125.6 (s; CH), 125.1 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 8.1\text{ Hz}$ ; CH), 123.7 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 18.3\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4'}$ ), 118.8 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 91.6\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1''}$ ), 118.1 (d,  $\text{J}_{\text{PC}} = 2.0\text{ Hz}$ ; CH), 104.6 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 89.5\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^6$ ), 44.9 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 26.8 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.0 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ), 8.2 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 58.0\text{ Hz}$ ,  $^7\text{J}_{\text{PC}} = 13.2\text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{5''}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.0 (s), -20.4 (s) –  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -153.8 (m;  $\text{B}^{10}\text{F}_4^-$ ), -153.9 (qu,  $^1\text{J}_{\text{BF}} = 1.0\text{ Hz}$ ;  $\text{B}^{11}\text{F}_4^-$ ) –  $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{NOP}_2$  (709.50): ber.: C 69.41, H 5.40, N 1.97; gef.: C 70.02, H 5.43, N 2.01.

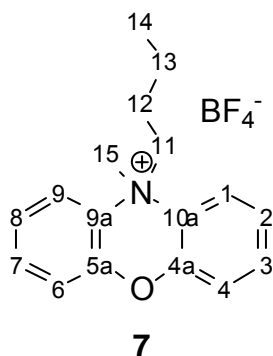


### 5.3.6 Darstellung von 10-Butyl-10-methylphenoxazinium-tetrafluoroborat (7)

0.61 g (2.5 mmol) 10-Butylphenoxazin (**4**) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und 0.75 g (5.1 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugegeben. Nach 2 d Rühren wurde von überschüssigem Meerwein-Salz abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 0.70 g (80 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.11 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.56 (m, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 7.47 (m, 2H;  $\text{C}^{2,8}\text{H}$ ), 7.28 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz;  $\text{C}^{4,6}\text{H}$ ), 4.43 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 4.21 (s, 2H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 1.22 (m, 4H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ,  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.74 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (s;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 132.4 (s;  $\text{C}^{2,8}$ ), 126.6 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 125.4 (s;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 122.0 (s;  $\text{C}^{1,9}$ ), 118.5 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 74.1 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 62.8 (s;  $\text{C}^{15}$ ), 25.9 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 18.5 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.2 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}$  (341.15): ber.: C 59.85, H 5.91, N 4.11; gef.: C 59.39, H 6.14, N 4.02.



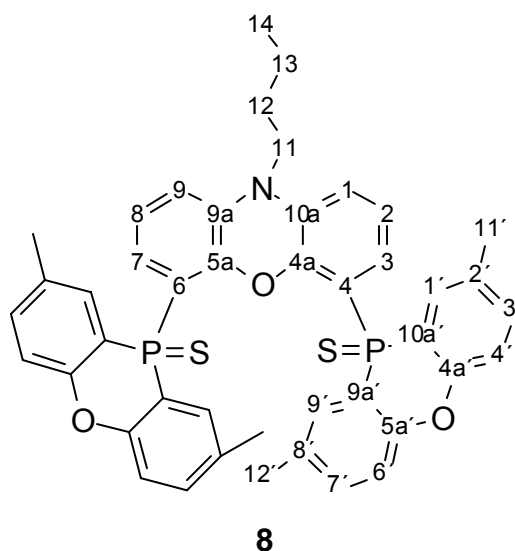
### 5.3.7 Darstellung von 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxaphosphansulfidyl)-10-butylphenoxazin (8)

1.6 g (2.3 mmol) 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butylphenoxazin (**4c**) wurden in einer Mischung von 20 mL Toluol und 10 mL Acetonitril gelöst, 0.4 g (12.5 mmol) Schwefelpulver zugegeben und 5 d bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand zweimal mit je 5 mL Tetrachlormethan gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (57 %) gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.29 (dd, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 15.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.27 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 7.09 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 6.2$  Hz;  $\text{C}^{4,6}\text{H}$ ), 6.60 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 2.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}\text{H}$ ), 6.39 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 6.36 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 17.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,

$^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 3.32 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 2.36 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}\text{H}_3$ ), 1.53 (m;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.34 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.94 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.6$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.0 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4a',5a'}$ ), 147.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.1 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 134.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 133.8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.1 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 133.7 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 132.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.1 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1',9'}$ ), 126.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.2 \text{ Hz}$ ; CH), 123.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 14.2 \text{ Hz}$ ; CH), 121.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 86.5 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4,6}$ ), 117.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.1 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 117.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 87.5 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{9a',10a'}$ ), 114.6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.0 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{1,9}$ ), 46.2 (s;  $\text{C}^{11}$ ), 26.8 (s;  $\text{C}^{12}$ ), 20.6 (s;  $\text{C}^{11',12'}$ ), 19.8 (s;  $\text{C}^{13}$ ), 13.7 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.1$  (s) –  $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2\text{S}_2$  (755.86): ber.: C 69.92, H 5.20, N 1.85, S 8.48; gef.: C 69.58, H 5.25, N 1.85, S 8.16 – MS m/z (%): 755 (100) ( $\text{M}^+$ ), 723 (35) ( $\text{M}^+-\text{S}$ ), 691 (27) ( $\text{M}^+-2\text{S}$ ), 648 (8) ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}$ ), 634 (13) ( $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7-2\text{S}$ ), 496 (9) ( $\text{M}^+-\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OPS}$ ), 464 (3) ( $\text{M}^+-\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OPS}-\text{S}$ ), 259 (16) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OPS}^+$ ), 227 (70) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ).



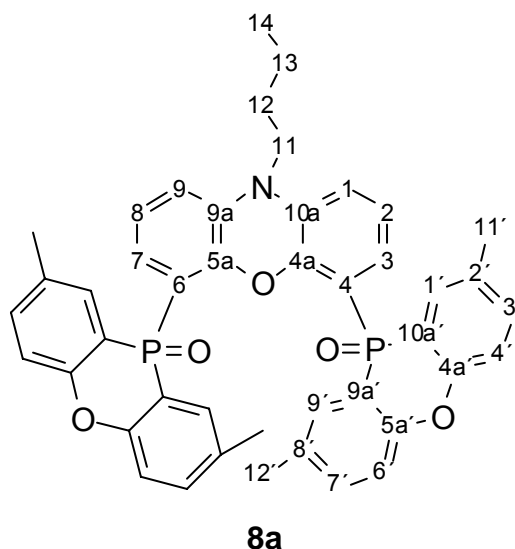
### 5.3.8 Darstellung von 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxaphosphanoxidyl)-10-butylphenoxazin (8a)

2.0 g (2.9 mmol) 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butylphenoxazin (**4c**) wurden in 30 mL Dichlormethan gelöst, 10 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (3 %ig in Wasser) zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Die organische Phase wurde separiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.6 g (76 %)

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.06$  (s (br), 4H;  $\text{C}^{1',9'}$ H), 7.31 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{3',7'}$ H), 7.14 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 6.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}^{4',6'}$ H),

6.66 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz; C<sup>2,8</sup>H), 6.44 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz; C<sup>1,9</sup>H), 6.32 (s (br), 2H; C<sup>3,7</sup>H), 3.37 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz; C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 2.42 (s, 12H; C<sup>11',12'</sup>H<sub>3</sub>), 1.59 (m; C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 1.40 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>), 0.98 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 154.0$  (s (br); C<sup>4a,5a'</sup>), 147.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz; C<sup>4a,5a</sup>), 133.9 (s (br); C<sup>3',7'</sup>), 133.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz; C<sup>9a,10a</sup>), 132.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.9$  Hz; C<sup>2',8'</sup>), 131.4 (s (br); C<sup>1',9'</sup>), 125.7 (s (br); C<sup>3,7</sup>), 123.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz; C<sup>2,8</sup>), 117.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.6$  Hz; C<sup>4',6'</sup>), 117.3 (s (br); CP), 116.3 (s (br); CP), 114.3 (s (br); C<sup>1,9</sup>), 45.4 (s; C<sup>11</sup>), 26.7 (s; C<sup>12</sup>), 20.6 (s; C<sup>11',12'</sup>), 19.9 (s; C<sup>13</sup>), 13.7 (s; C<sup>14</sup>) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.3$  (s) – C<sub>44</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (723.74): ber.: C 73.02, H 5.43, N 1.94; gef.: C 72.05, H 5.51, N 1.73 – MS m/z (%): 723 (100) (M<sup>+</sup>), 666 (9) (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O), 361 (7), 341 (14), 234 (25) (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P<sup>+</sup>), 227 (5) (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP<sup>+</sup>).



## 5.4 Darstellung der Liganden mit Phenoxaphosphan-Rückgrat

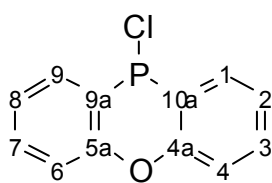
### 5.4.1 Darstellung von 10-Chlorphenoxaphosphan (L29)

18.5 g (109 mmol) Diphenylether (**L28**) und 35 mL (236 mmol) TMEDA wurden in einer Mischung aus Hexan/Diethylether (2:1) gelöst, bei 0 °C 93.6 mL (235 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Bei -60 °C wurde eine Lösung von 23.7 g (117 mmol) N,N-(Diisopropylamino)dichlorphosphan in 60 mL Hexan zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 200 mL Hexan aufgenommen und das Lithiumchlorid abfiltriert. Das Hexan wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 100 mL Diethylether gelöst, bei RT 120 mL einer

Chlorwasserstoff-Lösung (2 M in Diethylether) zugetropft und 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 150 mL Toluol aufgenommen und das Ammoniumsalz abfiltriert. Das Toluol wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 13.5 g (53 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.84$  (ddd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.58 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz; CH), 7.39 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz;  $\text{C}^{4,6}\text{H}$ ), 2.38 (s, 6H;  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.0$  (s;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 135.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 41.7$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 133.5 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 123.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 118.3 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 118.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 26.5$  Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 20.5 (s;  $\text{C}^{11}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.2$  (s).



**L29**

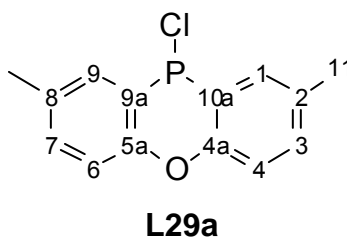
#### 5.4.2 Darstellung von 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (L29a)

51.6 g (260 mmol) Di-*p*-tolylether (**L28a**) und 52.1 g (391 mmol) Aluminiumtrichlorid wurden in 100 mL (1.14 mol) Phosphortrichlorid 18 h zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Phosphortrichlorid wurde abgezogen, der gelb gefärbte Rückstand in 200 mL Toluol suspendiert, bei 0 °C 63 mL (780 mmol) Pyridin zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Der gebildete farblose Feststoff wurde abfiltriert und fünfmal mit je 50 mL Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 59.7 g (87 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.57$  (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 9.9$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.32 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz; CH), 7.20 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz; CH), 2.38 (s, 6H;  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.1$  (s;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 134.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 41.7$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 134.4 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 133.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 117.9 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 117.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 25.4$  Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 20.5 (s;  $\text{C}^{11}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.5$  (s).



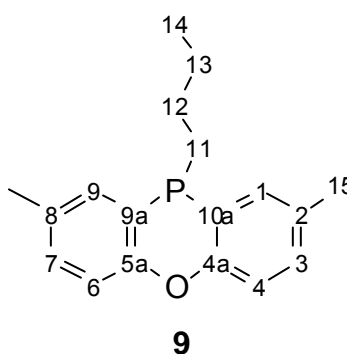


### 5.4.3 Darstellung von 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (9)

Eine aus 13.9 g (102 mmol) Butylbromid und 5.3 g (220 mmol) Magnesium in 50 mL THF frisch bereitete Grignard-Lösung wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 20.0 g (76.1 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) in 150 mL THF getropft und 18 h bei RT gerührt. Der Überschuss an Grignard-Reagenz wurde mit 2 mL Wasser gequenchet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 mL Hexan versetzt, die Magnesiumsalze abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 19.6 g (91 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.30 (m, 2H; CH), 7.10 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz; CH), 6.87 (m, 2H; CH), 2.06 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 1.58 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.30 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.08 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.64 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 154.7 (s;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}}$ ), 135.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.6$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 132.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 131.6 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 119.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}}$ ), 117.6 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 33.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 27.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{12}$ ), 24.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{13}$ ), 20.5 (s;  $\text{C}^{15}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -58.0 (s) –  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{OP}$  (284.33): ber.: C 76.06, H 7.44; gef.: C 76.34, H 7.66 – MS  $m/z$  (%): 284 (19) ( $\text{M}^+$ ), 269 (2) ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 227 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 205 (25), 198 (53), 77 (10) ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).

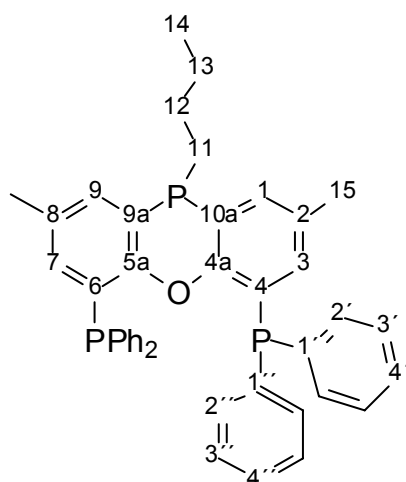


#### 5.4.4 Darstellung von 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (9a)

4.3 g (15.1 mmol) 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**4**) und 5.0 mL (33.3 mmol) TMEDA wurden in 30 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 13.3 mL (33.3 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 6.0 mL (33.3 mmol) Diphenylchlorphosphan in 10 mL Hexan zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 50 mL Benzol versetzt, das Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen und aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.2 g (53 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.38 (m, 8H; CH), 7.30 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz; CH), 7.05 (m, 12H; CH), 6.77 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 3.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^5J_{\text{PH}} = 0.8$  Hz;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 1.86 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 1.58 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 2.1$  Hz, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.28 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 1.15 (sex,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; 2H;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.69 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 156.8 (m;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 138.6 (dd,  $N = 13.2$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 138.2 (dd,  $N = 14.7$  Hz;  $\text{C}^{1''}$ ), 136.3 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 135.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.6$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 134.7 (t,  $N = 21.8$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 134.2 (t,  $N = 21.4$  Hz;  $\text{C}^{2''}$ ), 133.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 128.6 (t,  $N = 6.6$  Hz;  $\text{C}^3$ ), 128.53 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.46 (t,  $N = 6.6$  Hz;  $\text{C}^{3''}$ ), 128.41 (s;  $\text{C}^{4''}$ ), 127.8 (dd,  $N = 23.4$  Hz; CP), 119.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz; CP), 32.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 17.3$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 27.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}^{12}$ ), 24.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.7$  Hz;  $\text{C}^{13}$ ), 20.4 (s;  $\text{C}^{15}$ ), 13.8 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -15.4 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 1.8$  Hz), -57.2 (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 1.8$  Hz) –  $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{OP}_3$  (652.70): ber.: C 77.29, H 6.02; gef.: C 77.08, H 6.04 – MS  $m/z$  (%): 652 (100) ( $\text{M}^+$ ), 595 (42) ( $\text{M}^+$ - $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 575 (6) ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 518 (3), 410 (3) ( $\text{M}^+$ - $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ - $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 185 (2) ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ ), 78 (2) ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ).



9a

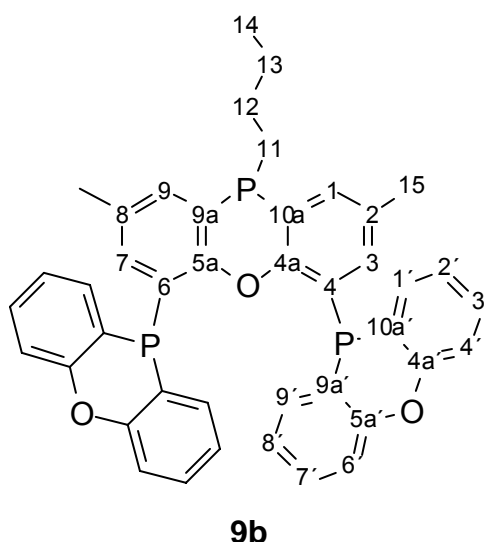
#### 5.4.5 Darstellung von 4,6-Bis(phenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (9b)

10.9 g (38.3 mmol) 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9**) und 13.0 mL (84.3 mmol) TMEDA wurden in 100 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 34.0 mL (84.3 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 19.8 g (84.3 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) in 80 mL Toluol zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 100 mL Dichlormethan versetzt und zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit 50 mL Hexan gewaschen und aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 11.1 g (43 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.13 (m, 2H; CH), 7.85 (m, 2H; CH), 7.38 (m, 4H; CH), 7.24 (d, 2H,  $J_{\text{PH}} = 13.2$  Hz; CH), 7.22 (d, 2H,  $J_{\text{PH}} = 13.0$  Hz; CH), 7.15 (m, 6H; CH), 6.71 (m, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 2.14 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 1.44 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz; 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.14 (sex,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz; 2H;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 1.06 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 0.71 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.8 (m;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 155.5 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 155.3 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 136.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.1$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 135.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.0$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ ), 135.1 (t, N = 39.4 Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.0 (t,  $J_{\text{PC}} = 39.4$  Hz;  $\text{C}^9$ ), 133.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 130.7 (s;  $\text{C}^3$ ), 130.5 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 128.5 (dd, N = 33.3 Hz; CP), 123.6 (t, N = 10.6 Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 123.5 (t, N = 10.2 Hz;  $\text{C}^8$ ), 119.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz; CP), 118.9 (t, N = 8.4 Hz; CP), 118.2 (t, N = 7.2 Hz; CP), 117.73 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 117.67

(s; C<sup>6'</sup>), 32.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.0 Hz; C<sup>11</sup>), 27.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz, C<sup>12</sup>), 23.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9.6 Hz, C<sup>13</sup>), 20.6 (s, C<sup>15</sup>), 13.5 (s, C<sup>14</sup>) – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -55.6 (t, 1P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz), -68.8 (d, 2P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz) – C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (680.65): ber.: C 74.11, H 5.18; gef.: C 73.96, H 5.47 – MS m/z (%): 680 (86) (M<sup>+</sup>), 623 (100) (M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 481 (25) (M<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OP), 424 (15) (M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OP), 340 (60), 199 (92) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OP<sup>+</sup>), 152 (4) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>).



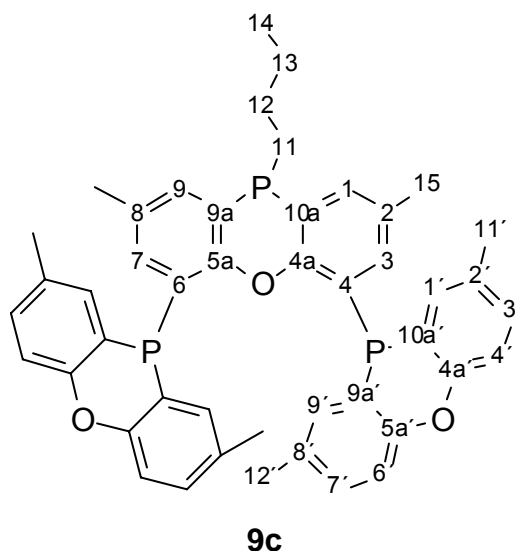
#### 5.4.6 Darstellung von 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (9c)

3.9 g (13.7 mmol) 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9**) und 13.5 mL (90.5 mmol) TMEDA wurden in 30 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 3.0 mL (30.2 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (10 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 7.9 g (30.2 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) in 30 mL Toluol zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit 30 mL Dichlormethan versetzt und zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.9 g (48 %) farblose Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (m, 2H; CH), 7.75 (m, 2H; CH), 7.25 - 7.10 (m, 10H; CH), 6.77 (ddd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0.6 Hz; C<sup>3,7</sup>H), 2.36 (s, 6H; C<sup>11</sup>H<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H; C<sup>12</sup>H<sub>3</sub>), 2.17 (s, 6H; C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>), 1.48 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 2.4 Hz; C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.17 (dsex, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.2 Hz; C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>),

1.10 (m, 2H; C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 0.72 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz; C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>) – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 155.8 (m; C<sup>4a,5a</sup>), 153.8 (s; C<sup>4a'</sup>), 153.6 (s; C<sup>5a'</sup>), 138.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 35.6 Hz; C<sup>1,9</sup>), 135.8 (s; C<sup>3,7</sup>), 135.3 (t, N = 41.8 Hz; C<sup>1'</sup>), 135.2 (t, N = 40.6 Hz; C<sup>9'</sup>), 133.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.2 Hz; C<sup>2,8</sup>), 132.6 (t, N = 10.2 Hz; C<sup>2'</sup>), 132.5 (t, N = 10.2 Hz; C<sup>8'</sup>), 131.5 (s; C<sup>3'</sup>), 131.2 (s; C<sup>7'</sup>), 129.0 (dd, N = 43.6 Hz; CP), 119.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 5.1 Hz; CP), 118.5 (t, N = 7.2 Hz; CP), 117.7 (t, N = 6.2 Hz; CP), 117.42 (s; C<sup>4</sup>), 117.35 (s, C<sup>6</sup>), 31.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 16.3 Hz; C<sup>11</sup>), 27.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.1 Hz; C<sup>12</sup>), 23.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9.2 Hz; C<sup>13</sup>), 20.64 (s; C<sup>15</sup>), 20.59 (s; C<sup>11',12'</sup>), 13.4 (s; C<sup>14</sup>) – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -55.4 (t, 1P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz), -69.4 (d, 2P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz) – C<sub>46</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (736.76): ber.: C 74.99, H 5.88; gef.: C 75.25, H 5.99 – MS m/z (%): 736 (100) (M<sup>+</sup>), 679 (60) (M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 509 (51) (M<sup>+</sup>-C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP), 452 (13) (M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP), 368 (6), 227 (44) (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OP<sup>+</sup>).

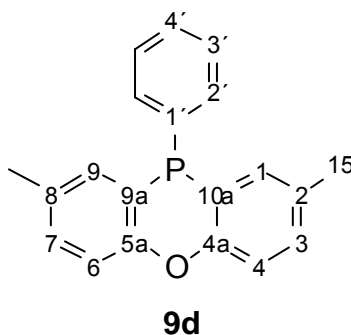


#### 5.4.7 Darstellung von 2,8-Dimethyl-10-phenylphenoxaphosphan (9d)

5.0 g (19.0 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) wurden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst, bei 0 °C 12.7 mL (38.0 mmol) Phenylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Diethylether) zugetropft und die Reaktionsmischung 2 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit je 50 mL Salzsäure (10 %ig) und 50 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 20 mL Acetonitril gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.4 g (59 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36$  (m, 4H; CH), 7.26 (m, 3H; CH), 7.20 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 2.3$  Hz; CH), 7.14 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz; CH), 2.36 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153.3$  (s;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}}$ ), 140.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 21.4$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 134.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 34.6$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 132.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 131.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.3$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 131.6 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 128.5 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}^{3'}$ ), 117.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}}$ ), 117.5 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 20.5 (s;  $\text{C}^{15}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -52.1$  (s) –  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{OP}$  (304.32): ber.: C 78.93, H 5.63; gef.: C 78.54, H 5.85 – MS  $m/z$  (%): 304 (65) ( $\text{M}^+$ ), 227 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 108 (4) ( $\text{PC}_6\text{H}_5^+$ ), 77 (10) ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).



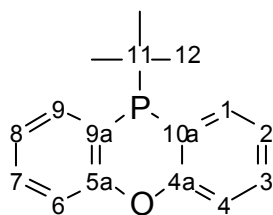
#### 5.4.8 Darstellung von 10-*t*-Butylphenoxaphosphan (10)

20.0 g (118 mmol) Diphenylether (**L28**) und 38.0 mL (259 mmol) TMEDA wurden in einer Mischung aus 200 mL Hexan und 100 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 103 mL (258 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 19.6 g (123 mmol) *t*-Butyldichlorphosphan in 50 mL Hexan zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 180 °C (Badtemperatur) und 0.01 mbar destilliert.

Ausbeute: 20.6 g (68.4 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.40$  (m, 2H; CH), 7.07 (m, 4H; CH), 6.86 (m, 2H; CH), 0.87 (d, 9H,  $^3J_{\text{HH}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{12}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 156.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}}$ ), 136.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.6$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 131.1 (s;  $\text{C}^{3,7}$ ), 123.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 117.7 (s;  $\text{C}^{4,6}$ ), 117.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}}$ ), 33.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 18.3$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 26.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz;  $\text{C}^{12}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(162 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -29.5$  (s) –  $C_{16}H_{17}OP$  (256.28): ber.: C 74.99, H 6.69; gef.: C 74.85, H 6.70 – MS  $m/z$  (%): 256 (24) ( $M^+$ ), 199 (100) ( $M^+ - C(CH_3)_3$ ), 170 (17), 152 (35) ( $C_{12}H_8^+$ ), 139 (6), 77 (10) ( $C_6H_5^+$ ), 57 (60) ( $C(CH_3)_3^+$ ).

**10**

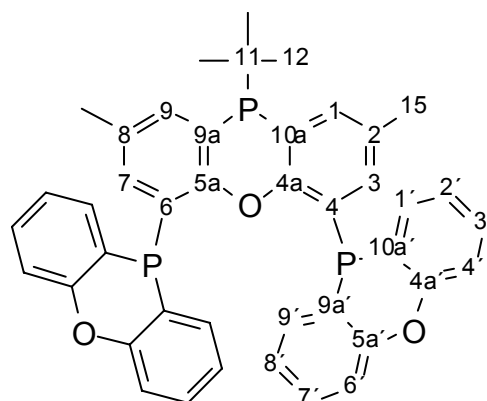
#### 5.4.9 Darstellung von 4,6-Bis(phenoxaphosphanyl)-10-*t*-butylphenoxaphosphan (10a)

2.6 g (10.1 mmol) 10-*t*-Butylphenoxaphosphan (**10**) und 3.3 mL (22.3 mmol) TMEDA wurden in 20 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 9.0 mL (22.3 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 5.2 g (22.3 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) in 15 mL Toluol tropfenweise zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 30 mL Dichlormethan und 15 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit je zweimal 20 mL Ethanol gewaschen und aus Toluol/Ethanol umkristallisiert. Die vereinigten Ethanol-Waschphasen wurden auf ein Volumen von 10 mL eingengt und der erhaltene Rückstand ebenfalls aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.2 g (33 %) farbloser Feststoff

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.21$  (m, 2H; CH), 7.94 (m, 2H; CH), 7.5 - 6.9 (m, 20H; CH), 0.69 (d, 9H,  $^3J_{PH} = 12.6$  Hz;  $C^{12}H_3$ ) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 157.4$  (m;  $C^{4a,5a}$ ), 155.6 (s;  $C^{4a'}$ ), 155.5 (s;  $C^{5a'}$ ), 137.2 (d,  $^2J_{PC} = 36.6$  Hz;  $C^{1,9}$ ), 135.3 (s;  $C^{3,7}$ ), 135.2 (t,  $N = 40.6$  Hz;  $C^{1'}$ ), 135.1 (t,  $N = 41.8$  Hz;  $C^{9'}$ ), 130.9 (s;  $C^{3'}$ ), 130.6 (s;  $C^{7'}$ ), 128.9 (dd,  $N = 32.6$  Hz; CP), 123.7 (t,  $N = 10.2$  Hz;  $C^{2'}$ ), 123.6 (d,  $^3J_{PC} = 12.2$  Hz;  $C^{2,8}$ ), 123.4 (t,  $N = 10.2$  Hz;  $C^{8'}$ ), 118.6 (t,  $N = 7.2$  Hz; CP), 117.8 (s;  $C^{4'}$ ), 117.7 (s;  $C^{6'}$ ), 117.1 (d,  $^1J_{PC} = 10.2$  Hz; CP), 33.2 (d,  $^1J_{PC} = 17.3$  Hz;  $C^{11}$ ), 26.1 (d,  $^2J_{PC} = 13.2$  Hz;  $C^{15}$ ) –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -28.5$  (t, 1P,  $^4J_{PP} = 2.1$  Hz), -69.1 (d, 2P,  $^4J_{PP} = 2.1$  Hz) –  $C_{40}H_{31}O_3P_3$  (652.60): ber.: C

73.62, H 4.79; gef.: C 73.36, H 4.71 – MS  $m/z$  (%): 652 (6) ( $M^+$ ), 595 (15) ( $M^+ - C(CH_3)_3$ ), 454 (22) ( $M^+ - C_{12}H_8OP$ ), 397 (78) ( $M^+ - C(CH_3)_3 - C_{12}H_8OP$ ), 199 (100) ( $C_{12}H_8OP^+$ ), 57 (17) ( $C(CH_3)_3^+$ ).



10a

#### 5.4.10 Darstellung von 4,6-Bis(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-*t*-butylphenoxaphosphan (10b)

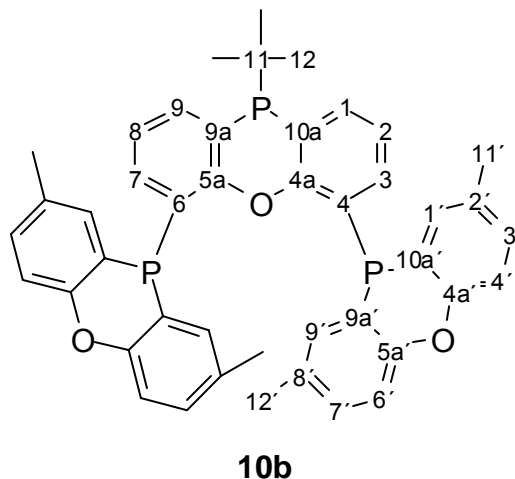
1.3 g (5.1 mmol) 10-*t*-Butylphenoxaphosphan (**10**) und 1.7 mL (11.0 mmol) TMEDA wurden in 20 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C 1.1 mL (11.0 mmol) *n*-Butyllithium (10 M in Hexanfraktion) zugetropft und 18 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -60 °C gekühlt, eine Lösung von 3.0 g 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) in 10 mL THF tropfenweise zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit 30 mL Dichlormethan versetzt und zweimal mit je 15 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (28 %) farbloser Feststoff

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.00 (m, 2H; CH), 7.86 (m, 2H; CH), 7.4 - 6.9 (m, 16H; CH), 2.33 (s, 12H;  $C^{11',12'}$ H<sub>3</sub>), 0.73 (d, 9H,  $^3J_{PH} = 12.6$  Hz;  $C^{12}$ H<sub>3</sub>) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 157.4 (m;  $C^{4a,5a}$ ), 153.7 (s;  $C^{4a'}$ ), 153.6 (s;  $C^{5a'}$ ), 137.0 (d,  $^2J_{PC} = 36.6$  Hz;  $C^{1,9}$ ), 135.4 (s;  $C^{3,7}$ ), 135.3 (t,  $N = 41.8$  Hz;  $C^{1'}$ ), 135.2 (t,  $N = 40.6$  Hz;  $C^{9'}$ ), 132.7 (t,  $N = 10.2$  Hz;  $C^{2'}$ ), 132.4 (t,  $N = 10.2$  Hz;  $C^{8'}$ ), 131.7 (s;  $C^{3'}$ ), 131.3 (s;  $C^{7'}$ ), 129.5 (dd,  $N = 33.6$  Hz; CP), 123.6 (d,  $J_{PC} = 12.2$  Hz;  $C^{2,8}$ ), 118.0 (t,  $N = 7.2$  Hz; CP), 117.5 (s;  $C^{4'}$ ), 117.4 (s;  $C^{6'}$ ), 117.3 (t,  $N = 6.2$  Hz; CP), 117.0 (d,  $^1J_{PC} = 9.2$  Hz; CP), 33.2 (d,  $^1J_{PC} = 17.3$  Hz;  $C^{11}$ ), 26.0 (d,  $^2J_{PC} = 13.2$  Hz;  $C^{12}$ ), 20.6 (s;  $C^{11',12'}$ ) –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -28.8 (t, 1P,  $^4J_{PP} =$



2.1 Hz), -69.3 (d, 2P,  $^4J_{PP} = 2.1$  Hz) –  $C_{44}H_{39}O_3P_3$  (652.60): ber.: C 74.57, H 5.55; gef.: C 74.50, H 5.68 – MS m/z (%): 708 (24) ( $M^+$ ), 651 (66) ( $M^+ - C(CH_3)_3$ ), 482 (30) ( $M^+ - C_{14}H_{12}OP$ ), 425 (87) ( $M^+ - C(CH_3)_3 - C_{14}H_{12}OP$ ), 227 (89) ( $C_{14}H_{12}OP^+$ ), 91 (100), 57 (17) ( $C(CH_3)_3^+$ ).

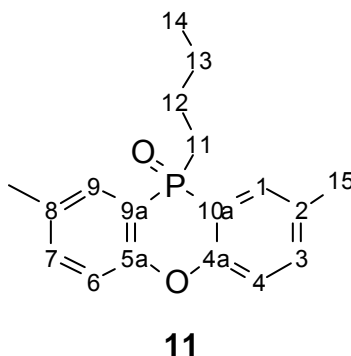


#### 5.4.11 Darstellung von 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphanoxid (11)

7.1 g (25.0 mmol) 10-Butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9**) wurden in 100 mL Dichlormethan gelöst, mit 100 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (3 %) versetzt und 18 h bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 7.4 g (> 95 %) farbloser Feststoff

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.94$  (dd, 2H,  $^3J_{PH} = 12.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.7$  Hz;  $C^{1,9}H$ ), 7.03 (dd, 2H,  $^3J_{HH} = 8.5$ ,  $^5J_{PH} = 5.6$  Hz;  $C^{3,7}H$ ), 6.91 (dd, 2H,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz,  $^4J_{PH} = 1.7$  Hz;  $C^{4,6}H$ ), 2.00 (s, 6H;  $C^{15}H_3$ ), 1.89 (m, 2H;  $C^{11}H_2$ ), 1.30 (m, 2H;  $C^{12}H_2$ ), 0.96 (sex, 2H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz;  $C^{13}H_2$ ), 0.54 (t, 3H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz;  $C^{14}H_3$ ) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 153.9$  (d,  $^2J_{PC} = 3.1$  Hz;  $C^{4a,5a}$ ), 134.2 (d,  $^4J_{PC} = 2.0$  Hz;  $C^{3,7}$ ), 133.6 (d,  $^3J_{PC} = 10.2$  Hz;  $C^{2,8}$ ), 130.9 (d,  $^2J_{PC} = 4.1$  Hz;  $C^{1,9}$ ), 117.9 (d,  $^3J_{PC} = 6.1$  Hz;  $C^{4,6}$ ), 116.6 (d,  $^1J_{PC} = 78.3$  Hz;  $C^{1a,9a}$ ), 35.1 (d,  $^1J_{PC} = 78.3$  Hz;  $C^{11}$ ), 24.3 (d,  $J_{PC} = 4.1$  Hz;  $CH_2$ ), 23.9 (d,  $J_{PC} = 16.3$  Hz;  $CH_2$ ), 20.4 (s;  $C^{15}$ ), 13.5 (s;  $C^{14}$ ) –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.1$  (s) –  $C_{18}H_{21}O_2P$  (300.33): ber.: C 71.99, H 7.05; gef.: C 71.75, H 7.11 – MS m/z (%): 300 (43) ( $M^+$ ), 271 (2) ( $M^+ - CH_2CH_3$ ), 243 (100) ( $M^+ - C_4H_9$ ), 227 (6) ( $M^+ - O - C_4H_9$ ), 196 (9) ( $C_{14}H_{12}O$ ), 77 (10) ( $C_6H_5^+$ ).

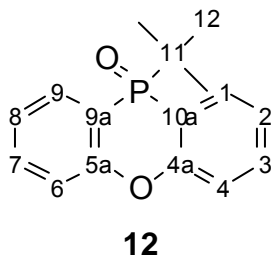


#### 5.4.12 Darstellung von 10-*t*-Butylphenoxaphosphanoxid (12)

1.9 g (7.4 mmol) 10-*t*-Butylphenoxaphosphan (**10**) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 20 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (3 %ig in Wasser) 5 h gerührt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit 20 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6 g (79 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.94 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 9.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz; CH), 7.56 (m, 2H; CH), 7.28 (m, 4H; CH), 1.01 (d, 9H,  $^3J_{\text{PH}} = 16.1$  Hz;  $\text{C}^{12}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}}$ ), 133.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 131.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ ), 123.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 117.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz;  $\text{C}^{4,6}$ ), 113.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 90.5$  Hz;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}}$ ), 34.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 79.3$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 23.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 0.8$  Hz;  $\text{C}^{12}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -4.3 (s) –  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$  (272.28): ber.: C 70.58, H 6.29; gef.: C 70.12, H 5.84 – MS  $m/z$  (%): 272 (37) ( $\text{M}^+$ ), 215 (100) ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 199 (6) ( $\text{M}^+ - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 169 (64), 141 (5), 57 (60) ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ ).



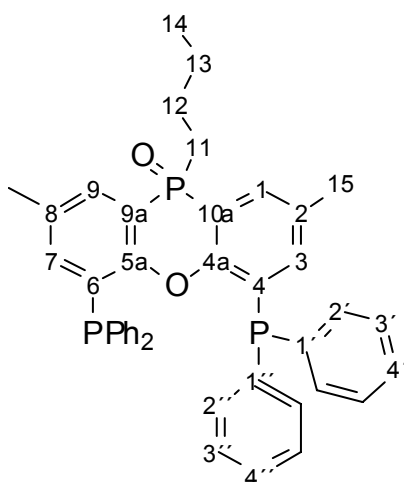
#### 5.4.13 Darstellung von 4,6-Bis(diphenylphosphinoxido)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (13)

1.3 g (2.0 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9a**) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei 100 °C über eine Glasfritte

Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach 3 d setzten sich ca. 80 % des Ausgangsprodukts um ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt). Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand am Soxhlet mit Ethanol extrahiert. Der Extrakt wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und der ausgefallene Feststoff zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.5 g (38 %) farblose Kristalle

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72$  (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 12.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.25 (m, 12H; CH), 7.19 (m, 4H; CH), 7.12 (m, 4H; CH), 6.70 (m, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 2.21 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 2.08 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.26 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.17 (m; 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0.79 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 155.0$  (m;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 139.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ ), 136.8 (dd,  $N = 13.8$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 136.6 (dd,  $N = 12.5$  Hz;  $\text{C}^{1''}$ ), 133.9 (t,  $N = 21.2$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.8 (t,  $N = 21.2$  Hz;  $\text{C}^{2''}$ ), 133.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 130.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 128.46 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.44 (s;  $\text{C}^{4''}$ ), 128.28 (t,  $N = 6.8$  Hz;  $\text{C}^{3'}$ ), 128.24 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 128.21 (t,  $N = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{3''}$ ), 114.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 94.4$  Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 34.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 78.8$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 24.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 23.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.8$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 20.6 (s;  $\text{C}^{15}$ ), 13.5 (d;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.0$  (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 5.1$  Hz),  $-15.4$  (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 5.1$  Hz) –  $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{P}_3$  (668.69): ber.: C 75.44, H 5.88; gef.: C 75.22, H 5.98 – MS  $m/z$  (%): 668 (100) ( $\text{M}^+$ ), 652 (42) ( $\text{M}^+-\text{O}$ ), 611 (6) ( $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 591 (34) ( $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 483 (4) ( $\text{M}^+-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 298 (4) ( $\text{M}^+-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 227 (57) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ), 185 (7) ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ ), 152 (9) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ ), 108 (8) ( $\text{PC}_6\text{H}_5^+$ ), 77 (2) ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).



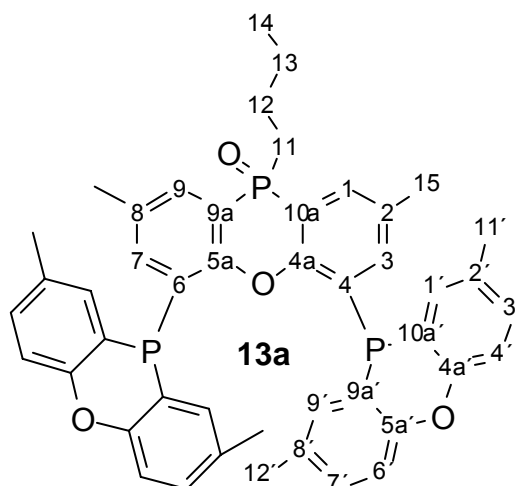
13

#### 5.4.14 Darstellung von 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanoxidyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (13a)

3.1 g (14.7 mmol) 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9c**) wurden in 100 mL Toluol gelöst und bei 60 °C über eine Glasfritte Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach zwei Wochen setzten sich ca. 70 % des Ausgangsprodukts um ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt). Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Rohprodukt über Kieselgel G60 mit Dichlormethan/Methanol (97:3) chromatographiert ( $R_F = 0.18$ ).

Ausbeute: 1.5 g (47 %) farblose Kristalle

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.97$  (m, 2H; CH), 7.79 (m, 2H; CH), 7.62 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 12.7$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.20 (m, 4H; CH), 7.12 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz; CH), 6.91 (m, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 2.33 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}\text{H}_3$ ), 2.21 (s, 6H;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 1.96 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 1.13 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.06 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0.69 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.7$  (m;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 153.9 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 153.8 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 138.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz;  $\text{C}^{3,7}$ ), 135.2 (t,  $N = 42.4$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.1 (t,  $N = 42.4$  Hz;  $\text{C}^{9'}$ ), 134.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 132.9 (t,  $N = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 132.6 (t,  $N = 11.0$  Hz;  $\text{C}^{8'}$ ), 131.9 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 131.7 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 131.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz;  $\text{C}^{1,9}$ ), 130.1 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 117.6 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 117.4 (t,  $N = 6.2$  Hz;  $\text{C}^{9a'}$ ), 116.8 (t,  $N = 5.6$  Hz;  $\text{C}^{10a'}$ ), 114.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 93.8$  Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 33.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 78.8$  Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 23.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 23.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 20.7 (s;  $\text{CH}_3$ ), 20.58 (s;  $\text{CH}_3$ ), 20.55 (s;  $\text{CH}_3$ ), 13.2 (s;  $\text{C}^{14}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.6$  (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz), -69.8 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz) –  $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{P}_3$  (752.76): ber.: C 73.40, H 5.76; gef.: C 72.81, H 5.61 – MS  $m/z$  (%): 752 (28) ( $\text{M}^+$ ), 695 (4) ( $\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 525 (35) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}$ ), 469 (9), 376 (18) ( $\text{M}^{2+}$ ), 227 (100) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OP}^+$ ).

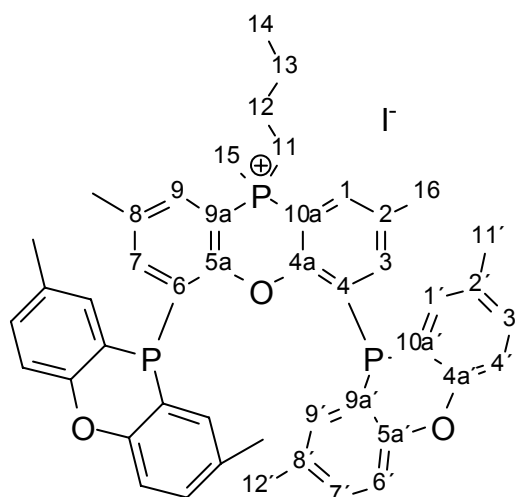


### 5.4.15 Darstellung von 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-10-methyl-2,8-dimethylphenoxaphosphonium-iodid (**14**)

0.76 g (1.0 mmol) 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9c**) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst, bei -20 °C 0.15 g (1.0 mmol) Methyljodid zugegeben und 1 d bei RT gerührt. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.89 g (> 95 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMF- $d_6$ ):  $\delta$  = 8.39 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz; C $^{1,9}\text{H}$ ), 8.13 (m, 4H; C $^{1',9'}\text{H}$ ), 7.54 (m, 4H; CH), 7.42 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz; CH), 7.28 (s, 2H; C $^{3,7}\text{H}$ ), 3.12 (m, 2H; C $^{11}\text{H}_2$ ), 3.00 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz; C $^{15}\text{H}_3$ ), 2.50 (s, 12H; C $^{11',12'}\text{H}_3$ ), 2.40 (s, 6H; C $^{16}\text{H}_3$ ), 1.25 (m, 4H; C $^{12,13}\text{H}_2$ ), 0.78 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz; C $^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMF- $d_6$ ):  $\delta$  = 155.7 (t, N = 21.4 Hz; C $^{4a,5a}$ ), 154.50 (s; C $^{4a'}$ ), 154.47 (s; C $^{5a'}$ ), 141.7 (s; CH), 136.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.2$  Hz; C $^{2,8}$ ), 135.7 (t, N = 41.8 Hz; C $^{1'}$ ), 135.4 (t, N = 41.8 Hz; C $^{9'}$ ), 134.3 (t, N = 11.2 Hz; C $^{2'}$ ), 134.2 (t, N = 11.2 Hz; C $^{8'}$ ), 133.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz; CH), 133.5 (s; C $^{3'}$ ), 133.4 (s; C $^{7'}$ ), 131.8 (m; C $^{4,6}$ ), 118.61 (s; C $^{4'}$ ), 118.57 (s; C $^{6'}$ ), 116.9 (t, N = 5.0 Hz; C $^{9a'}$ ), 116.6 (t, N = 5.0 Hz; C $^{10a'}$ ), 100.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 85.4$  Hz; C $^{9a,10a}$ ), 27.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 50.9$  Hz; C $^{11}$ ), 24.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.1$  Hz; C $^{12}$ ), 23.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 16.3$  Hz; C $^{13}$ ), 20.5 (s; CH $_3$ ), 20.4 (s; CH $_3$ ), 20.3 (s; CH $_3$ ), 13.3 (s; C $^{14}$ ), 10.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 53.9$  Hz; C $^{15}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMF- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.2 (t, 1P,  $^4J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz), -70.0 (d, 2P,  $^4J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz) – C $_{47}\text{H}_{46}\text{I}\text{O}_3\text{P}_3$  (878.70): ber.: C 64.24, H 5.28; gef.: C 63.83, H 5.52.



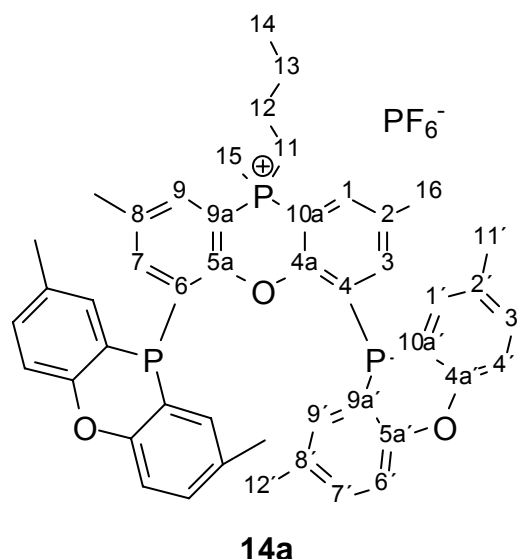
**14**

#### 5.4.16 Darstellung von 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-10-methyl-2,8-dimethylphenoxaphosphonium-hexafluorophosphat (14a)

1.5 g (2.0 mmol) 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9c**) wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst, bei -20 °C eine Lösung von 0.26 g (2.0 mmol) Dimethylsulfat in 10 mL Dichlormethan zugegeben und 5 d bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL Dichlormethan, 10 mL Methanol und einer Lösung von 3.0 g (18.4 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 20 mL Wasser versetzt und 1 d gerührt. Die Phasen wurden separiert, die organische Phase nochmals mit 10 mL Methanol und einer Lösung von 3.0 g (18.4 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 20 mL Wasser versetzt und 1 d gerührt. Nach Phasenseparation wurde die organische Phase mit 20 mL Wasser gewaschen und über Ammoniumhexafluorophosphat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (55 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.97 (m, 4H;  $\text{C}^{1',9'}\text{H}$ ), 7.50 (dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  = 13.7 Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.28 (m, 4H; CH), 7.19 (dd, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $\text{J}_{\text{PH}}$  = 4.1 Hz; CH), 7.08 (s, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 2.49 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 2.37 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  = 12.2 Hz;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 2.36 (s, 12H;  $\text{C}^{11'12'}\text{H}_3$ ), 2.26 (s, 6H;  $\text{C}^{16}\text{H}_3$ ), 1.16 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.00 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0.66 (t, 3H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 155.2 (t, N = 21.4 Hz;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 154.62 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 154.58 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 142.6 (s; CH), 137.1 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  = 11.7 Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 135.6 (t, N = 44.2 Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.4 (t, N = 43.8 Hz;  $\text{C}^{9'}$ ), 133.9 (t, N = 11.6 Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.8 (t, N = 10.8 Hz;  $\text{C}^{8'}$ ), 132.9 (d,  $\text{J}_{\text{PC}}$  = 6.6 Hz; CH), 132.4 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 131.3 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 131.2 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 118.3 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 118.2 (s;  $\text{C}^{6'}$ ), 116.4 (t, N = 5.0 Hz;  $\text{C}^{9a'}$ ), 116.1 (t, N = 5.0 Hz;  $\text{C}^{10a'}$ ), 98.2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  = 85.4 Hz;  $\text{C}^{9a,10a}$ ), 27.3 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  = 52.4 Hz;  $\text{C}^{11}$ ), 23.8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  = 4.6 Hz;  $\text{C}^{12}$ ), 23.1 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  = 16.8 Hz;  $\text{C}^{13}$ ), 20.7 (s;  $\text{CH}_3$ ), 13.2 (s;  $\text{C}^{14}$ ), 11.2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  = 55.9 Hz;  $\text{C}^{15}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.2 (t, 1P,  $^4\text{J}_{\text{PP}}$  = 4.4 Hz), -70.1 (d, 2P,  $^4\text{J}_{\text{PP}}$  = 4.6 Hz), -143.0 (sep, 1P,  $^1\text{J}_{\text{PF}}$  = 712 Hz) –  $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4$  (896.76): ber.: C 62.95, H 5.17; gef.: C 63.43, H 5.52.



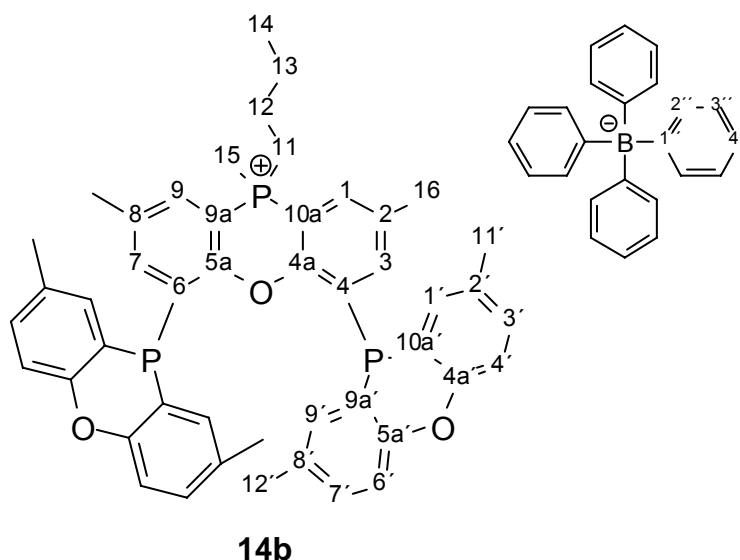
#### 5.4.17 Darstellung von 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-10-methyl-2,8-dimethylphenoxaphosphonium-tetraphenylborat (14b)

0.70 g (0.95 mmol) 4,6-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)-10-butyl-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**9c**) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst, bei -20 °C eine Lösung von 0.12 g (0.95 mmol) Dimethylsulfat in 10 mL Dichlormethan zugegeben und 5 d bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Lösung von 5.3 g (50 mmol) Ammoniumtetrafluoroborat in 20 mL Wasser und 2 mL Isopropanol versetzt und 3 h gerührt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 mL Wasser gewaschen, über Ammoniumtetraphenylborat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 0.62 g (78 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.89 (dd, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 14.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz;  $\text{C}^{1,9}\text{H}$ ), 7.82 (m, 4H;  $\text{C}^{1',9'}\text{H}$ ), 7.31 (m, 4H; CH), 7.21 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz; CH), 7.15 (m, 8H;  $\text{C}^{2''}\text{H}$ ), 6.92 (s, 2H;  $\text{C}^{3,7}\text{H}$ ), 6.88 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{3''}\text{H}$ ), 6.74 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{4''}\text{H}$ ), 2.62 (m, 2H;  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ), 2.56 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz;  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ), 2.26 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}\text{H}_3$ ), 2.17 (s, 6H;  $\text{C}^{16}\text{H}_3$ ), 0.99 (sex, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{13}\text{H}_2$ ), 0.85 (m, 2H;  $\text{C}^{12}\text{H}_2$ ), 0.54 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 163.3 (qu,  $^1J_{\text{BC}}^{11} = 49.5$  Hz;  $\text{C}^{1''}$ ), 154.3 (m;  $\text{C}^{4a,5a}$ ), 153.4 (s;  $\text{C}^{4a'}$ ), 153.3 (s;  $\text{C}^{5a'}$ ), 140.4 (s; CH), 135.5 (qu,  $^2J_{\text{BC}}^{11} = 1.4$  Hz;  $\text{C}^{2''}$ ), 135.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz;  $\text{C}^{2,8}$ ), 134.6 (t, N = 42.8 Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 134.3 (t, N = 41.8 Hz;  $\text{C}^{9'}$ ), 133.3 (t, N = 10.6 Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.2 (t, N = 9.6 Hz;  $\text{C}^{8'}$ ), 132.8 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 132.6 (s;  $\text{C}^{7'}$ ), 132.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz; CH), 130.4 (m;  $\text{C}^{4,6}$ ), 125.2 (qu,  $^3J_{\text{BC}}^{11} = 2.7$  Hz;  $\text{C}^{3''}$ ), 121.4 (s;  $\text{C}^{4''}$ ),

117.85 (s; C<sup>4'</sup>), 117.77 (s; C<sup>6'</sup>), 115.8 (t, N = 5.0 Hz; C<sup>9a'</sup>), 115.4 (t, N = 4.6 Hz; C<sup>10a'</sup>), 99.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 84.9 Hz; C<sup>9a,10a</sup>), 26.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 51.4 Hz; C<sup>11</sup>), 22.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.6 Hz; C<sup>12</sup>), 22.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 15.8 Hz; C<sup>13</sup>), 20.2 (s; CH<sub>3</sub>), 20.11 (s; CH<sub>3</sub>), 20.08 (s; CH<sub>3</sub>), 12.8 (s; C<sup>14</sup>), 9.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 53.4 Hz; C<sup>15</sup>) – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.0 (t, 1P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 4.4 Hz), -70.4 (d, 2P, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 4.4 Hz) – C<sub>71</sub>H<sub>66</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (1071.03): ber.: C 79.62, H 6.21; gef.: C 79.04, H 6.36.



## 5.5 Darstellung der Liganden mit Benzo[*c*]phenanthren-Rückgrat

### 5.5.1 Darstellung von Di-*p*-fluorbenzylidenaceton (L34)

Zu einer Lösung von 52.8 g (800 mmol) Kaliumhydroxid (85 %ig) und 58.9 mL (800 mmol) Aceton in 1.6 L Wasser und 2 L Ethanol wurden 168.2 mL (1600 mmol) *p*-Fluorbenzaldehyd getropft und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit 3 L Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

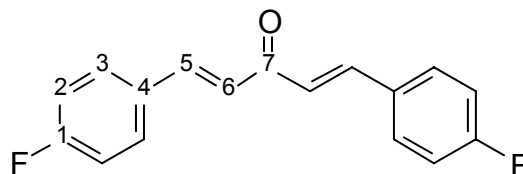
Ausbeute: 201.5 g (93 %) gelber Feststoff.

Eine analytisch reine Probe wurde durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethylacetat erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.9 Hz; C<sup>5</sup>H), 7.59 (ddd, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.8 Hz; C<sup>3</sup>H), 7.09 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.6 Hz; C<sup>2</sup>H), 6.98 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.9 Hz, <sup>6</sup>J<sub>HF</sub> = 0.6 Hz, C<sup>6</sup>H) – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 188.3 (s; C<sup>7</sup>), 163.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251.3 Hz; C<sup>1</sup>), 141.9 (s, C<sup>5</sup>), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.1 Hz; C<sup>4</sup>), 130.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.2 Hz; C<sup>3</sup>), 125.0 (d, <sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 2.0 Hz;



$C^6$ ), 116.0 (d,  $^2J_{CF} = 21.4$  Hz;  $C^2$ ) –  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -109.5$  (m) –  $C_{17}H_{12}F_2O$  (270.27): ber.: C 75.55, H 4.48; gef.: C 75.13, H 4.41 – MS m/z (%): 270 (100) ( $M^+$ ), 251 (4) ( $M^+-F$ ), 175 (2) ( $C_{11}H_8FO^+$ ), 149 (44) ( $C_9H_8FO^+$ ), 121 (41) ( $C_8H_6F^+$ ), 101 (51), 95 (11) ( $C_6H_4F^+$ ).



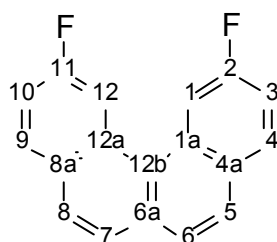
L34

### 5.5.2 Darstellung von 2,11-Difluorbenzo[c]phenanthren (16)

32.0 g (118 mmol) 1,11-Difluor-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren (**19**) und 80.6 g (355 mmol) DDQ wurden in 300 mL Benzol 30 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wurde das ausgefallene Hydrochinon abfiltriert und mit zweimal 50 mL Benzol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde bei 160 °C und 0.01 mbar sublimiert und das Sublimat aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.0 g (49 %) farblose Kristalle.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.74$  (dd, 2H,  $^3J_{HF} = 12.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.0$  Hz;  $C^{1,12}H$ ), 8.00 (dd, 2H,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HF} = 6.4$  Hz;  $C^{4,9}H$ ), 7.89 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz; CH), 7.77 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz; CH), 7.42 (dt, 2H,  $^3J_{HH} = 8.6$  Hz,  $^3J_{HF} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.0$  Hz;  $C^{3,10}H$ ) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 161.6$  (d,  $^1J_{CF} = 161.6$  Hz;  $C^{2,11}$ ), 132.1 (s;  $C^{quartär}$ ), 131.3 (d,  $^3J_{CF} = 8.1$  Hz;  $C^{1a,12a}$ ), 130.8 (d,  $^3J_{CF} = 9.2$  Hz;  $C^{4,9}$ ), 130.2 (s;  $C^{quartär}$ ), 127.7 (s;  $C^{6,7}$ ), 126.1 (d,  $^5J_{CF} = 3.1$  Hz;  $C^{5,8}$ ), 126.0 (d,  $J_{CF} = 4.1$  Hz;  $C^{quartär}$ ), 115.3 (d,  $^2J_{CF} = 23.4$  Hz;  $C^{3,10}$ ), 111.8 (d,  $^2J_{CF} = 24.4$  Hz;  $C^{1,12}$ ) –  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -113.6$  (ddd,  $^3J_{HF} = 12.2$  Hz,  $^3J_{HF} = 8.6$  Hz,  $^4J_{HF} = 6.4$  Hz) –  $C_{18}H_{10}F_2$  (264.27): ber.: C 81.81, H 3.81; gef.: C 81.53, H 3.83 – MS m/z (%): 264 (100) ( $M^+$ ), 244 (32) ( $M^+-HF$ ), 131 (33), 119 (20).



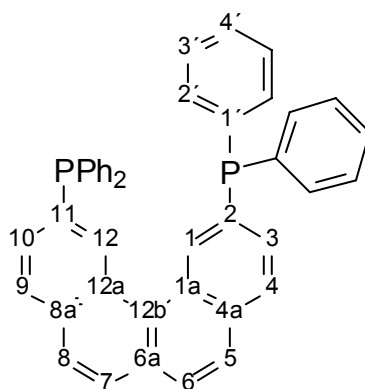
16

### 5.5.3 Darstellung von 2,11-Bis-(diphenylphosphino)benzo[c]phenanthren (16a)

Zu einer Lösung von 0.62 g (2.3 mmol) 1,11-Difluorbenzo[c]phenanthren (**16**) wurden 10.5 mL (5.3 mmol) Kaliumdiphenylphosphid-Lsg. (0.5 M in THF) getropft und 5 h bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung zum Quenchen des überschüssigen Phosphids mit 1 mL Wasser versetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und das Kaliumfluorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Rohprodukt aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.1 g (79 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.20 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.3$  Hz;  $\text{C}^{1,12}\text{H}$ ), 7.96 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz;  $\text{C}^{4,9}\text{H}$ ), 7.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz; CH), 7.84 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz; CH), 7.53 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.5$  Hz;  $\text{C}^{3,10}\text{H}$ ), 7.43 (m, 8H; CH), 7.38-7.32 (m, 12H; CH) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 137.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 135.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz;  $\text{C}^{2,11}$ ), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 31.8$  Hz;  $\text{C}^{1,12}$ ), 133.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.3$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.6 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 131.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 130.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12.0$  Hz;  $\text{C}^{3,10}$ ), 130.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz;  $\text{C}^{1a,12a}$ ), 128.59 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.58 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz;  $\text{C}^{3'}$ ), 128.54 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz;  $\text{C}^{4,9}$ ), 127.5 (s; CH), 127.31 (s; CH), 127.30 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.7 (s) –  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{P}_2$  (596.64): ber.: C 84.55, H 5.07; gef.: C 84.28, H 5.26 – MS m/z (%): 596 (100) ( $\text{M}^+$ ), 519 (8) ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 411 (10) ( $\text{M}^+ - \text{PPh}_2$ ), 331 (21), 298 (35), 259 (27), 226 (10) ( $\text{M}^+ - (\text{PPh}_2)_2$ ), 185 (9) ( $\text{PPh}_2^+$ ), 109 (7).

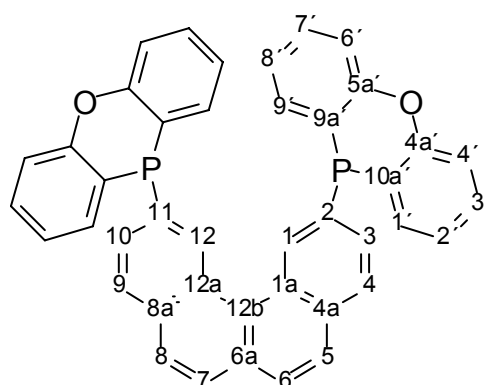
**16a**

#### 5.5.4 Darstellung von 2,11-Bis-(phenoxaphosphanyl)benzo[c]phenanthren (16b)

2.2 g (9.5 mmol) 10-Chlorphenoxaphosphan (**L29**) wurden mit 0.4 g (57.6 mmol) Lithium in 15 mL THF 1.5 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wurde die tiefrote Lösung des Phosphids von überschüssigem Lithium dekantiert, bei 60 °C zu einer Lösung von 0.84 g (3.25 mmol) 1,11-Difluorbenzo[c]phenanthren (**16**) in 5 mL THF getropft und 1.5 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.1 g (55 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9.45 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  = 12.2 Hz;  $\text{C}^{1,12\text{H}}$ ), 7.83 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz; CH), 7.74 (m, 8H; CH), 7.43 (m, 4H; CH), 7.35 (dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $\text{J}_{\text{PH}}$  = 4.6 Hz; CH), 7.30 (d, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz; CH), 7.22 (t, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  = 7.4 Hz; CH) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = 155.3 (s;  $\text{C}^{4\text{a},5\text{a}'}$ ), 138.8 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  = 22.4 Hz;  $\text{C}^{2,11}$ ), 135.3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  = 33.6 Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ ), 134.0 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 133.2 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  = 42.7 Hz;  $\text{C}^{1,12}$ ), 131.9 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 131.4 (s;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 130.1 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  = 13.3 Hz;  $\text{C}^{1\text{a},12\text{a}}$ ), 129.5 (d,  $\text{J}_{\text{PC}}$  = 2.0 Hz; CH), 128.9 (d,  $\text{J}_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz; CH), 128.0 (s; CH), 127.6 (s; CH), 127.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 124.4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  = 10.2 Hz;  $\text{C}^{2',8'}$ ), 119.0 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  = 4.1 Hz;  $\text{C}^{9\text{a},10\text{a}'}$ ), 118.2 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -50.6 (s) –  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2$  (624.61): ber.: C 80.76, H 4.20; gef.: C 80.73, H 4.33 – MS m/z (%): 624 (100) ( $\text{M}^+$ ), 312 (27) ( $\text{M}^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{OP}$ ), 199 (60) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}^+$ ).

**16b**

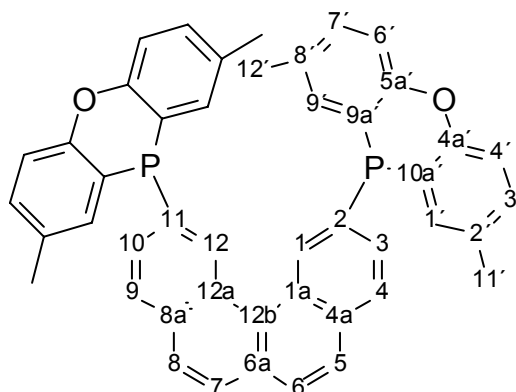
### 5.5.5 Darstellung von 2,11-Bis-(2',8'-dimethylphenoxaphosphanyl)benzo[c]phenanthren (16c)

2.1 g (8.0 mmol) 10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphan (**L29a**) wurden mit 0.4 g (57.6 mmol) Lithium in 15 mL THF 1.5 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wurde die tiefrote Lösung des Phosphids von überschüssigem Lithium dekantiert, bei 60 °C zu einer Lösung von 0.70 g (2.7 mmol) 1,11-Difluorbenzo[c]phenanthren (**16**) in 5 mL THF getropft und 1.5 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL Wasser und 100 mL Dichlormethan versetzt, die Phasen separiert, die organische Phase mit 20 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.2 g (67 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.57 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 12.7$  Hz;  $\text{C}^{11,12}\text{H}$ ), 7.84 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}^{4,9}\text{H}$ ), 7.79 (s, 4H;  $\text{C}^{5,8}\text{H}$ ,  $\text{C}^{6,7}\text{H}$ ), 7.45 (d, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.6$  Hz;  $\text{C}^{1',9'}\text{H}$ ), 7.42 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 4.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz;  $\text{C}^{3,10}\text{H}$ ), 7.18 (s, 8H;  $\text{C}^{3',7'}\text{H}$ ,  $\text{C}^{4',6'}\text{H}$ ), 2.33 (s, 12H;  $\text{C}^{11',12'}\text{H}_3$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.0 (s;  $\text{C}^{4a',5a'}$ ), 138.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 22.4$  Hz;  $\text{C}^{2,11}$ ), 134.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 33.6$  Hz;  $\text{C}^{1',9'}$ ), 133.7 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 133.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 44.8$  Hz;  $\text{C}^{1,12}$ ), 133.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{2',8'}$ ), 131.7 (s;  $\text{C}^{3',7'}$ ), 131.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 129.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.2$  Hz;  $\text{C}^{1a,12a}$ ), 129.22 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz; CH), 129.17 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz; CH), 127.6 (s; CH), 127.4 (s;  $\text{C}^{\text{quartär}}$ ), 127.3 (s; CH), 118.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz;  $\text{C}^{9a',10a'}$ ), 117.6 (s;  $\text{C}^{4',6'}$ ), 20.6 (s;  $\text{C}^{11',12'}$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -49.0 (s) –  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2$  (680.72): ber.: C 84.55, H 5.07; gef.: C 84.28, H 5.26 – MS  $m/z$  (%): 680 (9) ( $\text{M}^+$ ), 453 (7) ( $\text{M}^+$ -

$C_{14}H_{12}OP$ ), 340 (10) ( $M^+-C_{24}H_{17}OP$ ), 227 (100) ( $C_{14}H_{12}OP^+$ ), 226 (20) ( $M^+-(C_{14}H_{12}OP)_2$ ).



**16c**

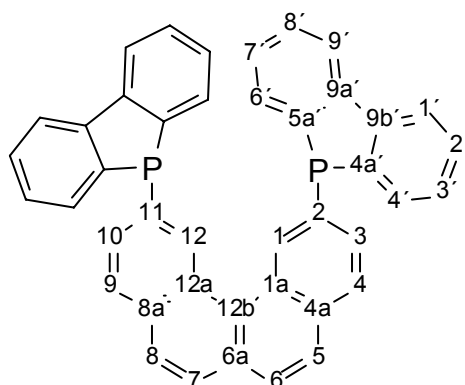
### 5.5.6 Darstellung von 2,11-Bis-(dibenzophospholyl)benzo[c]phenanthren (16d)

2.0 g (9.1 mmol) 5-Chlordibenzophosphol wurden mit 0.4 g (57.6 mmol) Lithium in 15 mL THF 1.5 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde die tiefrote Lösung des Phosphids von überschüssigem Lithium dekantiert, zu einer Lösung von 0.80 g (3.0 mmol) 1,11-Difluorbenzo[c]phenanthren (**16**) in 5 mL THF gegeben und 72 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 2 mL Ethanol versetzt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 30 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 15 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus 10 mL Methanol und 10 mL Hexan gewaschen und aus Toluol/Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (56 %) farblose Kristalle

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.63 (d, 2H,  $^3J_{PH}$  = 12.0 Hz;  $C^{1,12}H$ ), 8.05 (d, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz;  $C^{1',9'}H$ ), 7.98 (dd, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $^3J_{PH}$  = 5.1 Hz;  $C^{4',6'}H$ ), 7.7884 (d, 2H,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz;  $C^{4,9}H$ ), 7.7879 (s, 4H;  $C^{5,8}H$ ,  $C^{6,7}H$ ), 7.54 (dt, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{PH}$  = 1.1 Hz;  $C^{2',8'}H$ ), 7.43 (ddt, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{PH}$  = 2.9 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.1 Hz;  $C^{3',7'}H$ ), 7.16 (ddd, 2H,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{PH}$  = 5.3 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.2 Hz;  $C^{3,10}H$ ) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 143.8 (d,  $^2J_{PC}$  = 3.1 Hz;  $C^{9a',9b'}$ ), 142.6 (d,  $^1J_{PC}$  = 3.1 Hz;  $C^{4a',5a'}$ ), 134.44 (d,  $^2J_{PC}$  = 37.6 Hz;  $C^{1,12}$ ), 134.41 (d,  $^1J_{PC}$  = 19.3 Hz;  $C^{2,11}$ ), 133.9 (s;  $C^{quartär}$ ), 131.4 (s;  $C^{quartär}$ ), 130.8 (d,  $^2J_{PC}$  = 22.4 Hz;  $C^{4',6'}$ ), 130.1 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.2 Hz;  $C^{1a,12a}$ ), 128.9 (d,  $^3J_{PC}$  = 4.1 Hz;  $C^{4,9}$ ), 128.8 (s;  $C^{2',8'}$ ), 128.0 (d,  $^2J_{PC}$  = 7.1 Hz;  $C^{3,10}$ ), 127.8 (d,  $^3J_{PC}$  = 7.1 Hz;  $C^{3',7'}$ ), 127.6 (s; CH), 127.3 (s; CH),

127.0 (s; C<sup>quartär</sup>), 121.5 (s; C<sup>1,9'</sup>) – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.6 (s) – C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>P<sub>2</sub> (592.61): ber.: C 85.12, H 4.42; gef.: C 84.49, H 4.53 – MS m/z (%): 592 (44) (M<sup>+</sup>), 428 (29), 409 (13) (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>P), 183 (35).



**16d**

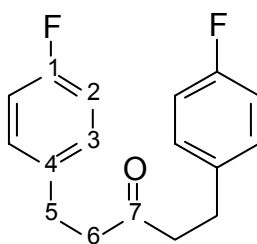
### 5.5.7 Darstellung von 1,5-Di-(*p*-fluorphenyl)pentan-3-on (17)

150.0 g (555 mmol) Di-*p*-fluorbenzylidenaceton (**L34**) wurden in einer Lösung von 20 mL Eisessig in 1 L Ethylacetat suspendiert, 14 g Pd/C (5 %) zugegeben und im 2.8 L-Autoklaven bei 4 bar H<sub>2</sub>-Druck gerührt. Nach beendeter Wasserrstoffaufnahme (ca. 30 min) wurde noch 2 h unter H<sub>2</sub>-Druck gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das strohfarbene Filtrat mit 200 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 200 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand (144 g), bestehend aus ca. 24 % Alkohol und ca. 76 % Keton (bestimmt durch Integration des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums) getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde in 400 mL Diethylether gelöst, bei 0 °C eine Lösung von 12.8 g (42.8 mmol) Natriumdichromat-Dihydrat und 10 mL konz. Schwefelsäure in 60 mL Wasser langsam zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Die Phasen wurden separiert, die wässrige Phase mit 100 mL Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit je 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 100 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 131.9 (87 %) farbloser Feststoff.

IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 1712 (br) – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.11 (dd, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.6 Hz; C<sup>3</sup>H), 6.95 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.6 Hz; C<sup>2</sup>H), 2.87 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz; C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 2.69 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz; C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>) – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 208.5 (s; C<sup>7</sup>), 161.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 244.1 Hz; C<sup>1</sup>), 136.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.1 Hz; C<sup>4</sup>), 129.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.6 Hz; C<sup>3</sup>), 115.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21.4 Hz; C<sup>2</sup>), 44.4 (s; C<sup>6</sup>), 28.8 (s; C<sup>5</sup>) – <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -117.6 (m) – C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>O

(274.31): ber.: C 74.44, H 5.88; gef.: C 73.93, H 5.75 – MS m/z (%): 274 (71) ( $M^+$ ), 165 (3) ( $C_{10}H_{10}FO^+$ ), 151 (87) ( $C_9H_8FO^+$ ), 123 (73) ( $C_8H_8FO^+$ ), 109 (100) ( $C_7H_6F^+$ ), 95 (11) ( $C_6H_4F^+$ ).



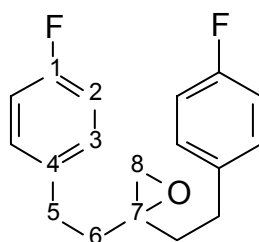
17

### 5.5.8 Darstellung von 1,1-Di-(*p*-fluorphenylethyl)epoxyethan (18)

Zu 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid wurden unter Argon 21.4 g (97.3 mmol) Trimethylsulfoxoniumiodid gegeben und bei 0 °C 50 mL DMSO zugetropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde auf RT erwärmt und 0.5 h gerührt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 20.0 g (73.9 mmol) 1,5-Di-(*p*-fluorphenyl)pentan-3-on (**17**) in 50 mL DMSO getropft und 4.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 125 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit je 50 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.7 g (94 %) farbloses Öl.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.15 (dd, 4H,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{HF}$  = 5.4 Hz;  $C^3H$ ), 6.99 (t, 4H,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{HF}$  = 8.6 Hz;  $C^2H$ ), 2.70 (t, 4H,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz;  $C^5H_2$ ), 2.62 (s, 2H;  $C^8H_2$ ), 1.95 (m, 4H;  $C^6H_2$ ) –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 161.2 (d,  $^1J_{CF}$  = 244.1 Hz;  $C^1$ ), 137.0 (d,  $^4J_{CF}$  = 3.1 Hz;  $C^4$ ), 129.5 (d,  $^3J_{CF}$  = 7.8 Hz;  $C^3$ ), 115.0 (d,  $^2J_{CF}$  = 21.4 Hz;  $C^2$ ), 58.5 (s;  $C^7$ ), 52.1 (s;  $C^8$ ), 36.1 (s;  $C^6$ ), 30.0 (s;  $C^5$ ) –  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -117.6 (tt,  $^3J_{HF}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{HF}$  = 5.4 Hz) –  $C_{18}H_{18}F_2O$  (288.33): ber.: C 74.98, H 6.29; gef.: C 74.37, H 6.37 – MS m/z (%): 288 (42) ( $M^+$ ), 257 (37) ( $C_{17}H_{16}F_2^+$ ), 165 (51) ( $C_{10}H_{10}FO^+$ ), 135 (92) ( $C_9H_8F^+$ ), 123 (48) ( $C_8H_8F^+$ ), 109 (100) ( $C_7H_6F^+$ ), 95 (4) ( $C_6H_4F^+$ ), 57 (52) ( $C_4H_9^+$ ).



18

### 5.5.9 Darstellung von 2,11-Difluor-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenantren (19)

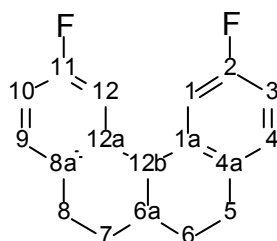
Zu einer Lösung von 34.0 g (118 mmol) 1,1-Di-(*p*-fluorphenylethyl)-oxyethan (**18**) in 250 mL Chlorbenzol wurden 37 mL (337 mmol) Titan-tetrachlorid getropft und 18 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig in 100 mL Eiswasser gegossen, die Phasen separiert und die wässrige Phase dreimal mit 70 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL ges. NaCl-Lsg. und 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 31.2 g (> 95 %) farbloser Feststoff

Analytisch reine Substanz konnte durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.12 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.9 Hz; C<sup>4,9</sup>H), 6.91 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.4 Hz; C<sup>3,10</sup>H), 6.79 (dd, 2H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.0 Hz; C<sup>1,12</sup>H), 3.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz; C<sup>12b</sup>H), 2.79 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz; C<sup>5,8</sup>H<sub>2</sub>), 2.39 (ttt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz; C<sup>6a</sup>H), 1.98 (dddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = -13.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz; C<sup>6</sup>Ha, C<sup>7</sup>Ha), 1.52 (dddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = -13.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz; C<sup>6</sup>Hb, C<sup>7</sup>Hb) – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 243.1 Hz; C<sup>2,11</sup>), 140.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6.1 Hz; C<sup>1a,12a</sup>), 132.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.0 Hz; C<sup>4a,8a</sup>), 129.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.1 Hz; C<sup>4,9</sup>), 116.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21.4 Hz; C<sup>1,12</sup>), 113.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.3 Hz; C<sup>3,10</sup>), 43.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.4 Hz; C<sup>12b</sup>), 31.9 (s; C<sup>6a</sup>), 27.2 (s; CH<sub>2</sub>), 27.1 (s; CH<sub>2</sub>) – <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -117.8 (m) – C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub> (270.32): ber.: C 79.98, H 5.97; gef.: C 79.83, H 5.21 – MS m/z (%): 270 (100) (M<sup>+</sup>), 251 (8) (M<sup>+</sup>-F), 242 (68) (M<sup>+</sup>-2F), 161 (56) (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>F<sup>+</sup>), 148 (68) (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sup>+</sup>), 135 (35) (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sup>+</sup>), 122 (16) (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sup>+</sup>), 109 (55) (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sup>+</sup>).



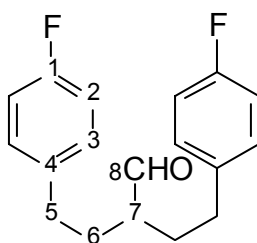
**19**

### 5.5.10 Darstellung von 2,2-Di-(*p*-fluorphenylethyl)acetaldehyd (**19a**)

5.6 g (19.4 mmol) 1.1-Di-(*p*-fluorphenylethyl)epoxyethan (**18**) wurden in 50 mL Diethylether gelöst, unter Eiskühlung 18.6 mL (147 mmol) Bortrifluorid-Diethylether-Komplex zugetropft und 5 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung mit 50 mL Wasser versetzt, die organische Phase mit je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 50 mL Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 5.2 g (93 %) farblose Flüssigkeit

IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 1718 (br) – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz; C<sup>8</sup>H), 7.13 (dd, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.6 Hz; C<sup>3</sup>H), 6.99 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.6 Hz; C<sup>2</sup>H), 2.63 (dt, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>6</sup>J<sub>HF</sub> = 9.2 Hz; C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 2.35 (m, 1H; C<sup>7</sup>H), 2.03, 1.79 (m, 4H; C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>) – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 204.0 (s; C<sup>8</sup>), 161.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 244.1 Hz; C<sup>1</sup>), 136.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.1 Hz; C<sup>4</sup>), 129.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.1 Hz; C<sup>3</sup>), 115.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21.4 Hz; C<sup>2</sup>), 50.3 (s; C<sup>7</sup>), 32.2 (s; CH<sub>2</sub>), 30.5 (s; CH<sub>2</sub>) – <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -117.5 (m) – C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>O (288.33): ber.: C 74.98, H 6.29; gef.: C 74.47, H 6.15 – MS m/z (%): 288 (11) (M<sup>+</sup>), 270 (24) (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 175 (17) (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>F<sup>+</sup>), 161 (75) (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>F<sup>+</sup>), 147 (28) (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sup>+</sup>), 123 (33) (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sup>+</sup>), 109 (100) (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sup>+</sup>), 95 (5) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sup>+</sup>), 57 (52) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

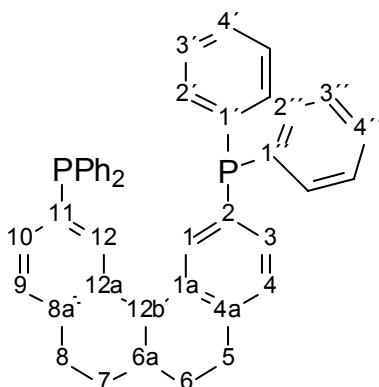
**19a**

### 5.5.11 Darstellung von 2,11-Bis(diphenylphosphino)-5,6,6a,7,8,12b-hydrobenzo[c]phenanthren (20)

Zu einer Lösung von 1.5 g (5.5 mmol) 1,11-Difluor-5,6,6a,7,8,12b-hydrobenzo[c]phenanthren (**19**) in 25 mL Dioxan wurden 10.0 mL einer Kaliumdiphenylphosphid-Lösung (0.5 M in Tetrahydrofuran) gegeben und die Mischung auf 100 °C erhitzt. Das Tetrahydrofuran wurde destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt und weitere 12 d bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch zum Quenchen überschüssigen Phosphids mit 2 mL Ethanol versetzt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 15 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das ölige Rohprodukt wurde aus Benzol/Isopropanol kristallisiert und anschließend aus Hexan/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g (27 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.30 (m, 20H; CH), 7.10 (m, 6H; CH), 3.88 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz;  $\text{C}^{12\text{b}}\text{H}$ ), 2.80 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz;  $\text{C}^{5,8}\text{H}_2$ ), 2.40 (m, 1H;  $\text{C}^{6\text{a}}\text{H}$ ), 1.96, 1.54 (m, 4H;  $\text{C}^{6,7}\text{H}_2$ ) –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz;  $\text{C}^{1\text{a},12\text{a}}$ ), 138.4 (s;  $\text{C}^{4\text{a},8\text{a}}$ ), 137.52 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{1'}$ ), 137.48 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}^{1''}$ ), 135.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 25.2$  Hz; CH), 133.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.3$  Hz;  $\text{C}^{2'}$ ), 133.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.1$  Hz;  $\text{C}^{2''}$ ), 133.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz;  $\text{C}^{2,11}$ ), 131.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.5$  Hz; CH), 128.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz;  $\text{C}^{4,9}$ ), 128.45 (s;  $\text{C}^{4'}$ ), 128.42 (s;  $\text{C}^{3'}$ ), 128.39 (s;  $\text{C}^{4''}$ ), 128.36 (s;  $\text{C}^{3''}$ ), 42.9 (s;  $\text{C}^{12\text{b}}$ ), 32.2 (s;  $\text{C}^{6\text{a}}$ ), 27.8 (s;  $\text{CH}_2$ ), 26.9 (s;  $\text{CH}_2$ ) –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -4.5 (s) –  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2$  (602.69): ber.: C 83.70, H 6.02; gef.: C 83.58, H 5.96 – MS  $m/z$  (%): 602 (100) ( $\text{M}^+$ ), 525 (3) ( $\text{M}^+$ -Ph), 418 (2) ( $\text{M}^+$ - $\text{PPh}_2$ +H), 301 (16) ( $\text{M}^{2+}$ ), 185 (12) ( $\text{PPh}_2^+$ ), 78 (3) ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ).



**20**

## 5.6 Durchführung der Katalyseversuche

### 5.6.1 Hydroformylierung von 1-Octen

Eine Katalysatorlösung bestehend aus 0.097 mmol Rh als Rh(II)-2-Ethylhexanoat und 0.487 mmol zweizähni-gem Phosphanligand in 50 mL 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat oder Toluol wurde in einen 180 mL-Autoklaven gefüllt, dreimal 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) aufgepresst und wieder entspannt. Anschließend wurde 1 h bei 80 oder 120 °C mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) bei einem Gesamtdruck von 10 bar präformiert. Nach Präformierung wurden 320 mmol 1-Octen innerhalb von 10 min zur Katalysatorlösung gepumpt, worauf ein Druckanstieg registriert wurde. Nach Absinken des Drucks auf 10 bar wurde bei konstantem Druck hydroformyliert. Während der Hydroformylierungsreaktion wurde jeweils nach 0.25 und 1 h über eine Probenschleife ca. 0.5 mL der Reaktionsmischung entnommen und gaschromatographisch analysiert. Nach 2 h wurde der Reaktorinhalt auf Raumtemperatur gekühlt und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

### 5.6.2 Hydroformylierung interner Octene

Eine Katalysatorlösung bestehend aus 0.097 mmol Rh als Rh(II)-2-Ethylhexanoat und 0.487 mmol zweizähni-gem Phosphanligand in 50 mL 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat oder Toluol wurde in einen 180 mL-Autoklaven gefüllt, dreimal 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) aufgepresst und wieder entspannt. Anschließend wurde 1 h bei 120 °C mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) bei einem Gesamtdruck von 10 bar präformiert. Nach Präformierung wurden 320 mmol Octengemisch innerhalb von 10 min zur Katalysatorlösung gepumpt, worauf ein Druckanstieg registriert wurde. Nach Absinken des Drucks auf 10 bar wurde insgesamt 3 h bei diesem Druck hydroformyliert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur gekühlt und gaschromatographisch analysiert.

### 5.6.3 Hydroformylierung von Butenen

Eine Katalysatorlösung bestehend aus 0.68 mmol Rh als Rh(II)-2-Ethylhexanoat und 3.4 mmol Ligand **4b** in 300 mL 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonoisobutyrat wurde in einen 1 L-Autoklaven gefüllt, dreimal 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) aufgepresst und wieder entspannt. Anschließend wurde 2 h bei

---

120 °C mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ ) bei einem Gesamtdruck von 12 bar präformiert. Nach Präformierung wurden 120 g Butengemisch innerhalb von 160 min zur Katalysatorlösung gepumpt und der Gesamtdruck auf konstant 12 bar geregelt. Anschließend wurde 2 h bei 12 bar nachreagiert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur gekühlt und gaschromatographisch analysiert.

## 5.7 Röntgenstrukturdaten

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

Formel	$C_{38}H_{32}FeO_2P_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur/K	295
Zelldimensionen	$a = 10.4525(18) \text{ \AA}$ $b = 11.1761(18) \text{ \AA}$ $c = 13.9188(26) \text{ \AA}$ $\alpha = 86.795(14)^\circ$ $\beta = 81.502(14)^\circ$ $\gamma = 74.042(13)^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	1545.95
Kristallgröße/mm	0.12 x 0.27 x 0.58
Z	2
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.371
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
$2\theta/^\circ$	49.99
gemessene Reflexe	5772
unabhängige Reflexe	5448
beobachtete Reflexe	3919
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.63
$R_{\text{int}}$	0.0225
Parameter	417
$R_1$ (alle Daten)	0.0375
wR2 (alle Daten)	0.0861
Goodness-of-fit on F2	0.921

**Tabelle 21:** Kristallographische Daten von **4a**

Formel	$C_{40}H_{35}NOP_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur/K	295
Zelldimensionen	$a = 10.2500(33) \text{ \AA}$ $b = 11.3802(33) \text{ \AA}$ $c = 15.1077(50) \text{ \AA}$ $\alpha = 70.636(25)^\circ$ $\beta = 85.830(26)^\circ$ $\gamma = 79.718(24)^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	1635.71
Kristallgröße/mm	0.16 x 0.56 x 0.58
Z	2
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.234
Strahlung	$MoK_\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$
$2\theta/^\circ$	50.00
gemessene Reflexe	6111
unabhängige Reflexe	5760
beobachtete Reflexe	3428
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.17
$R_{\text{int}}$	0.0361
Parameter	427
$R_1$ (alle Daten)	0.0568
wR2 (alle Daten)	0.1662
Goodness-of-fit on F2	1.016

**Tabelle 22:** Kristallographische Daten von **4c**

Formel	$C_{44}H_{39}NO_3P_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur/K	294
Zelldimensionen	$a = 15.1553(23) \text{ \AA}$ $b = 22.0240(30) \text{ \AA}$ $c = 22.2917(30) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.869(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	7436.57
Z	8
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.236
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 24$
$2\theta/^\circ$	114.01
gemessene Reflexe	10739
unabhängige Reflexe	10014
beobachtete Reflexe	6102
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	1.38
$R_{\text{int}}$	0.0423
Parameter	910
$R_1$ (alle Daten)	0.0622
wR2 (alle Daten)	0.1503
Goodness-of-fit on F2	1.038

**Tabelle 23:** Kristallographische Daten von **16**

Formel	$C_{18}H_{10}F_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur/K	295
Zelldimensionen	$a = 15.5405(26) \text{ \AA}$ $b = 3.8327(5) \text{ \AA}$ $c = 20.9768(42) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.322(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	1210.17
Z	4
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.450
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 20, -4 \leq k \leq 4, -27 \leq l \leq 26$
$2\theta/^\circ$	55.05
gemessene Reflexe	5992
unabhängige Reflexe	2758
beobachtete Reflexe	1899
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.10
$R_{\text{int}}$	0.0162
Parameter	222
$R_1$ (alle Daten)	0.0347
wR2 (alle Daten)	0.0945
Goodness-of-fit on F2	1.020



**Tabelle 24:** Kristallographische Daten von **16a**

Formel	$C_{42}H_{30}P_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur/K	295
Zelldimensionen	$a = 9.0171(13) \text{ \AA}$ $b = 36.7275(49) \text{ \AA}$ $c = 10.0095(16) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 101.445(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	3248.99
Kristallgröße/mm	0.15 x 0.20 x 0.42
Z	4
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.220
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 39, -10 \leq l \leq 10$
$2\theta/^\circ$	45.05
gemessene Reflexe	4637
unabhängige Reflexe	4238
beobachtete Reflexe	2176
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.16
$R_{\text{int}}$	0.0235
Parameter	405
$R_1$ (alle Daten)	0.0482
wR2 (alle Daten)	0.1099
Goodness-of-fit on F2	0.856

**Tabelle 25:** Kristallographische Daten von **16d**

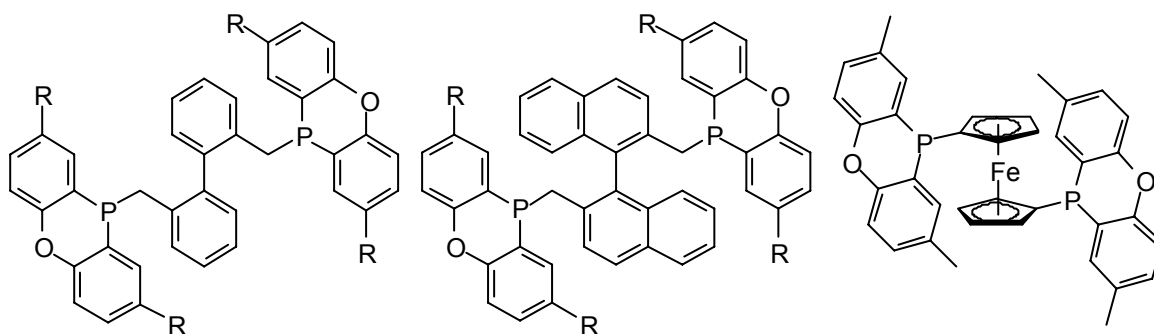
Formel	$C_{42}H_{26}P_2$
Kristallsystem	rhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Temperatur/K	295
Zelldimensionen	$a = 15.3933(23) \text{ \AA}$ $b = 11.0701(15) \text{ \AA}$ $c = 18.5888(24) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	3167.63
Kristallgröße/mm	0.20 x 0.26 x 0.52
Z	4
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.243
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$
$2\theta/^\circ$	138.55
gemessene Reflexe	6787
unabhängige Reflexe	5904
beobachtete Reflexe	5020
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	1.46
$R_{\text{int}}$	0.0797
Parameter	430
$R_1$ (alle Daten)	0.0497
wR2 (alle Daten)	0.1338
Goodness-of-fit on F2	1.036

**Tabelle 26:** Kristallographische Daten von **19**

Formel	$C_{18}H_{16}F_2$
Kristallsystem	rhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur/K	296
Zelldimensionen	$a = 7.8408(7) \text{ \AA}$ $b = 17.0522(14) \text{ \AA}$ $c = 10.6065(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.233(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	1354.46
Kristallgröße/mm	0.36 x 0.56 x 0.56
Z	4
Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$	1.326
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha$
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 22, -13 \leq l \leq 13$
$2\theta/^\circ$	55.11
gemessene Reflexe	3475
unabhängige Reflexe	3133
beobachtete Reflexe	2276
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.09
$R_{\text{int}}$	0.0110
Parameter	245
$R_1$ (alle Daten)	0.0378
wR2 (alle Daten)	0.1086
Goodness-of-fit on F2	1.036

## 6 Verbindungsverzeichnis

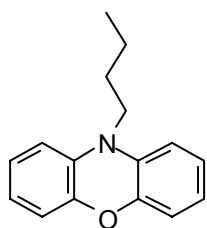
Die im Folgenden aufgeführten neuen Verbindungen sind ausnahmslos in Substanz isoliert und eindeutig charakterisiert.



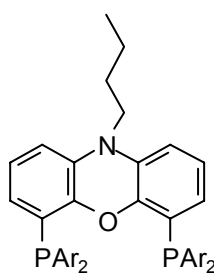
**1** R = H  
**1a** R = Me

**2** R = H  
**2a** R = Me


**3**




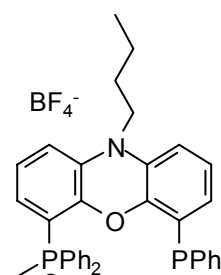
**4**



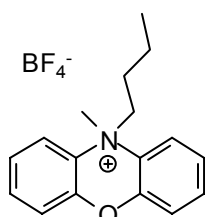
**4a** PAr<sub>2</sub> = PPh<sub>2</sub>

**4b** PAr<sub>2</sub> = , R = H

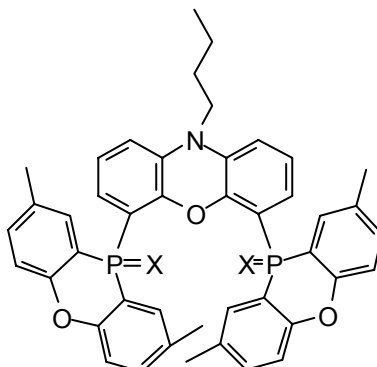
**4c** PAr<sub>2</sub> = , R = Me



**6a**

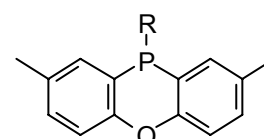


**7**



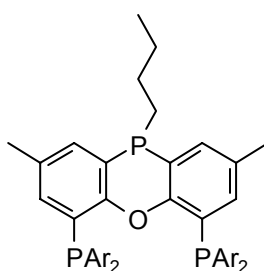
**8** X = S

**8a** X = O





**9** R = *n*Bu

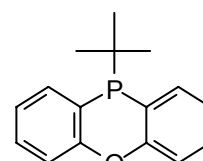
**9d** R = Ph (K)



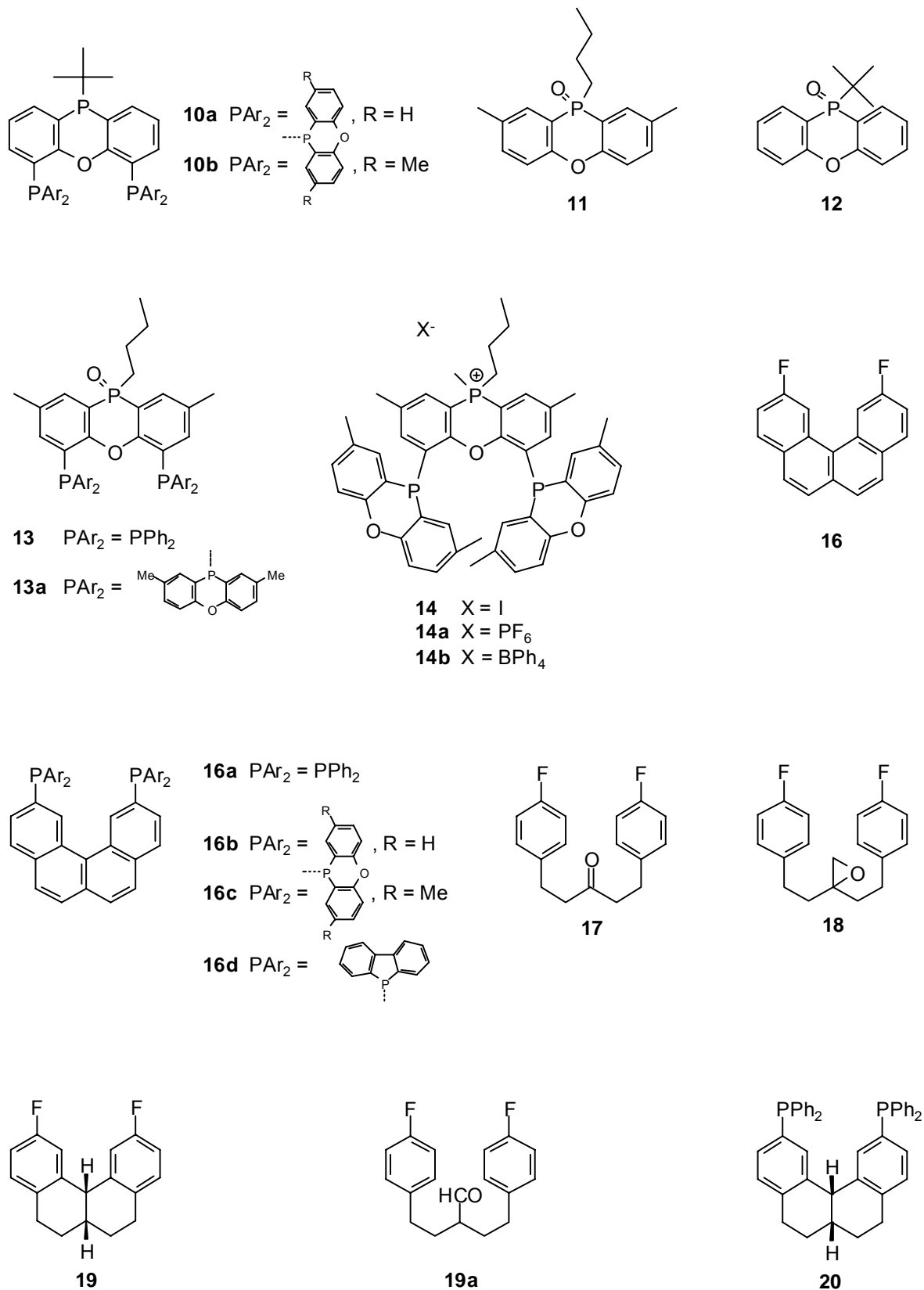
**9a** PAr<sub>2</sub> = PPh<sub>2</sub>

**9b** PAr<sub>2</sub> = , R = H

**9c** PAr<sub>2</sub> = , R = Me



**10**



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Herausg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, **1996**, Vol. 1, S. 29.
- [2] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219.
- [3] Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H. (O. Roelen), DE 849.548 (1938/1952).
- [4] D. Evans, J. A. Osborne, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1968**, 3133.
- [5] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588.
- [6] B. Cornils, *Organic Process Research and Development* **1998**, 2, 121.
- [7] E. G. Kuntz, Fr. Pat. 2314190 (20.06.1975), Rhône-Poulenc; *Chemtech.* **1987**, 570.
- [8] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 177.
- [9] W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, DE 3840600 (07.06.1990), Hoechst AG.
- [10] F. Joo, A. Katho, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 3.
- [11] K. D. Wiese, G. Protzmann, J. Koch, D. Röttger, M. Trocha, EP 1.057.524 A2 (06.12.2000), Oxeno Olefinchemie GmbH.
- [12] K. D. Wiese, G. Protzmann, D. Röttger, W. Büschken, EP 1.106.594 A2 (13.06.2001), Oxeno Olefinchemie GmbH.
- [13] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Herausg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, **1998**, S. 564.
- [14] I. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rabai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- [15] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13404.

- [16] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941.
- [17] R. Sheldon, *Chem. Comm.* **2001**, 2399.
- [18] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 39, 3772.
- [19] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [20] M. F. Sellin, P. W. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Comm.* **2001**, 781.
- [21] F. H. Jardine, *Polyhedron* **1982**, 1, 569.
- [22] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023.
- [23] R. L. Prueett, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 1.
- [24] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953.
- [25] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [26] C. Bergounhou, D. Neibecker, R. Reau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1370.
- [27] D. Neibecker, R. Reau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 479.
- [28] T. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 16, 1389.
- [29] T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt, WO 87/07.600 (1987), Eastman Kodak; *Chem. Abstr.* **1988**, 109, 8397.
- [30] P. C. J. Kramer, M. Kranenburg, P. W. N. M. van Leeuwen, J. G. de Vries, WO 95/30680 (16.11.1995), DSM.
- [31] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3081.
- [32] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, 19, 872.
- [33] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535.
- [34] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11817.

- [35] C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3376.
- [36] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519.
- [37] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 191.
- [38] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 97, 65.
- [39] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893.
- [40] R. Manetsberger, *Dissertation*, Technische Universität München, **1994**.
- [41] G. P. Albanese, *Dissertation*, Technische Universität München, **1995**.
- [42] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, EP 0776880 A1 (30.11.1995), IFP.
- [43] Y. Chauvin, H. Olivier, *Chem Ind. (Dekker)* **1996**, 68, 249.
- [44] C. C. Brasse, U. Engert, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, 19, 3818.
- [45] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, O. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Comm.* **2001**, 451.
- [46] F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Comm.* **2001**, 1360.
- [47] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343.
- [48] A. Polo, J. Real, C. Claver, S. Castillon, J. C. Bayon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 600.
- [49] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, EP 213639 (1987), UCC; *Chem Abstr.* **1987**, 107, 7392.
- [50] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, EP 214622 (1987), UCC; *Chem Abstr.* **1987**, 107, 25126.
- [51] P. W. N. M. van Leeuwen, G. J. H. Buisman, A. van Rooy, P. C. J. Kamer, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **1994**, 113, 61.



- [52] P. M. Burke, J. M. Garner, W. Tam, K. A. Kreutzer, A. J. J. M. Teunissen, C. S. Snijder, C. B. Hansen, WO 97/33854 (1997); *Chem Abstr.* **1997**, 119, 294939.
- [53] S. Gladiali, J. C. Bayon, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 1453.
- [54] A. Kaizik, B. Scholz, W. Tötsch, M. Trocha, W. Büschken, F. Nierlich, EP 0987242 A1 (31.07.1999), Oxeno Olefinchemie GmbH.
- [55] A. Kaizik, B. Scholz, W. Tötsch, M. Trocha, W. Büschken, F. Nierlich, EP 0987243 A1 (31.07.1999), Oxeno Olefinchemie GmbH.
- [56] J. Schulze, M. Homann, *C<sub>4</sub>-Hydrocarbons and Derivates*, Springer Verlag, Heidelberg, New York, **1989**.
- [57] M. Vicari, M. Walter, A. Ulonska, W. Brox, U. Keuser, WO 99/25668 (12.11.1998), BASF AG.
- [58] J. I. Van der Vlugt, A. Hewat, W. Ahlers, D. Wiebelhaus, R. Paciello, D. Vogt, Hydroformylation of (Internal) Alkenes – Application of New Diphosphonit Ligands, *XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar 21-23.03.2001.
- [59] D. Selent, K. D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1694.
- [60] D. Selent, D. Hess, K. D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1739.
- [61] E. Billig, D. R. Bryant, WO 97/20800 (05.12.1996), UCC.
- [62] E. Billig, D. R. Bryant, C. A. Beasley, D. L. Morrison, M. D. Warholic, K. E. Stockman, US 6090987 (06.07.1998), UCC.
- [63] T. W. Leung, D. R. Bryant, B. S. Shaw, US 5731472 (26.11.1996), UCC
- [64] L. A. van der Veen, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 349.
- [65] H. Klein, R. Jackstell, K. D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3505.

- [66] H. Klein, R. Jackstell, K. D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, Neue Phosphinliganden für die hochselektive rhodiumkatalysierte Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden, *XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar 20-22.03.2002.
- [67] G. O. Doak, L. D. Freedman, J. B. Levy, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2382
- [68] J. B. Levy, L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 474
- [69] L. D. Freedman, G. O. Doak, J. R. Edmisten, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 284
- [70] E. L. Gefter, *J. Gen. Chem. USSR* **1958**, 28, 1398
- [71] J. Herwig, P. Skutta, S. Sturm, DE 100.22.186 C1 (04.10.2001), Celanese Chemicals Europe GmbH.
- [72] D. Hoff, O. Stelzer, *unveröffentlichte Arbeiten*.
- [73] T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt, EP 0375576 (1990), Eastman Kodak.
- [74] H. Bahrmann, K. Bergrath, H. J. Kleiner, P. Lappe, C. Naumann, D. Peters, D. Regnat, *Organomet. Chem.* **1996**, 97.
- [75] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 227.
- [76] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Aufl. **1963**, Bd. XII/1, S. 19.
- [77] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Aufl. **1982**, Bd. E1, S. 134.
- [78] K. Issleib, G. Döll, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2664.
- [79] J. M. Chong, G. K. Mac Donald, S.B. Park, S. H. Wilkinson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1266.
- [80] H. J. Bestmann, W. Both, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2926
- [81] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, E. Herdtweck, P. Kiprof, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4271.
- [82] W. A. Herrmann, R. Schmid, C. W. Kohlpaintner, T. Priermeier, *Organometallics* **1995**, 14, 1961.

- [83] D. Hoff, O. Stelzer, *unveröffentlichte Arbeiten*.
- [84] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Aufl. **1992**, S. 115
- [85] U. Casellato, D. Ajó, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, 18, 583.
- [86] F. G. Mann, I. T. Millar, H. M. Powell, D. J. Watkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1976**, 1383.
- [87] R. Gärtner, B. Cornils, L. Bexten, D. Kupies, K.-H. Reichelt, EP 0103.845 (14.09.1983), Ruhrchemie AG.
- [88] K. Yokoo, N. Mine, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, C19
- [89] C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4422.
- [90] T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt, US 5.332.846 (1994), Eastman Kodak Company; *Chem Abstr.* **1994**, 121, 280879.
- [91] W. A. Herrmann, R. B. Manetsberger, G. P. Albanese, H. Bahrmann, P. Lappe, DE 4.333.307 (1993), EP 646.588 (1994), Hoechst AG.
- [92] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Cat.* **1979**, 6, 1.
- [93] F. G. Mann, *The Heterocyclic Derivates of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley Interscience New York – London – Sydney – Toronto **1970**, S. 290 f.
- [94] L. A. van der Veen, *Dissertation*, Universiteit van Amsterdam, **1999**.
- [95] J. Unruh *et al.*, *Interner Bericht*, Hoechst Celanese Corporation, 11.03.1997.
- [96] P. W. N. M. van Leeuwen, *Appl. Cat. A: Gen.* **2001**, 212, 61.
- [97] H. W. Bohnen, J. Herwig, D. Hoff, *unveröffentlichte Arbeiten*.
- [98] H. W. Bohnen, J. Herwig, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 22.01.2001, Aktz.: 101.08.473.0-43, Celanese Chemicals Europe GmbH.
- [99] H. W. Bohnen, J. Herwig, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 22.01.2001, Aktz.: 101.08.476.5, Celanese Chemicals Europe GmbH.

- [100] J. Arnold, H. W. Bohnen, R. Bronger, J. Herwig, D. Hoff, O. Stelzer, P. W. N. M. van Leeuwen, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 07.06.2002, Aktz.: 102.25.283.1, Celanese Chemicals Europe GmbH.
- [101] J. Arnold, H. W. Bohnen, R. Bronger, J. Herwig, D. Hoff, O. Stelzer, P. W. N. M. van Leeuwen, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 07.06.2002, Aktz.: 102.25.282.1, Celanese Chemicals Europe GmbH.
- [102] H. Gilman, L. O. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2195.
- [103] Y. Antonio, P. Barrera, O. Contreras, F. Franco, E. Galeazzi, J. Garcia, R. Greenhouse, A. Guzman, E. Velarde, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2159.
- [104] H. Gilman, L. O. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3485.
- [105] D. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Cryst.* **1991**, 345.
- [106] T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6249.
- [107] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1984**, S. 206.
- [108] A. W. Hoffmann, *Annalen* **1851**, 78, 253.
- [109] T. Thomson, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1932.
- [110] Ref. [76], S. 173.
- [111] K. W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal.* **2001**, 175, 285.
- [112] H. Schmidbauer, E. Weiß, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 847.
- [113] F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1130.
- [114] J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Verlag Weinheim **1987**, S. 380.
- [115] S. Sorensen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5900.
- [116] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9.
- [117] Ref. [76], S. 140.

- [118] Y. Ogata, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972**, 730.
- [119] H. G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 62.
- [120] D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1942**, 666.
- [121] Ref. [107], S. 533.
- [122] Ref. [76], S. 81.
- [123] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299.
- [124] Die Berechnungen wurden semiempirisch mit HyperChem, Version 5.01 durchgeführt. Methode: PM3, Konvergenzkriterium: < 0.01 kcal/mol.
- [125] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, 14, 19.
- [126] N. J. DeStefano, D. K. Johnson, R. M. Lane, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2674.
- [127] C. A. Bessel, P. Aggarwal, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1031.
- [128] R. Holderegger, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2154.
- [129] N. J. DeStefano, D. K. Johnson, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 133.
- [130] M. Barrow, H. B. Burgi, D. K. Johnson, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2356.
- [131] H. T. Teunissen, C. B. Hansen, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, 118, 309.
- [132] C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3262.
- [133] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1985**, S. 576.
- [134] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1097.
- [135] M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73.
- [136] E. C. Alea, G. Ferguson, J. F. Gallagher, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 959.
- [137] K. R. Romines *et al.*, WO 9530670 A3 (25.04.1996), Upjohn Company.

- [138] A. Phillips, J. Mentha, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 140.
- [139] Ref. [107], S. 283 ff u. S. 520 ff.
- [140] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353.
- [141] H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 3070.
- [142] S. K. Taylor, G. H. Hockerman, G. L. Karrick, S. B. Lyle, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2449.
- [143] S. K. Taylor, *Org. Prep. Proc. Int.* **1992**, 24, 245.
- [144] S. K. Taylor, M. E. Davisson, B. R. Hissom, Jr., S. L. Brown, H. A. Pristach, S. G. Schramm, S. M. Harvey, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 425.
- [145] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [146] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**, S. 108 f.
- [147] gNMR 3.6.5, IvorySoft, Cherwell Scientific Publishing.
- [148] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **1987**, S1.
- [149] J. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- [150] A. A. Khalaf, R. M. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3571.
- [151] E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3569.
- [152] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 183.
- [153] M. Hingst, M. Tepper, *unveröffentlichte Arbeiten*.

# Publikationsliste

## Monophosphines

D. Hoff, S. Roßenbach, O. Stelzer, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*,  
Herausg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH: Weinheim,  
2. Aufl. im Druck.

Water-Soluble Phosphines. 17. Novel Water-Soluble Secondary and Tertiary  
Phosphines with Disulfonated 1,1'-Biphenyl Backbones and Dibenzophosphol  
Moieties,

O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick,  
*Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5034.

Verfahren zur Herstellung von Terpinolenaldehyd [2-Formyl-*p*-menth-4(8)-en] und  
seine Verwendung zur Herstellung von Folgeprodukten für die Riechstoffindustrie,  
D. Hoff, K. Schmid, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 14.02.2002.

Neue Diphosphine und Verfahren zu ihrer Herstellung,

J. Arnold, H. W. Bohnen, R. Bronger, J. Herwig, D. Hoff, O. Stelzer, P. W. N. M.  
van Leeuwen, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 07.06.2002.

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden,

J. Arnold, H. W. Bohnen, R. Bronger, J. Herwig, D. Hoff, O. Stelzer, P. W. N. M.  
van Leeuwen, eingereicht beim Deutschen Patentamt am 07.06.2002.

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden in Gegenwart halogenfreier ionischer  
Flüssigkeiten,

J. Arnold, H. W. Bohnen, D. Hoff, R. van Hal, P. Wasserscheid, eingereicht beim  
Deutschen Patentamt am 27.09.2002.