

Neue Synthesewege zur Darstellung wasserlöslicher sulfonierter Phosphane

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften,

angefertigt im Fachbereich 9 Chemie der

Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

von

Michael Kühnel

aus Stade

Wuppertal 2002

Eingereicht am 18.02.2002

Mündliche Prüfung am 16.05.2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

2. Gutachter Dr. C. M. Weissshuhn

Für Ina

*Es ist so leicht, andere, und so schwierig,
sich selbst zu belehren.*

Oscar Wilde

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1995 bis Juni 1999 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9 Chemie, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Für die mir gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und wertvolle Diskussionen danke ich meinem kürzlich verstorbenen Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Othmar Stelzer †

ganz besonders.

Für die Aufnahme zahlloser NMR Spektren bedanke mich bei Frau Ilka Polanz und Herrn Dr. Michael Tepper. Frau Dipl. Ing. Eva Smets danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Prof. Dr. R. Eujen für die Messung des ^{13}C -INADEQUATE Spektrums. Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die kostenlose Überlassung von verschiedenen Chemikalien danke ich Herrn Dr. H. Sommer, Bayer AG (Monheim).

Frau Dipl. Biol. Karin Behrendt danke ich für die Durchführung zahlreicher CAS-Online Recherchen.

Den Mitarbeitern der Anorganischen Chemie im Allgemeinen und insbesondere meinen Kollegen Dr. M. Hingst, Dr. M. Tepper sowie S. Roßenbach und S. Schenk danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima. Außerdem danke ich den Forschungspraktikanten C. Hingst und H. Gallinnis für die geleistete Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Großeltern für Ihre Geduld und ihre finanzielle Unterstützung.

Abstract

In the first section of this work the influence of a SO₃M moiety on the Pd-catalysed P-C cross coupling reaction was examined. The reaction of PhPH₂, Ph₂PH and BnPH₂ with **1**, **1a** and **L11** under comparable conditions is strongly influenced by the catalyst e. g. Pd(OAc)₂, [Pd(PPh₃)₄] or Pd₂(dba)₃/dppp (1:1) and the solvent used. In agreement with the generally accepted catalytic cycle for the Pd(0)-assisted P-C cross coupling reaction, the reaction rate is dependent on the position of the SO₃M moiety in the sulfonated iodobenzene derivatives employed. The rate determining step is the oxidative addition of the C_{Ar}-halogen bond to the catalytically active Pd(0)species. For the preparation of new water soluble diphenyl-naphthylphosphines threefold sulfonated idonaphthalenes were synthesised as starting materials. Their structures were derived from the detailed analysis of their ¹³C-NMR spectra. During Pd-catalysed P-C cross coupling reaction between the hydroxy-iodoquinoline derivative **L30** and Ph₂PH elimination of HI occurred, instead of the expected P-C-coupling product **11a** the phosphinite **11a** being formed. A similar de-iodination reaction was observed during the attempted Pd-catalysed P-C cross coupling of **12** and Ph₂PH, yielding **13**. The molecular structure of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid **13** has been determined by x-ray structural analysis. A novel type of a amphoteric arylphosphine **15** could be obtained by Pd-assisted P-C cross coupling of the 4-bromo-benzene-sulfonamide **14** with Ph₂PH.

A new synthetic approach to phosphines bearing arylgroups with sulfonic acid ester substituents has been developed in the second part of this work, using bromo- and iodobenzene sulfonic acid esters as starting materials. Employing the 4-chlorophenylester **17a** for the Pd-catalysed P-C cross coupling reaction with Ph₂PH gave the phosphine **28a**. It was identified by x-ray structural analysis. By Pd-assisted arylation of PhPH₂ with one equivalent of the iodobenzene compound **17** the secondary phosphine **29** could be obtained in good yield. The potassium salts **32** to **34** were obtained by hydrolysis of the sulfonates **26** to **28a** with KOH in DMSO almost quantitatively. The analogue sodium salts were synthesised using NaOH with addition of catalytic amounts of potassium hydroxide. The 4-chlorophenylester **28a** showed a higher rate in the hydrolysis reaction compared with the corresponding phenylester **28**.

The third part of this work was dedicated to the synthesis of phosphines with a 2,2'-bis(methylene)-biphenyl backbone. The Arbusow reactions of P(OⁱPr)₃, PhP(OⁱPr)₂ and PhP(OEt)₂ with **L58** lead to the novel phosphonate **44** and the phosphinates **45/45a**, respectively. Several approaches to the primary **46** and secondary phosphine **47** have been developed.

A new chiral phosphine **48** and a water soluble phosphine **50** of the BISBI-ligand have been synthesised by nucleophilic phosphination reactions. The lipophilic phosphorus compounds **44/44b**, **45/45a** and **48**, **49** were identified by mass spectrometry and detailed ¹H-, ¹³C{¹H}- and ³¹P{¹H}-NMR spectroscopy.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung	${}^nJ_{XY}$	Kopplungskonstante der Kerne X und Y über n Bindungen
abs.	absolutiert		
acac	Acetylaceton	k. A.	keine Angabe
AIBN	2,2'-Azo-bis(2-methylpropionsäurenitril)	Kat.	Katalysator
Ar	Aryl	konz.	konzentriert
B	Base	$k_{rel.}$	relative Reaktionsgeschwindigkeit
BDPPTS	(2 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-Bis[di-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)-phosphino]-pentan	L	Ligand
ber.	berechnet	Lit.	Literatur
BINAP	2,2'-Bis[diphenylphosphino]-binaphthyl	m	Multiplett (NMR)
BINAS-8	2,2'-Bis[{di-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)-phosphino}-methyl]-bis(dinatrium-4,7-disulfonatophenyl)	M	Metall
BISBI	2,2'-Bis[(diphenylphosphino)-methyl]-biphenyl	M ⁺	Molekilion (MS)
BNPPA	Binaphthyl-2,2'-diyl-hydrogenphosphat	Me	Methyl
Bu, ^t Bu	Butyl, <i>tertiär</i> -Butyl	MeO-	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-6,6'-
Bn, Ph	Benzyl, Phenyl	BIPHEP	dimethoxy-biphenyl
COSY	Correlated Spectroscopy	<i>m/z</i>	Masse zu Ladung (MS)
cod	1,5-Cyclooctadien	min.	Minuten
δ	chemische Verschiebung (NMR)	MS	Massenspektrometrie
d	Dublett (NMR)	NAPHOS	2,2'-Bis[(diphenylphosphino)-methyl]-binaphthyl
dd	Dublett von Dubletts (NMR)	NBS	N-Bromsuccinimid
dba	Dibenzylidenaceton	NMR	Kernresonanzspektroskopie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	OAc	Acetat
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	ⁱ Oct, ⁱ Pr	<i>iso</i> -Octyl, <i>iso</i> -Propyl
DMF	N,N-Dimethylformamid	ppm	parts per million (NMR)
DMSO	Dimethylsulfoxid	Py	Pyridin
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	QUINAP	1-(2'-Isochinolyl)-naphthyl-diphenylphosphan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan	R	Alkyl
d. Th.	der Theorie	rel. Int.	relative Intensität (MS)
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	σ	Spiegelebene
gef.	gefunden	s	Singulett (NMR)
h	Stunden	Sdp.	Siedepunkt
HPLC	High pressure liquid chromatography	t	Triplett (NMR)
INADE-	Incredible natural abundance	Tab.	Tabelle
QUAT	double quantum transfer experiment	TMS	Tetramethylsilan
<i>I</i> _{C-n}	¹³ C-NMR Inkrementwert für das Kohlenstoffatom C-n (NMR)	Tos	4-Toluolsulfonyl
i. Vak.	im Vakuum	TOF	Turn over frequency
		TPPDS	Di-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)-phenylphosphan
		TPPMS	Mono-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)-diphenylphosphan
		TPPTS	Tri-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)-phosphan
		X	Substituent
<u>Ln</u>	fortlaufende Numerierung literaturbekannter Verbindungen		
<u>Mn</u>	fortlaufende Numerierung der Molekül- bzw. Fragmentionen		
<u>XX</u>	fortlaufende Numerierung der dargestellten Verbindungen		

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	7
2	Synthese von Sulfonylaryldipphosphanen	8
2.1	Derivate des TPPTS durch Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen	8
2.1.1	Synthese der sulfonierten Iodbenzolderivate 1 und 2	8
2.2	Darstellung der sulfonierten Phosphane 3 bis 7	10
2.2.1	Reaktion von Diphenylphosphan mit 1 und 2	10
2.2.2	Versuche zur Darstellung von TPPDS 4	12
2.2.3	Reaktionen von Benzylphosphan mit sulfonierten Iodbenzolen 1 , 1a und L11	14
2.3	Synthese von wasserlöslichen Naphthyl-diphenylphosphanen	16
2.3.1	Synthese der isomeren Iodnaphthalintrisulfonate 8 und 9	17
2.4	Charakterisierung der sulfonierten Naphthalinderivate	19
2.4.1	Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von L24a	21
2.4.2	Alternativmethode zur Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale des 1-Naphthylamins	23
2.4.3	Analyse des ^{13}C -NMR Spektrums von L24	25
2.4.4	Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für L26 und L26a	27
2.4.5	Auswertungen der ^{13}C -NMR Spektren für L25 und L25a	29
2.4.6	Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der Iodnaphthaline 8 und 9	31
2.5	Reaktionen von Diphenylphosphan mit 8 und 9	34
2.6	Darstellung wasserlöslicher P,N-Liganden	35
2.6.1	Versuche zur Darstellung des sulfonierten Hydroxychinolin-phosphans 11a	36
2.6.2	Reaktionen der 8-Arylsulfonsäure-chinolinester mit Diphenylphosphan	38
2.6.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 13	40
2.6.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Derivate des Chinolins	41
2.7	Synthese des amphoteren P,N-Liganden 15	43
2.7.1	Darstellung eines N-H-funktionellen Phosphansulfonamids 15	43
2.7.2	Analyse der ^{13}C -NMR Spektren von 14 und 15	44
3	Darstellung lipophiler sulfonierter Phosphane	46
3.1	Darstellung von Halogenbenzolsulfonsäureestern	47
3.1.1	Synthese der Halogenbenzolsulfonsäurechloride	47
3.1.2	Darstellung der Halogenbenzolsulfonsäureester 16 bis 23	48
3.1.2.1	Alternativsynthese von Halogenbenzolsulfonsäureestern (Methode I)	50
3.1.2.2	Alternativsynthese von Halogenbenzolsulfonsäureestern (Methode II)	51

3.2	Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern durch Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen.....	53
3.2.1	Darstellung der Phosphane 25 bis 27	53
3.2.2	Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen mit Diphenylphosphan.....	55
3.2.2.1	Kristallstrukturanalyse von 28a	56
3.2.3	Synthese des sekundären Phosphans 29	58
3.2.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Arylphosphino-benzolsulfonsäureester.....	59
3.2.5	Massenspektrometrische Analyse der Sulfonsäurearylesterderivate.....	60
3.3	Anwendungsbreite der Pd-katalysierten Synthese von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern.....	62
3.3.1	Darstellung des sulfonierten Derivates von dppp 30	62
3.3.2	Versuch zur Umsetzung eines 4-Chlorbenzolsulfonsäureesters mit Diphenylphosphan.....	64
3.3.3	Synthese von sulfonierten Phosphanen mit Dichlorphenylestergruppierungen.....	65
3.4	Reaktionen der tertiären lipophilen sulfonierten Phosphane.....	66
3.4.1	Darstellung von Alkali-sulfonatophenyl-arylphosphanen durch Esterspaltung.....	67
3.4.2	Charakterisierung der Alkali-sulfonatophenyl-arylphosphane.....	69
3.5	Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktion mit Chlordiphenylphosphan.....	70
4	Synthese von Phosphanen mit Biphenylrückgrat.....	74
4.1	Versuche zur Darstellung von Phosphanen mit sulfoniertem Biphenylrückgrat.....	74
4.1.1	Synthese von 3-Brom-4-toluolsulfonsäurephenylester 37	74
4.1.2	Darstellung der 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureester 40 und 42	75
4.2	Darstellung P-H-funktioneller Phosphane mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Gerüst ...	78
4.2.1	Michaelis-Arbusov-Reaktionen zur Darstellung von 44 , 45 und 45a	78
4.2.2	Versuche zur Synthese des primären und sekundären Phosphans 46 und 47	79
4.2.3	Alternative Darstellung des diprimären Phosphans 46	82
4.2.4	Charakterisierung der Verbindungen 44 , 45 , 45a , 46 , 46c und 47	83
4.3	Phosphane mit Biphenylgerüst durch andere Verfahren.....	85
4.3.1	Darstellung der Derivate 44a und 44b	85
4.3.2	Darstellung von 48 bis 50 durch nucleophile Phosphinierungsreaktionen.....	87
4.4	Massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen mit Biphenylrückgrat.....	89
5	Tabellen.....	93
5.1	Daten der Röntgenstrukturanalysen.....	93
	Kristallstrukturdaten von 13 und 28a	93
5.2	³¹ P-NMR Daten der dargestellten Verbindungen.....	94
5.3	Massenspektrometrische Daten.....	94
6	Zusammenfassung.....	98

7	Experimenteller Teil	104
7.1	Arbeitsmethoden.....	104
7.1.1	Charakterisierung der Verbindungen.....	104
7.2	Darstellung der Ausgangssubstanzen.....	105
7.2.1	Synthese der literaturbekannten Edukte L17 , L19 , L20 , L36b , L36c , L37a , L39a , L39b , L40a , L40b , L51 , L53 , L57 , L58a , L59a , L59b und L63	106
7.2.2	Umsetzung von Aryldiazoniumsalzen zu den Iodaromaten 1 , 2 , 8 und 9	110
7.2.3	Reaktionen sulfonierter Iodaromaten: Synthese von 1a , 8a und 8b	111
7.3	Synthese der Sulfonylaryloxyphosphane 3-7 und 10	112
7.4	Darstellung neuartiger P,N-Liganden	114
7.4.1	Synthese von Derivaten der 5-Chinolinsulfonsäure 11 , 12 , 12a und 13	114
7.4.2	Darstellung amphoterer Arylsulfonsäure-(1-naphthyl)amide 14 und 15	116
7.5	Darstellung von Arylsulfonsäureestern	117
7.5.1	Standardverfahren zur Synthese der Arylester 17 bis 21	117
7.5.2	Synthese der Halogenbenzolsulfonsäureester 16 , 17a und 22	118
7.6	Reaktionen von Sulfonsäureestern I: Synthese von 23 und 24	119
7.7	Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern	120
7.7.1	Synthese von 25 bis 29	120
7.7.2	Darstellung von 30 und 31	124
7.8	Reaktionen von Sulfonsäureestern II: Spaltung der Sulfonsäureester	125
7.8.1	Synthese von 32 , 33 und 34	125
7.8.2	Darstellung von 7 , 32a und 34a	126
7.9	Darstellung von Ph ₃ P durch Sn(II)-vermittelte P-C-Kupplungsreaktion.....	127
7.9.1	Synthese von Zinnhalogenid-Phosphan-Komplexen	127
7.10	Darstellung von 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureestern.....	128
7.10.1	Darstellung von 3-Brom-4-toluolsulfonsäurephenylester 37	128
7.10.2	Synthese der 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureester 40 und 42	129
7.10.3	Seitenkettenhalogenierung der Sulfonsäureester 40 und 42	130
7.11	Darstellung PH-funktioneller Phosphane mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat.....	131
7.11.1	Synthese der Ausgangsverbindungen 44 , 44a , 44b , 45 und 45a	131
7.11.2	Reduktionsversuche zur Darstellung von 46 und 47	134
7.11.3	Synthese von 46 durch Hydrolyse von 46c	134
7.12	Darstellung der Phosphane 48 bis 50 durch nucleophile Phosphinierung.....	135
8	Liste der dargestellten Verbindungen	138
9	Literaturverzeichnis	141

1 Einführung

1.1 Einleitung

Phosphanliganden mit Binaphthyl- und Biphenylstrukturelementen spielen als Katalysatorkomponenten eine wichtige Rolle. Für die enantioselective Katalyse wurden insbesondere zweizählige Phosphane mit axialchiralem 2,2'-substituiertem Binaphthyl- bzw. Biphenylrückgrat erfolgreich eingesetzt. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Noyori *et al.* zu erwähnen, die mit dem Einsatz von optisch aktiven BINAP-Metallkomplexen eine stürmische Entwicklung der enantioselectiven Synthese im industriellen Bereich auslösten. So produziert die japanische Takasago Corporation 1500 Jahrestonnen (-)-Menthol durch ein Verfahren, bei dem $[\text{Rh}(\text{OAc})_2(\text{S})\text{-BINAP}]^+[\text{ClO}_4]^-$ **L1** zur asymmetrischen Isomerisierung von Diethylgeranylamin zu einem enantiomerenreinen Citronellalderivat eingesetzt wird (Abbildung 1) ¹.

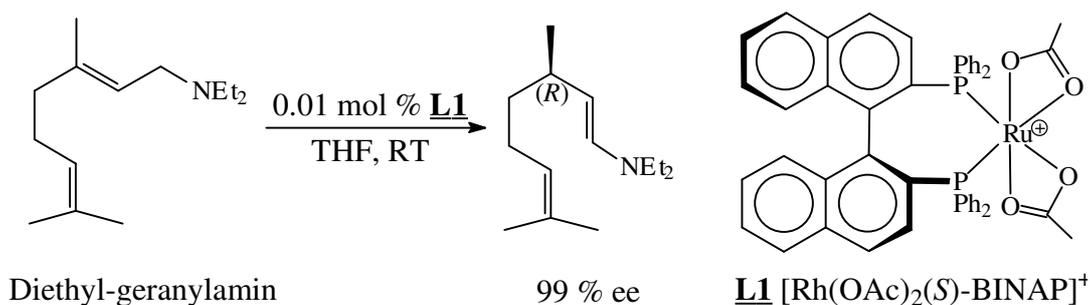


Abbildung 1: Rhodium-katalysierte enantioselective Isomerisierung mit **L1**

Die Übertragung der chiralen Information gelingt selbst bei dem zyklischen Phosphat des (S)-Binaphthols als Katalysatorkomponente. So kann der wichtige entzündungshemmende Wirkstoff (S)-Naproxen beispielsweise durch Pd(II)-katalysierte Hydrocarboxylierung von 2-Vinyl-6-methoxynaphthalin mit hohem Enantiomerenüberschuß dargestellt werden. Dazu wurde der optisch aktive Phosphorsäureester (S)-BNPPA **L2** als chiraler Ligand zur asymmetrischen Induktion eingesetzt (Abbildung 2) ².

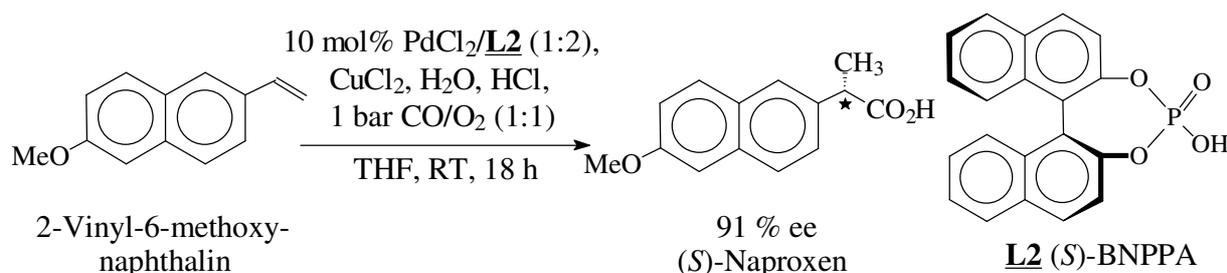
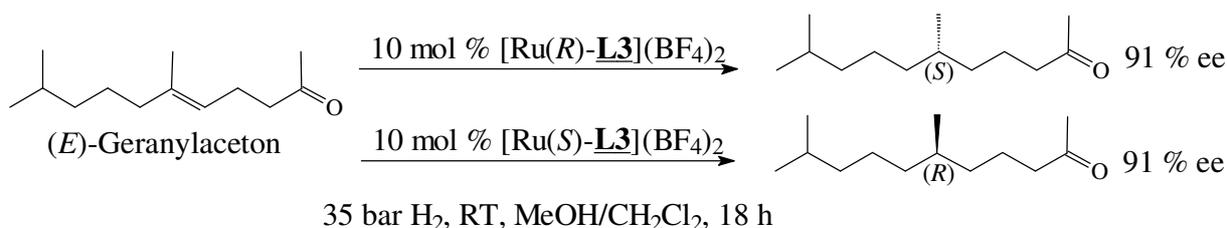


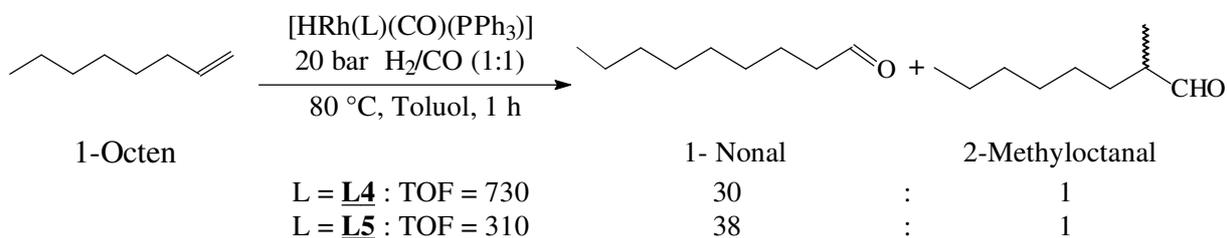
Abbildung 2: Pd-katalysierte enantioselective Hydrocarboxylierung mit (S)-BNPPA-Komplexen

Sind beide Stereoisomere eines chiralen Phosphanliganden verfügbar, so lassen sich zwei optisch aktive Metallkomplexe darstellen, die bei Umsetzung eines prochiralen Eduktes beide Enantiomere des gewünschten Produktes liefern. Bei der Hydrierung von (*E*)-Geranylaceton mit Rutheniumkomplexen des chiralen α -Furyl-MeOBIPHEP **L3** (s. Abbildung 3) als Homogenkatalysator nach Gleichung 1 konnten bei RT und niedrigem H₂-Druck gute Enantiomerüberschüsse der erhaltenen Produkte erzielt werden³.



Gleichung 1

Das wesentliche Problem für die breite Anwendung der Homogenkatalyse liegt in der Abtrennung des Katalysators vom Produkt nach erfolgter Reaktion⁴. Van Leeuwen *et al.* setzten racemisches 2,2'-Bis[(phenyl-(3-pyridyl)-phosphino)-methyl]-biphenyl **L4**⁴ (s. Abbildung 3) als Ligand bei der Rhodium(I)-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen ein und verglichen dessen Aktivität und Selektivität mit der Stammverbindung BISBI**L5**⁵ (s. Abbildung 3).



Gleichung 2

Durch Zugabe von wässriger H₂SO₄ konnte der Rhodiumkomplex des Liganden **L4** auf sehr einfache Weise als Pyridiniumsalz aus der organischen Phase quantitativ extrahiert werden. Trotz der geringeren Selektivität von **L4** im Vergleich zu BISBI **L5** ist es wegen der leicht durchzuführenden Abtrennung vom Produkt als Katalysatorligand attraktiv.

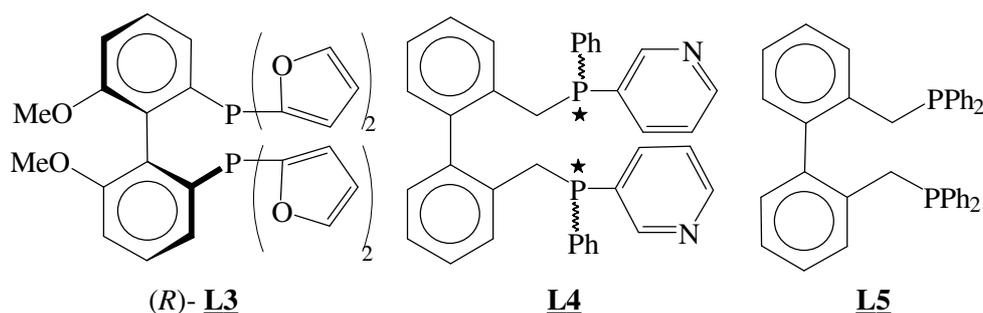


Abbildung 3: Liganden mit Biphenylrückgrat

Das Verfahren der Rh-katalysierten Hydroformylierung von Propen im Zweiphasensystem wird im industriellen Maßstab eingesetzt (s. Abbildung 4) ⁶. Der Katalysatorkomplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ verbleibt durch den Einsatz des wasserlöslichen Liganden **L6** ^{8a} in der wässrigen Phase und ist leicht durch Phasentrennung vom Produkt (organische Phase) zu separieren. Der entscheidende Nachteil dieses Prozesses liegt jedoch im signifikanten Reaktivitäts- und Selektivitätsverlust bei der Umsetzung höherer Olefine ⁷.

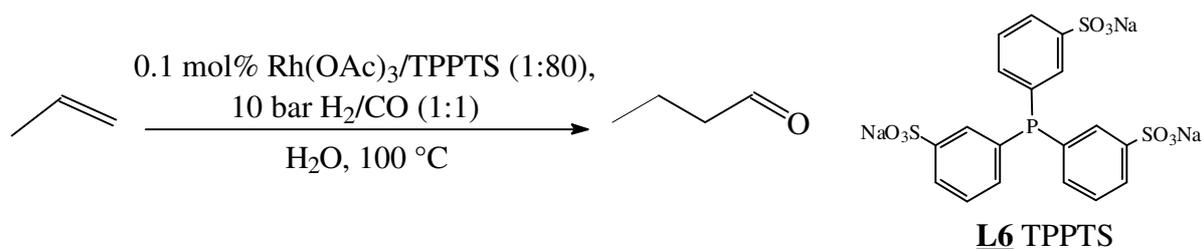
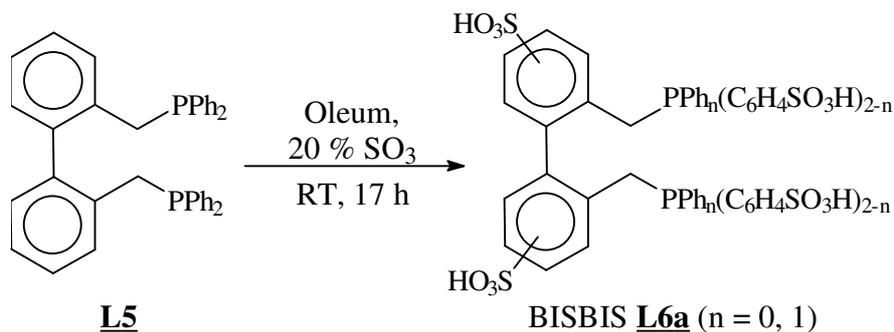


Abbildung 4: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß: Rh-katalysierte Hydroformylierung von Propen

Analog zur Darstellung von TPPTS **L6** ^{8a, 8b, 9a} durch „Direktsulfonierung“ von Triphenylphosphan mit Oleum wurde BISBIS **L6a** von Herrmann *et al.* durch Sulfonierung von **L5** nach Gleichung 3 erhalten ⁷.



Gleichung 3

Die Ausbeuten an BISBIS **L6a** nach Gleichung 3 sind generell niedrig, da neben Phosphanoxiden und -sulfiden vor allem Phosphangemische mit unterschiedlicher Anzahl von Sulfonsäuregruppen und nicht einheitlichem Substitutionsmuster entstehen.

Ein von Hanson *et al.* beschriebener Ligand **L7** (s. Abbildung 5) wurde bei Raumtemperatur durch „Direktsulfonierung“ mit konzentrierter H_2SO_4 erhalten ¹⁰. Der Ligand **L7** zeigt bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen im Zweiphasensystem eine vergleichbare Produktspezifität und Aktivität wie das wasserlösliche BISBIS **L6a** ¹⁰. Die Aktivität der Verbindung **L7** bestätigt, daß oberflächenaktive Phosphane mit räumlich getrennten lipophilen und hydrophilen Molekülteilstrukturen (Tensideigenschaften) sich in besonderer Weise als Katalysatorliganden für die Katalyse im Zweiphasensystem eignen.

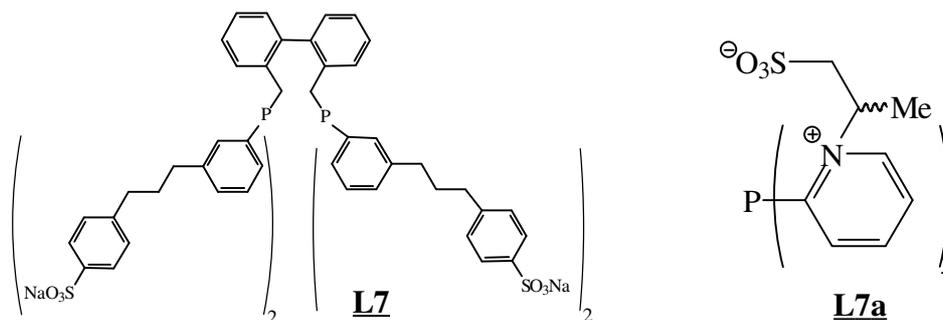
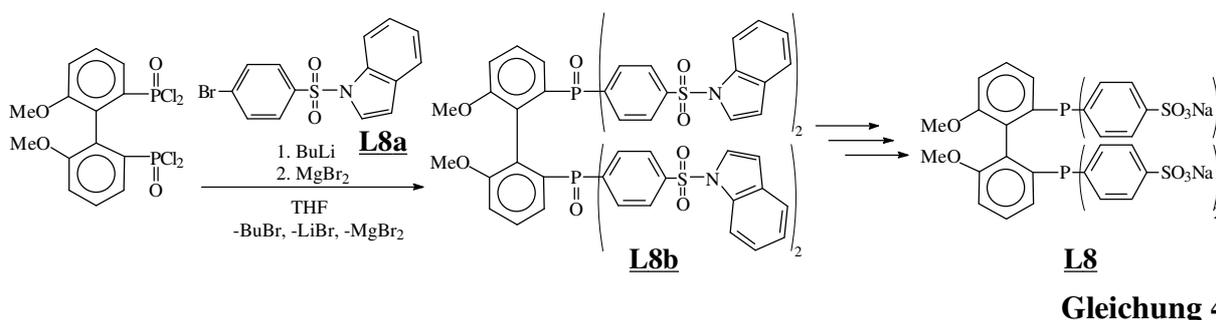


Abbildung 5: Beispiele für oberflächenaktive wasserlösliche Phosphane

An der Phasengrenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase ist der lipophile Teil des Katalysatorkomplexes von **L7** mit den Rhodiumatomen zur organischen Phase orientiert und kann so die Reaktion zwischen Olefin, CO und H₂ vermitteln. Damit sind auch Hydroformylierungen an wenig wasserlöslichen langkettigen Olefinen möglich. Bereits 1991 konnten Fell *et al.* erfolgreich *n*-1-Tetradecen durch Zweiphasenhydroformylierung mit einem Rhodiumkomplex des oberflächenaktiven Phosphans **L7a** umsetzen¹¹.

Schmid *et al.* beschrieben ein Verfahren zur Darstellung sulfonierter Liganden vom MeO-BIPHEP-Typ (s. **L3**) durch „indirekte Sulfonierung“¹².



Die geringe Ausbeute an **L8** nach Gleichung 4 ist auf Schwierigkeiten bei der Spaltung der Sulfonamidbindung mit NaOH zurückzuführen¹³. Der zweizählige Ligand **L8** besitzt aufgrund der fehlenden Methylengruppe zwischen Biphenylgerüst und den P-Atomen nur einen kleinen „Bißwinkel“. Dieser ist als P-Metall-P-Bindungswinkel eines zweizähligen Phosphanliganden definiert und ist insbesondere bei Hydroformylierungsreaktionen für die Aktivität des Katalysatorkomplexes bestimmend. Um eine Stabilisierung des trigonal bipyramidalen aktiven Komplexes zu gewährleisten, muß der „Bißwinkel“ eines zweizähligen Liganden im Bereich von 100 bis 110° liegen¹⁴.

Die Stabilisierung von Katalysatorkomplexen läßt sich sowohl durch den Einsatz von zweizähligen Liganden mit geeignetem „Bißwinkel“ als auch durch die Variation des Raumbedarfs der Substituenten am P-Atom eines einzähligen Phosphanliganden erreichen.

So bilden die einzähnigen Liganden 1-Naphthyl-diphenylphosphan **L9** und Bis(1-naphthyl)-phenylphosphan **L9a**, wie Müller *et al.* zeigen konnten, stabile Au(I)-ethindiyll-Komplexe, wie $[\mathbf{L9}\text{-Au-C}\equiv\text{C-Au-L9}]$ (s. Abbildung 6) und $[\mathbf{L9a}\text{-Au-C}\equiv\text{C-Au-L9a}]$ ^{15a}. Der Übergang von Ph_3P zu **L9** führt zu einer Aufweitung der $(\text{Ph})\text{C-P-C}(\text{Naphthyl})$ -Winkel, wodurch die Ionisierungsenergie des freien Elektronenpaars am P-Atom sinkt und die verbesserten Donoreigenschaften der freien Liganden **L9** bzw. **L9a** gegenüber Ph_3P erklärt wird^{15b}. Auch intramolekulare Wechselwirkungen durch Überlappung der aromatischen Naphthylringsysteme tragen zur Stabilisierung des Komplexes bei.

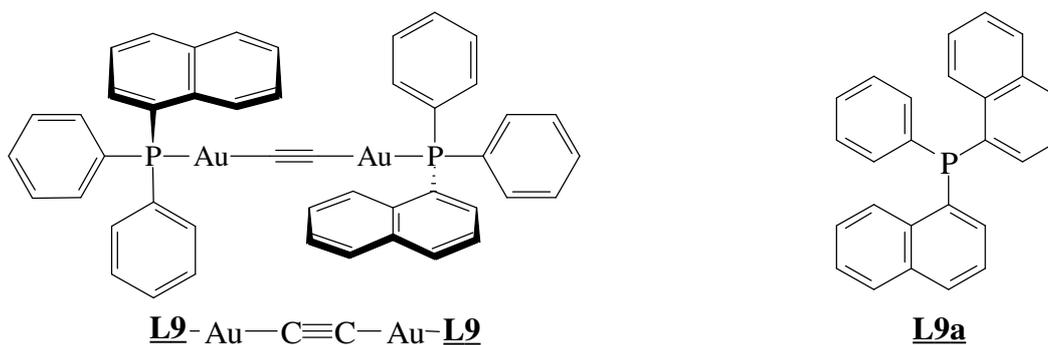
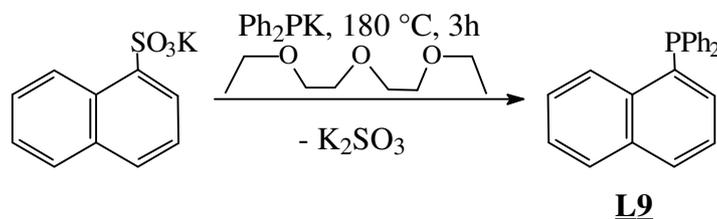


Abbildung 6: Durch **L9** stabilisierter Metallkomplex, Struktur von **L9a**

L9 wurde 1965 von Schindlbauer *et al.* durch Umsetzung von Kalium-naphthalin-1-sulfonat und Ph_2PK in guten Ausbeuten nach Gleichung 5 hergestellt¹⁶.



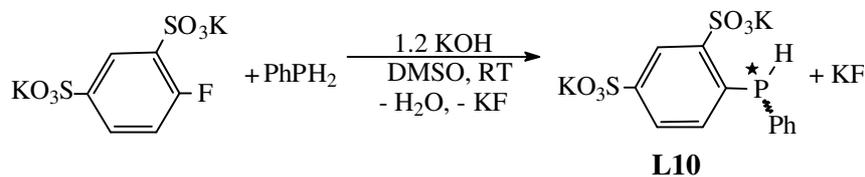
Gleichung 5

Hier wird die Substitution einer Sulfonatgruppe durch ein Phosphidanion beobachtet. Die nucleophile aromatische Substitution einer Sulfonatgruppe durch ein Phosphidanion (wie in Gleichung 5) erfordert eine sehr hohe Reaktionstemperatur (180 °C).

Für die Synthese wasserlöslicher Phosphane, die für den Einsatz in den vorstehend beschriebenen Beispielen der Katalyse im Zweiphasensystem geeignet sind, stehen eine Reihe von alternativen Syntheseverfahren zur Verfügung, die nachfolgend diskutiert werden.

Durch das Verfahren der „indirekten Sulfonierung“ (s. Gleichung 4) lassen sich wasserlösliche sekundäre und tertiäre Phosphane in gezielter Weise mit definierter Zahl und gewünschter Stellung der Sulfonsäuresubstituenten darstellen.

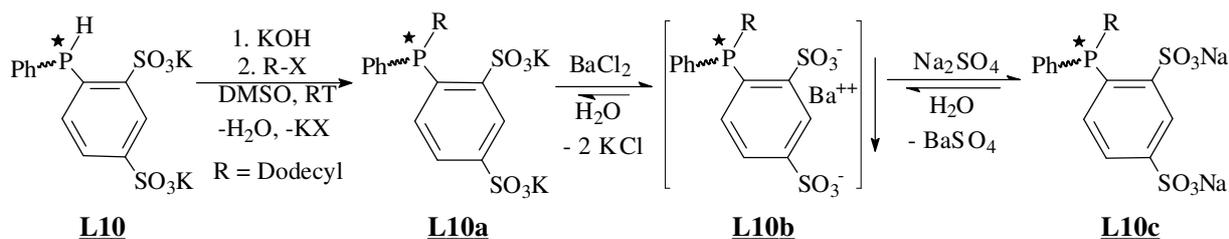
Durch die nucleophile Phosphinierung von Fluorbenzolsulfonsäurederivaten unter wesentlich milderen Bedingungen (im Vergleich zu Gleichung 5) gelingt es auch das sulfonierte wasserlösliche sekundäre Phosphan **L10** nach Gleichung 6 darzustellen¹⁷.



Gleichung 6

Die Abtrennung des nach Gleichung 6 gebildeten Kaliumfluorids führt jedoch zu geringen Ausbeuten und stellt insbesondere bei extrem wasserlöslichen Phosphanen wie z. B. **L10** einen Nachteil des Verfahrens dar¹⁸.

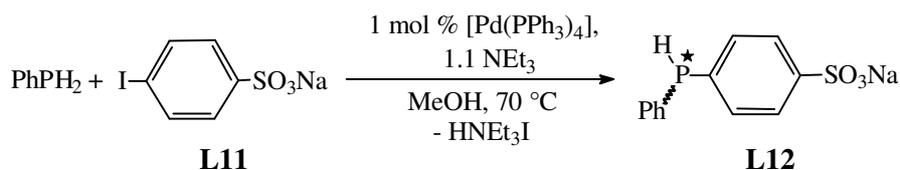
Die Umsetzung des sekundären Phosphans **L10** im „superbasischen Medium“¹⁹ mit einem Alkylhalogenid liefert **L10a** (Gleichung 7), wobei Kaliumhalogenide (KX) gebildet werden.



Gleichung 7

Durch Überführung von **L10a** in ein in Wasser schwerlösliches Derivat, wie z. B. dem Bariumsalz **L10b**, gelingt die Abtrennung dieser Kaliumhalogenide jedoch bequem¹⁷. Die anschließende doppelte Umsetzung von **L10b** mit NaSO₄ liefert das gewünschte Natriumsalz **L10c** in guter Reinheit.

Ein alternatives Verfahren zur indirekten Sulfonierung stellt die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von z. B. Natrium-4-iodbenzolsulfonat **L11**²⁰ mit primären und sekundären Phosphanen zum Aufbau von sulfonierten Phosphanen wie z. B. **L12** dar^{21, 22}.



Gleichung 8

Über die Anwendungsbreite dieses Verfahrens zur Darstellung mehrfach sulfonierter Phosphanen ist jedoch wenig bekannt.

1.2 Problemstellung

Im ersten Teil der Arbeit sollten neuartige sulfonierte Phosphane durch Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen zwischen primären und sekundären Phosphanen und sulfonierten Iodaromaten dargestellt werden. Als Ausgangsverbindungen galt es sulfonierte Derivate des Iodbenzols und Iodnaphthalins herzustellen.

Durch Übertragung der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion auf Chinolinderivate und Sulfonamide mit aromatischen C-I- und C-Br-Bindungen sollten P,N-Liganden dargestellt werden.

Der zweite Teil der Arbeit war der Synthese von Arylphosphanen mit Sulfonsäureestergruppierungen gewidmet. Zum Aufbau dieser Verbindungen galt es die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion einzusetzen. Durch den Einsatz lipophiler sulfonierter Iodaromaten sollte die Löslichkeit aller Edukte in organischen Solventien ermöglicht werden und „geschützte“ Derivate der sulfonierten Phosphane zugänglich werden. Durch Abspaltung der „Schutzgruppe“ sollte die gezielte Umwandlung in wasserlösliche Alkali-sulfonatophenyl-arylphosphane ermöglicht werden.

Der dritte Teil dieser Arbeit widmet sich schließlich der gezielten Synthese sulfonierter wasserlöslicher BISBI-Liganden unter Verwendung der im zweiten Teil entwickelten Verfahren. Dabei sollten die Sulfonatgruppen an definierten Positionen des aromatischen Ringsystems gezielt eingeführt werden. Besonderes Interesse galt dabei Phosphanliganden, in denen die Sulfonatgruppen im axialchiralen 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat eingeführt werden und die durch Direktsulfonierung nicht zugänglich waren.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen galt es durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie detailliert zu charakterisieren und zu identifizieren. Kristalline Produkte sollten an ausgewählten Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse näher untersucht werden.

2 Synthese von Sulfonatoarylphosphanen

2.1 Derivate des TPPTS durch Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen

Bei der Direktsulfonierung von Arylphosphanen mit Oleum nach Gleichung 3 (s. S. 3) bilden sich Gemische von unterschiedlich hoch substituierten wasserlöslichen Phosphanen und deren Oxide sowie Sulfide⁷. Bei der elektrophilen aromatischen Substitution tritt die Sulfonsäure in die *meta*-Position eines Phenylrestes zum P-Atom ein. Neben TPPTS **L6** entstehen bei der Direktsulfonierung von Ph₃P auch einfach (**L13**/TPPMS) und zweifach (**L14**/TPPDS, s. Abbildung 7) sulfonierte Derivate, deren Trennung nur mit hohem Aufwand gelingt^{8b, 9b}. Die Unterdrückung der Bildung von Phosphanoxiden bei der Synthese dieser Liganden durch Direktsulfonierung ist nach Herrmann *et al.* durch Verwendung von Borsäure im großem Überschuss im Vergleich zur eingesetzten Menge an Triphenylphosphan möglich^{29a}.

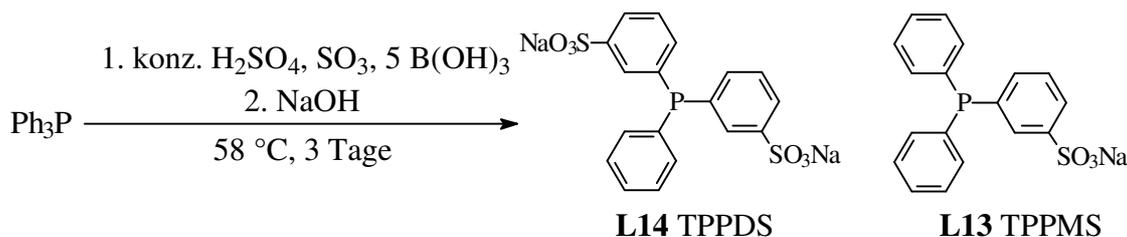


Abbildung 7: Darstellung von TPPDS durch „Direktsulfonierung“, Struktur von TPPMS

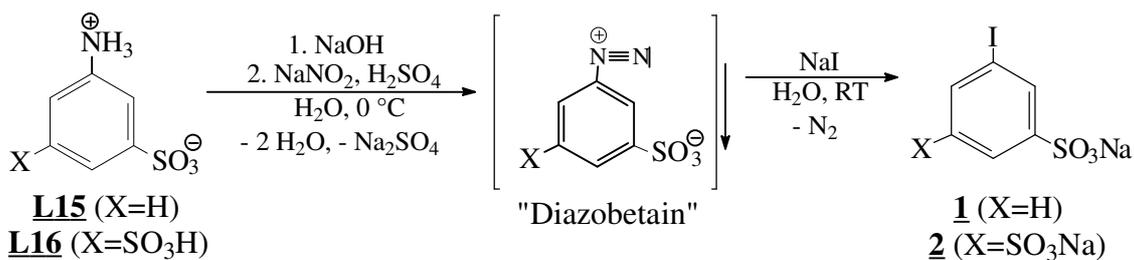
Besondere Schwierigkeiten bereitet dabei jedoch die Abtrennung der Borsäure nach erfolgter Umsetzung, die bisher dem industriellen Einsatz dieses Verfahrens entgegen steht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte unter Anwendung der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplung analog zu Gleichung 8 (s. S. 6) die Darstellung von Derivaten des Triphenylphosphans mit *meta*-ständigen Sulfonsäuresubstituenten untersucht werden. Für das Studium der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion wurden sulfonierte Derivate des Iodbenzols eingesetzt.

2.1.1 Synthese der sulfonierten Iodbenzolderivate **1** und **2**

Sulfonierte Derivate des Iodbenzols lassen sich auf einfache Weise durch Umsetzung der entsprechenden Diazoniumverbindungen mit Nukleophilen wie I/I₃⁻ darstellen. Metanilsäure **L15**²³ ist kommerziell erhältlich, während 5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure **L16**²⁴ von der Bayer AG dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Die Umsetzung von **L15** bzw. **L16**²⁴ nach Gleichung 9 lieferte die Iodaromaten **1**²³ und **2**²⁴ in befriedigenden Ausbeuten.



Gleichung 9

Metanilsäure **L15** wurde als Natriumsalz in Wasser vollständig gelöst. Nach Zugabe von Natriumnitrit wurde die Lösung zügig mit Schwefelsäure versetzt. Das bei der Diazotierungsreaktion gebildete „Diazobetain“ besitzt wohl analog zur Ausgangsverbindung **L15** eine Betainstruktur^{25a}. Die im Rahmen dieser Arbeit als „Diazobetaine“ bezeichneten Verbindungen waren häufig in Wasser schwer löslich und reagierten nur langsam mit Natriumiodid. Als Nebenreaktion entstanden zum Teil Phenolderivate, die mit Aktivkohle entfernt wurden. Die eingengte Lösung wurde anschließend mit NaCl gesättigt, wobei das Produkt in Form von Kristallen anfiel. In gleicher Weise konnte die Verbindung **2** aus **L16** dargestellt werden.

Die Charakterisierung von **1** stützt sich auf das ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektrum. Zur Nummerierung der C-Atome siehe Tab. 1. Die ¹³C{¹H}-NMR Signale für die Kohlenstoffatome C-1 und C-3 lassen sich anhand ihrer chemischen Verschiebungen (C-1: starke Abschirmung durch das Iodat; C-3: Entschirmung durch die Sulfonatgruppe) zuordnen. Mit den ¹³C-NMR Inkrementen des Benzolsystems^{44c} wurden die Zuordnungen für die ¹³C{¹H}-NMR Signale der übrigen Kohlenstoffatome festgelegt. In Tab. 1 sind die berechneten Werte für **1** den gefundenen ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen gegenüber gestellt.

Tab. 1: Chemische Verschiebungen (δC) für **1** und **2** in D₂O [ppm]

C-Atom	1	2	3	4	5	6	
1 (ber.) ^{a)}	95.6	135.7	145.7	125.7	131.3	144.2	<p style="text-align: center;">1</p>
1 (gef.)	93.7	130.9	144.3	125.0	134.4	140.6	
Differenz	-1.9	-4.8	-1.4	-0.7	+3.1	-3.6	
2 (ber.) ^{a)}	96.8	142.5	146.9	124.0			<p style="text-align: center;">2</p>
2 (gef.)	96.4	139.3	147.1	124.4			
Differenz	-0.4	-3.2	+0.2	+0.4			

a) ¹³C-NMR Inkremente in CDCl₃^{44c}

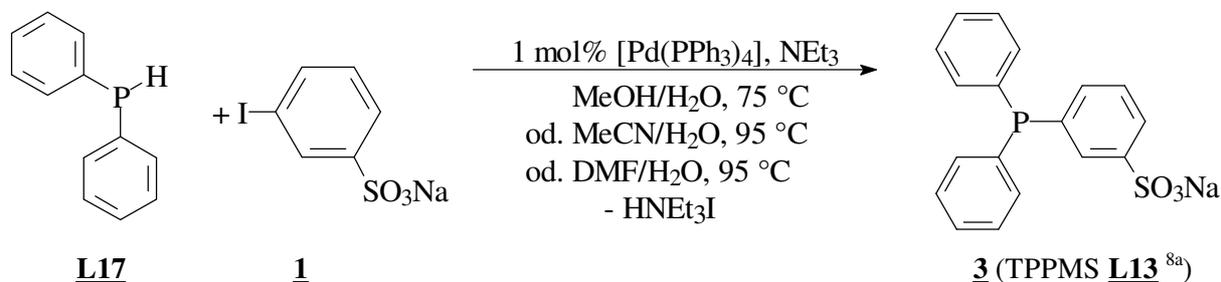
Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen von **2** gelingt aufgrund der C_2 -Symmetrie des Iodaromaten auf einfache Weise. Die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen ^{13}C -NMR Daten für **2** ist kleiner als bei **1**. Die zur Berechnung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR Signale herangezogenen ^{13}C -NMR Inkremente wurden in CDCl_3 bestimmt. Der Effekt des Lösungsmittels (s. Tab. 1) auf die chemische Verschiebung (δC) ist offensichtlich nur gering.

2.2 Darstellung der sulfonierten Phosphane **3** bis **7**

Das Verfahren der Palladium(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion sulfonierter Derivate des Iodbenzols bietet hinsichtlich Reaktionsdauer und Ausbeute an Produkt erhebliche Vorteile gegenüber der nucleophilen Phosphinierung entsprechender sulfonierter Fluoraromaten ²¹. Diese der „Heck-Reaktion“ analoge Reaktion ist für den gezielten Aufbau wasserlöslicher Phosphane gut geeignet ²¹. Dabei wird ein koordinativ ungesättigter 14-Elektronen Pd(0)-Phosphan-Komplex als katalytisch aktive Spezies angesehen, der durch den Einsatz von Tetraakis(triphenylphosphan)-palladium(0) ²⁶ in situ bzw. aus Palladium(II)-acetat in Gegenwart von PH-funktionellen Phosphanen gebildet wird. Zum Mechanismus der in Gegenwart einer Hilfsbase (z. B. NEt_3) durchgeführten Reaktion siehe Stelzer *et al.* ²¹, Buchwald *et al.* ^{27a} und Hartwig *et al.* ^{27b}. Die Synthese von funktionalisierten Phosphanen mit Carboxylat-^{28a}, Guanidinium-^{28b} und Phosphonatgruppen ^{28c} nach diesem Verfahren wurde bereits eingehend untersucht.

2.2.1 Reaktion von Diphenylphosphan mit **1** und **2**

Bei der Umsetzung von **1** mit Diphenylphosphan **L17** ³¹ sollte das Phosphan **3** (**L13** ^{8a}) nach Gleichung 10 zugänglich sein.



Gleichung 10

Bei Zugabe von Ph_2PH zu **1** in Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und NEt_3 beobachtete man die Bildung eines dunkel gefärbten Niederschlages. Dieser Niederschlag bestand wohl aus einem koordinationspolymerem Palladiumphosphid $[\text{Pd}(\text{PPh}_2)]_n$, mit variablem Vernetzungsgrad ^{28a}.

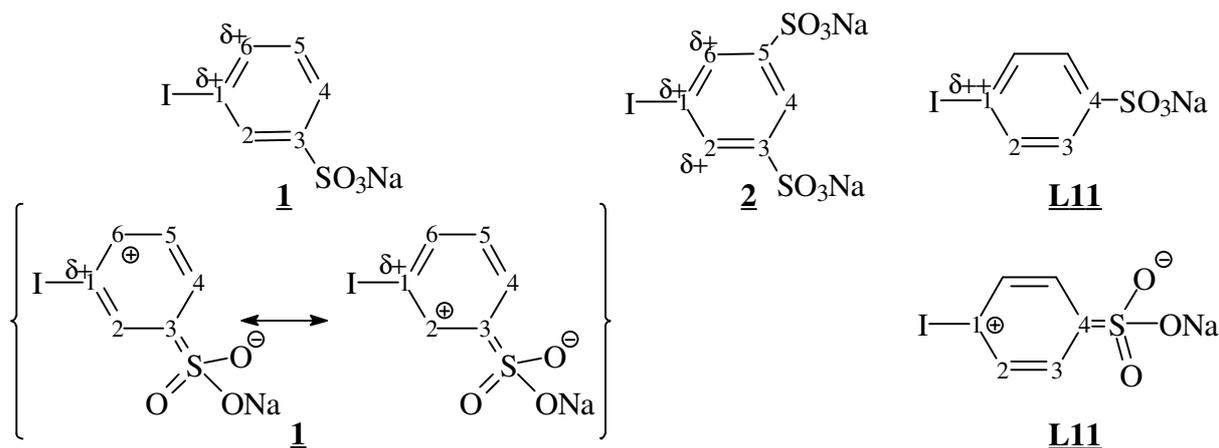
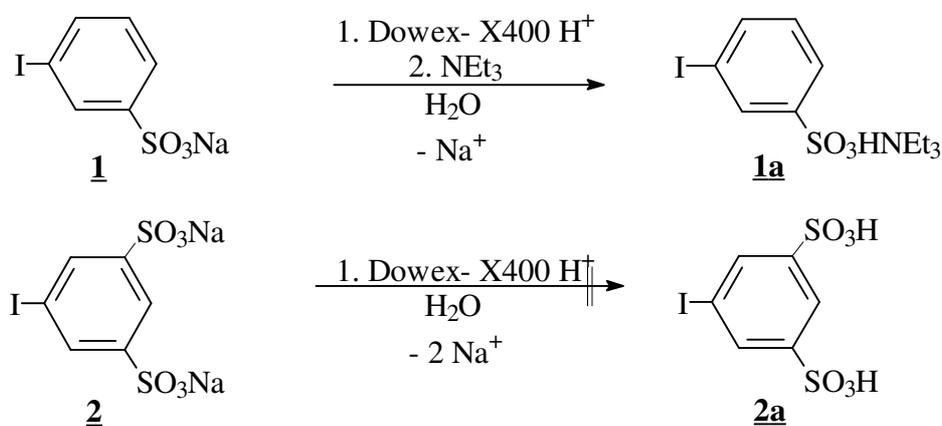


Abbildung 8: Induktive und mesomere Effekte bei den Iodbenzolsulfonaten **1**, **2** und **L11**

Die zweite *meta*-ständige Sulfonatgruppe beim Iodbenzolderivat **2** führt zu einer weiteren Erniedrigung der partiellen Ladungsdichte am Kohlenstoffatom C-2 und C-6. Fitton *et al.* konnten zeigen, daß die oxidative Addition von Halogenaromaten an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ durch *para*-ständige Substituenten 2. Ordnung (z. B. $-\text{NO}_2$) beschleunigt wird³². Das Fehlen der *para*-ständigen Sulfonatgruppe ist im Falle von 3-Iodbenzolsulfonat **1** für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion mit primären und sekundären Phosphanen verantwortlich. Im Falle von **2** unterbleibt wohl die oxidative Addition an die katalytisch aktive Pd(0)-spezies aufgrund der zweiten zum C-Atom C-1 *meta*-ständigen Sulfonatgruppe vollständig.

Ein weiterer Grund für die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit von **1** im Vergleich zu **L11** bei der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion ist dessen geringere Löslichkeit in den für die Umsetzung mit Ph_2PH **L17** und PhPH_2 **L19** geeigneten Lösungsmitteln. Durch Austausch des Na^+ in den Iodbenzolsulfonaten **1** und **2** gegen $[\text{HNEt}_3]^+$ sollte deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht werden.

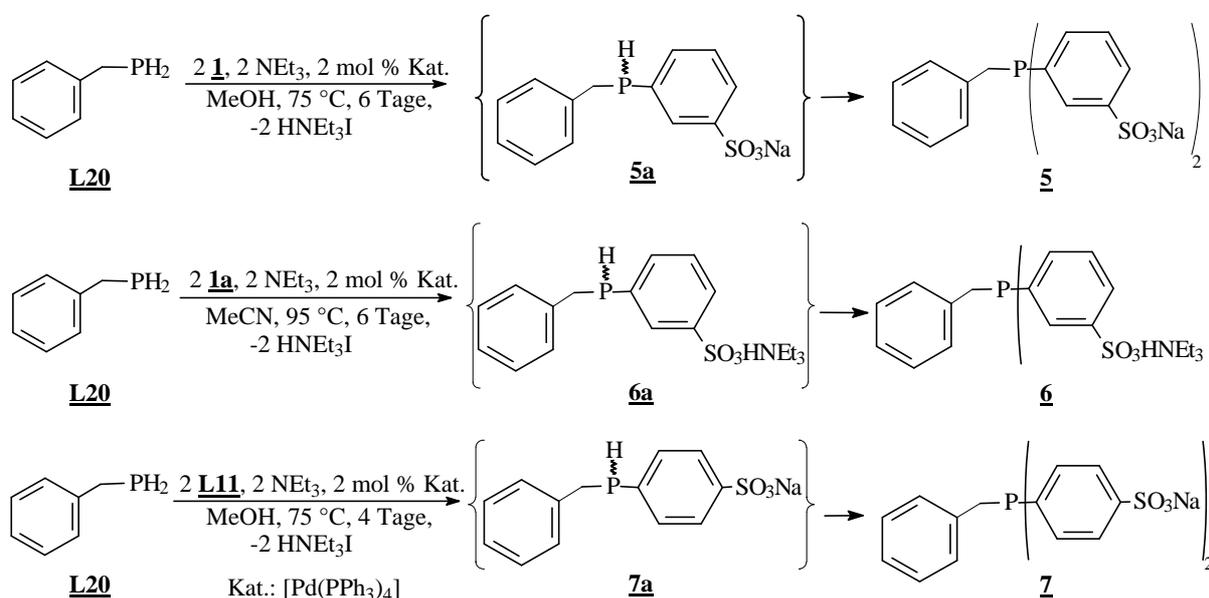


Gleichung 13

Die Überführung von **1** in das Triethylammoniumsalz **1a** gelingt durch Na^+/H^+ -Austausch mit dem sauren Ionenaustauscher Dowex-X400 und anschließender Neutralisation der eluierten Sulfonsäure mit Triethylamin in guter Ausbeute (s. Gleichung 13). Das Triethylammoniumsalz **1a** ist in Acetonitril gut löslich. Die Darstellung der reinen 5-Iodbenzol-1,3-disulfonsäure **2a** gelang aufgrund der zu geringen Acidität des Ionenaustauschers Dowex-X400 nicht.

2.2.3 Reaktionen von Benzylphosphan mit sulfonierten Iodbenzolen **1**, **1a** und **L11**

Um den oben diskutierten Effekt der Position der Sulfonatgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion zu untersuchen, wurde Benzylphosphan **L20**³³ mit den isomeren Iodbenzolsulfonaten **1** und **L11** umgesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses der Löslichkeit des eingesetzten sulfonierten Iodaromaten auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde neben **1** auch das Derivat **1a** verwendet. Um vergleichbare Reaktionsbedingungen zu schaffen, wurde 1 Äquivalent Benzylphosphan **L20** mit 2 Äquivalenten an **1**, **1a** und **L11** und 2 Äquivalenten Triethylamin in gleichen Volumina Lösungsmittel (für **1** und **L11** MeOH, für **1a** MeCN) zur Reaktion gebracht. Als Katalysator dienten jeweils 2 mol % $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (s. Gleichung 14).



Gleichung 14

Aus den auf 75 °C erhitzten Reaktionsgemischen der Umsetzung von Benzylphosphan mit den Iodaromaten **1** und **L11** erfolgte bereits nach 24 Stunden die Abscheidung eines schwarz gefärbten Niederschlags. Dabei handelte es sich wohl um koordinationspolymeres Palladiumbenzylphosphid, das keine katalytische Aktivität aufwies. Daher war eine erneute Zugabe von 2 mol% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ notwendig, um die Reaktionen fortschreiten zu lassen. Bei der Umset-

zung von **L20** mit **1a** in Acetonitril kam es nicht zum Katalysatorabbau unter Abscheidung des schwerlöslichen Pd-phosphids. Die relativen Anteile der bei den Umsetzungen gebildeten sekundären und tertiären Phosphane wurden im Abstand von zwei Tagen durch Messung der ^{31}P -NMR Spektren der Reaktionsmischungen und Integration der Flächen unter den Signalen ermittelt. Neben BnPH_2 ($\delta\text{P} = -125.0$ ppm, t) ließen sich in den ^{31}P -NMR Spektren der Reaktionsgemische die einfach arylierten sekundären Phosphane **5a** ($\delta\text{P} = -39.1$ ppm, d, $^1J_{\text{PH}} = 215$ Hz), **6a** ($\delta\text{P} = -38.3$ ppm, d, $^1J_{\text{PH}} = 215$ Hz), **7a** ($\delta\text{P} = -38.9$ ppm, d, $^1J_{\text{PH}} = 210$ Hz) und die tertiären Phosphane **5** ($\delta\text{P} = -6.3$ ppm, s), **6** ($\delta\text{P} = -6.5$ ppm, s), **7** ($\delta\text{P} = -7.4$ ppm, s) nachweisen. Die beobachteten Signalmultiplizitäten und die chemischen Verschiebungen δP [Vergleich **7**: $\delta\text{P} = -9.2$ ppm (D_2O); **7a**: $\delta\text{P} = -37.1$ ppm (CD_3OD)²²] sichern diese Zuordnungen ab.

Der Reaktionsverlauf ist für die Umsetzungen nach Gleichung 14 (S. 14) in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt. Aus Abbildung 9 und 10 ist zu ersehen, daß die sekundären Phosphane **5a**, **6a** und **7a** als Zwischenstufen der zweifachen Arylierung von Benzylphosphan auftreten.

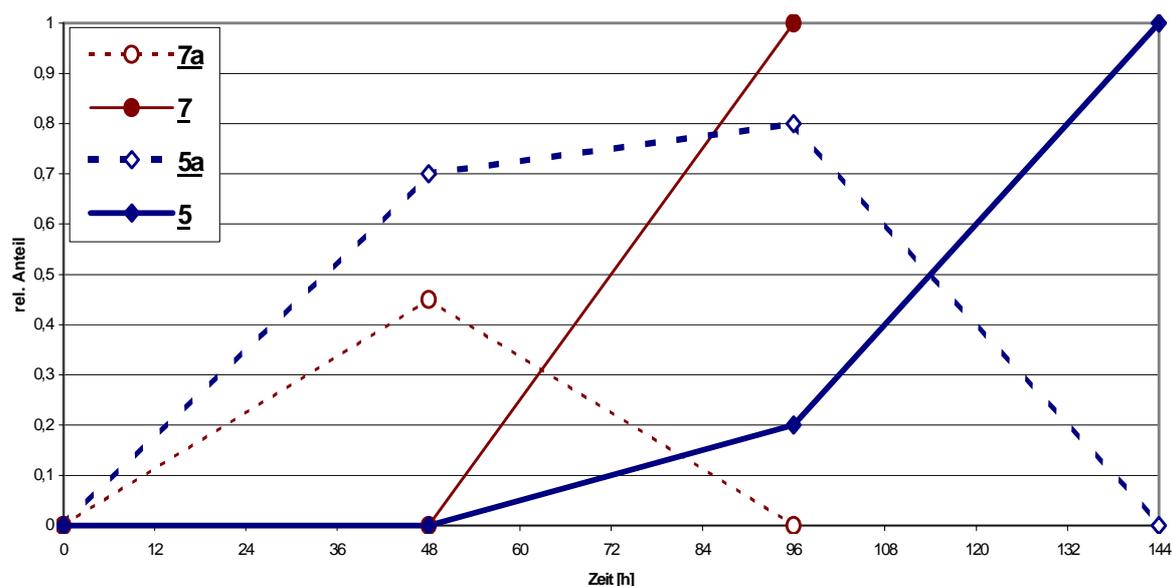


Abbildung 9: Vergleich der relativen Anteile der gebildeten Phosphane **5**, **5a**, **7** und **7a**

Die vollständige Umsetzung des eingesetzten BnPH_2 erfolgt im Falle der Reaktion mit **L11** rascher zum tertiären Phosphan **7** als mit **1** zum Phosphan **5**. Dies belegt, daß die Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktion zum tertiären Phosphan durch eine *para*-ständige Sulfo-natgruppe beschleunigt (96 h für **L11**, 144 h für **1**) wird. Bei der Umsetzung von **1** mit Benzylphosphan kommt es zur vorübergehenden Anreicherung des sekundären Phosphans **5a**, während **7a** rascher zum tertiären Phosphan **7** weiter reagiert (s. Abbildung 9).

Trotz der geringeren Löslichkeit von **1** in MeOH im Vergleich zum Triethylammoniumsalz **1a** in MeCN bildet sich das sekundäre Phosphan **5a** bei 75 °C rascher (s. Abbildung 10) als das analoge Phosphan **6a** bei 95 °C. Die vollständige Umsetzung zu den tertiären Phosphanen **5** bzw. **6** ist dagegen in beiden Fällen erst nach 144 h abgeschlossen.

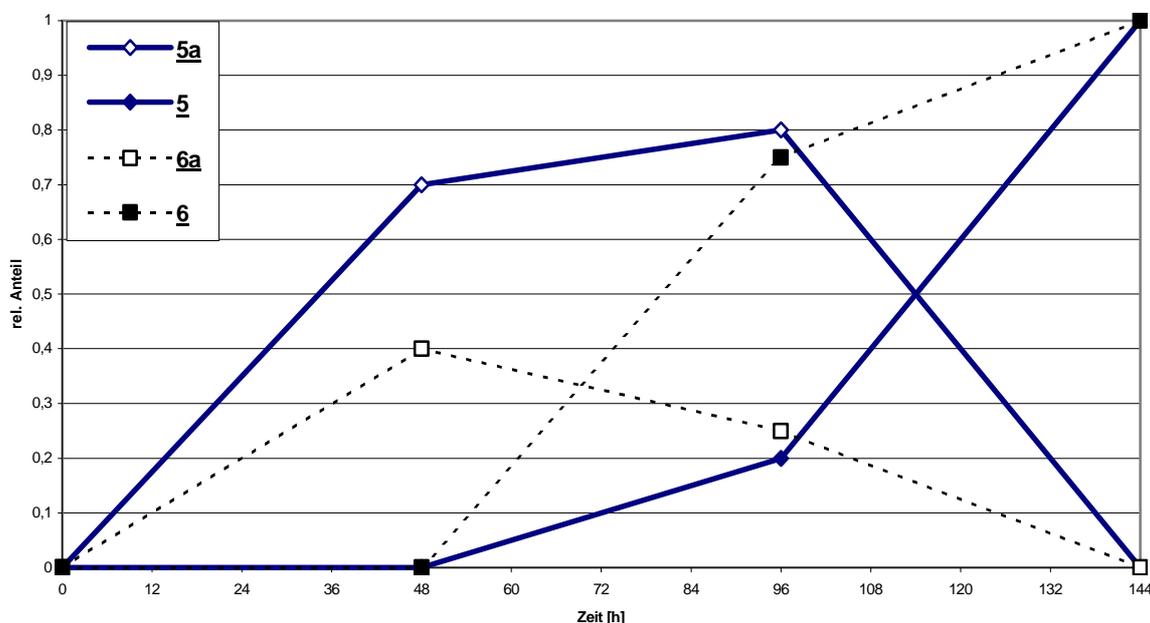
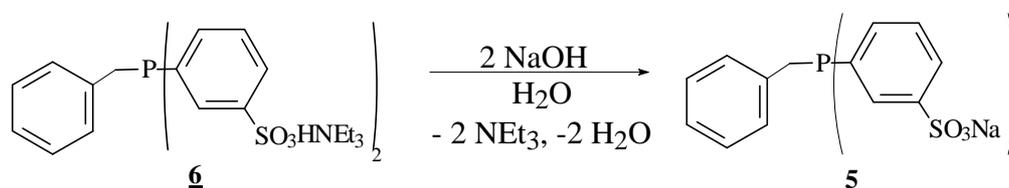


Abbildung 10: Vergleich der relativen Anteile der gebildeten Phosphane **5**, **5a**, **6a** und **6**

Die Isolierung der intermediär auftretenden sekundären Phosphane **5a**, **6a** und **7a** gelang nicht, da die Abtrennung von den gleichzeitig gebildeten tertiären Phosphanen (**5**, **6**, **7**) und den nicht vollständig umgesetzten Iodbenzolsulfonaten (**L11**, **1**, **1a**) aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten nicht möglich war. Das tertiäre Phosphan **7** wurde von Herd auf analoge Weise, wie unter Gleichung 14 (S. 14) beschrieben, synthetisiert²².

Das Phosphan **6** wurde durch Zugabe von NaOH in das Derivat **5** nach Gleichung 15 überführt und isoliert.



Gleichung 15

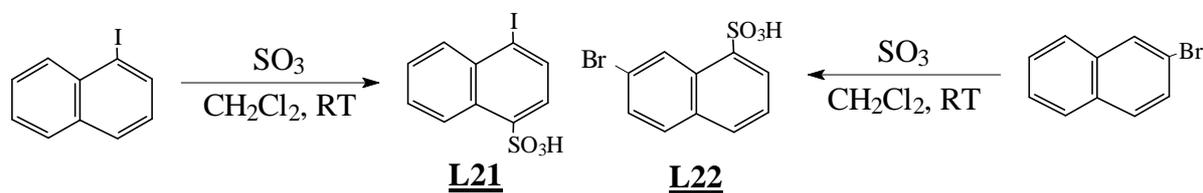
2.3 Synthese von wasserlöslichen Naphthyl-diphenylphosphanen

Durch Einführung eines dreifach sulfonierten Naphthylsubstituenten in das Phosphangerüst sollten Liganden mit erhöhter Wasserlöslichkeit und räumlicher Trennung des Moleküls in einen lipophilen und einen hydrophilen Teil zugänglich werden. Die hohe Wasserlöslichkeit

der sulfonierten Phosphane ist für die im Zweiphasensystem durchgeführte Rhodium(I)-katalysierte Hydroformylierung von Bedeutung, um Verluste an Rhodium durch sukzessives Ausschleppen mit dem Produkt (sogenanntes „Leaching“) zu verhindern.

Sulfonierte Derivate des 1- bzw. 2-Fluornaphthalins und 1- bzw. 2-Iodnaphthalins sind nicht kommerziell erhältlich und ihre Darstellung wurde in der Literatur nur wenig detailliert beschrieben³⁴. Als Ausgangsverbindungen für ihre Synthese boten sich entsprechende Derivate des 1- bzw. 2-Aminonaphthalins an. Auf die Darstellung sulfonierter Fluornaphthalinderivate durch eine Schiemann Reaktion³⁵ wurde dabei verzichtet, da die Abtrennung des bei anschließender nukleophiler Phosphinierung mit Ph_2PK gebildeten KF (ähnlich **L10**, Gleichung 6, S. 6) als wenig aussichtsreich erschien.

Die Direktsulfonierung von 1-Iodnaphthalin liefert nur einfach substituierte, mäßig wasserlösliche Derivate. 2-Iodnaphthalin als potentielles Ausgangsmaterial für die Synthese sulfonierter Derivate ist kommerziell nicht erhältlich. Cerfontain *et al.* untersuchten die Umsetzungen von 1-Iod- und 2-Bromnaphthalin mit SO_3 anhand von $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Reaktionsmischungen³⁶. Dabei wurden 4-Iodnaphthalin-1-sulfonsäure **L21**, bzw. 7-Bromnaphthalin-1-sulfonsäure **L22** als Hauptprodukte identifiziert.

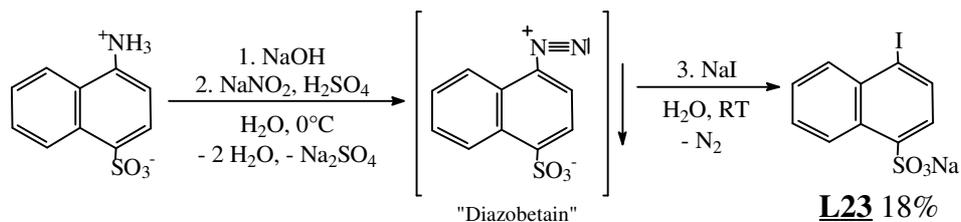


Gleichung 16

Durch die Erhöhung der Menge an SO_3 konnten Mischungen aus zwei- und dreifach sulfonierten Iodnaphthalinen erhalten werden, deren Auftrennung nicht beschrieben ist³⁶.

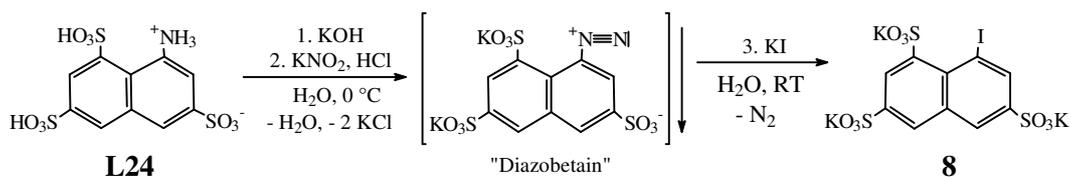
2.3.1 Synthese der isomeren Iodnaphthalintrisulfonate **8** und **9**

Für die Darstellung der isomeren Iodnaphthalintrisulfonate **8** und **9** bot sich die Diazotierung von entsprechend sulfonierten Aminonaphthalinen und anschließende Umsetzung der als Zwischenprodukte gebildeten Diazoniumsalze mit NaI an. Die Synthese von **L23** verläuft nach diesem Verfahren jedoch nur mit mäßiger Gesamtausbeute (Gleichung 17)³⁷. Dies ist wohl auf die Bildung von Azokupplungsprodukten zurückzuführen, die in Abhängigkeit von der Konzentration der Diazoniumsalze und dem pH-Wert der Reaktionslösung bevorzugt auftreten können³⁸. Die Beseitigung dieser Nebenprodukte durch Kochen mit Aktivkohle führt zu einer erheblichen Verringerung der Ausbeute an **L23**³⁷.



Gleichung 17

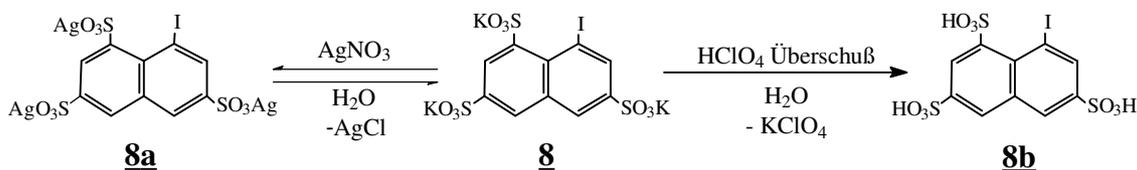
Durch die Umsetzung von **L24**^{39a} mit KOH, Zugabe von Kaliumnitrit und Zutropfen von HCl läßt sich das entsprechende „Diazobetain“ nach Gleichung 18 herstellen.



Gleichung 18

Dieses in Wasser mäßig lösliche Diazobetain konnte durch anschließende Zugabe von Kaliumiodid bei Raumtemperatur unter langsamer Stickstoffentwicklung in das dreifach sulfonierete 1-Iodnaphthalinderivat **8** überführt werden (s. Gleichung 18).

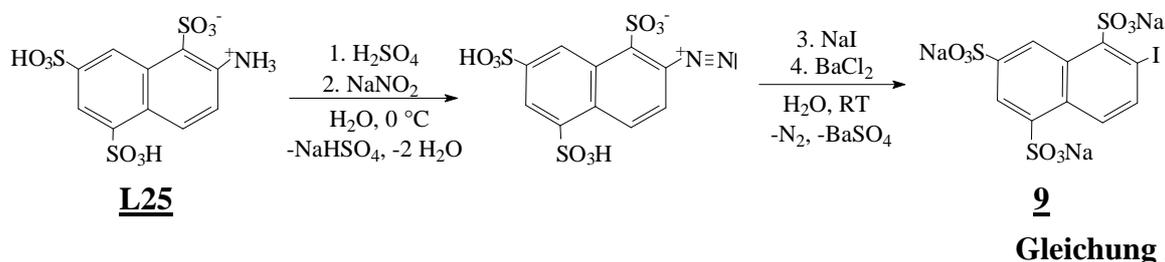
Während die Iodbenzolsulfonate **1** und **2** durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt werden konnten, gelingt die Abtrennung des bei der Darstellung von **8** nach Gleichung 18 entstandenen Kaliumchlorids nicht mehr, da alle Reaktionsprodukte sehr gut wasserlöslich sind. Durch Zugabe von Barium-, Calcium-, Blei- und Silbersalzen zu einer wäßrigen Lösung des Rohproduktes von **8** sollten die entsprechenden Salze (z. B. **8a** Gleichung 19) aus Wasser ausgefällt werden. Die Ba-, Ca- und Pb-Salze von **8** erwiesen sich jedoch nicht als schwerlöslich in Wasser. Durch Zugabe von Silbernitrat zu einer Lösung von **8** wurde das im Rohprodukt enthaltene Chlorid (s. Gleichung 18) als AgCl gefällt und abfiltriert. Das Trisilbersalz **8a** wurde nach Verdampfen des Wassers bei RT als Salzbrei erhalten, der noch KNO₃ enthielt.



Gleichung 19

Durch Zugabe von Perchlorsäure zum erhaltenen Rohprodukt von **8** wurde die Sulfonsäure **8b** dargestellt. Das nach Abfiltrieren des gefällten Kaliumperchlorats erhaltene Produkt **8b** enthielt nach der durchgeführten Elementaranalyse weiterhin ca. 30 % des nach Gleichung 18 im Rohprodukt von **8** befindlichen Kaliumchlorids.

Um Unterschiede in der Reaktivität der α - und β -Position des Naphthalinsystems bei der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion zu untersuchen, wurde das 2-Iodnaphthalinderivat **9** nach Gleichung 20 dargestellt.



Dazu wurde **L25**⁴⁰ in schwefelsaurer Suspension zuerst in das Diazoniumsalz überführt. Die anschließende Umsetzung mit NaI führte unter Stickstoffentwicklung zum 2-Iodnaphthalinderivat **9**. Durch Zugabe von BaCl₂ wurde die überschüssige Schwefelsäure als BaSO₄ gefällt und die intensiv gefärbten Azokupplungsprodukte mit Aktivkohle abgetrennt. Der durch Einengen des Filtrats erhaltene Kristallbrei enthielt NaCl, das nicht durch Umkristallisieren aus Wasser abgetrennt werden konnte.

Die sulfonierten Iodnaphthaline **8** und **9** lassen sich zwar aus den entsprechenden Aminoderivaten darstellen und NMR-spektroskopisch (siehe nächstes Kapitel) charakterisieren, ihre Reinigung gelang jedoch nicht. Die Zusammensetzung des Trikalium-8-iodonaphthalin-1,3,6-trisulfonates **8** und dessen Derivaten **8a** und **8b** in Hinblick auf Kristallwasser und Metallgehalt konnte durch Elementaranalysen nicht genau bestimmt werden.

2.4 Charakterisierung der sulfonierten Naphthalinderivate

Für den Aufbau von Phosphanliganden mit sulfonierten Naphthylresten wurden Derivate des 1- und 2-Iodnaphthalins aus den entsprechenden Aminoderivaten hergestellt. Zur näheren Charakterisierung von **L24**, **L25**, **8** und **9** wurden die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren herangezogen. Zur Absicherung der Signalzuordnungen der ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurde auch die 8-Aminonaphthalin-1,3,5-trisulfonsäure **L26**⁴¹ mit in die Untersuchung einbezogen.

Die Überprüfung der analytischen Daten (z. B. Bestimmung der Äquivalentmassen durch Titration mit NaOH) der isomeren Aminonaphthalintrisulfonsäuren (**L24**, **L25** und **L26**, s. Abbildung 11) ergab Abweichungen der Elementaranalysen in Bezug auf die experimentell bestimmten C-, H- und N-Gehalte (s. Tab. 2). Diese Ergebnisse sind auf eine unvollständige Verbrennung der Proben zurückzuführen. Zur Reinigung dieser Verbindungen wurde, wie am Beispiel von **L24** (das als Trinatriumsalz **L24a** vorlag) gezeigt werden konnte, die flash

chromatography eingesetzt^{39b}. Nach diesem Verfahren lassen sich jedoch nur begrenzte Mengen rein darstellen.

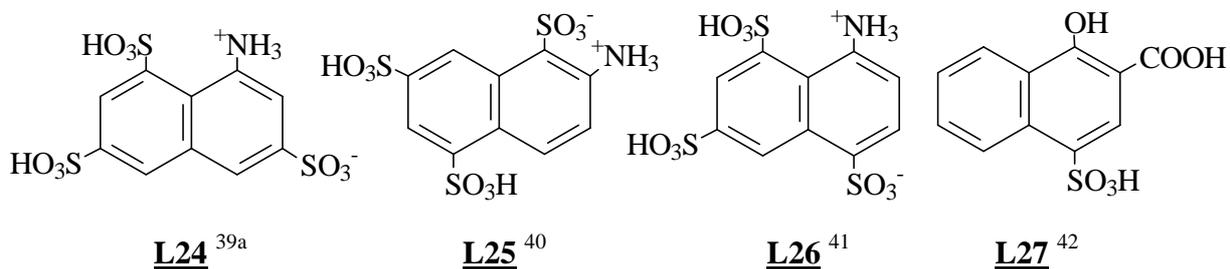


Abbildung 11: Isomere Aminonaphthalintrisulfonsäuren **L24**, **L25**, **L26** und Naphthoesäure **L27**

Tab. 2: Daten der Elementaranalysen und Vergleich mit den berechneten Werten für C₁₀H₉NO₉S₃

Verbindung	Gehalt C [%]	Gehalt H [%]	Gehalt N [%]
L24 gef.	27.3	2.0	3.2
L25 gef.	20.6	2.5	2.3
L26 gef.	22.5	1.7	2.2
C ₁₀ H ₉ NO ₉ S ₃ ber.	31.3	2.4	3.7

Eine eindeutige Strukturaufklärung der sulfonierten Aminonaphthaline und der daraus hergestellten Iodnaphthalinderivate **8** und **9** sollte durch die kombinierte Analyse von ¹³C- und ¹H-NMR Spektren erreicht werden. Bisher wurden diese Verbindungen analytisch über ihre Retentionszeiten in der HPLC (**L25**^{39b}) bzw. durch oxidativen Abbau der Aminonaphthalintrisulfonsäuren mit konz. HNO₃ identifiziert⁴¹.

Arbeiten zur Analyse der ¹³C-NMR Spektren substituierter Naphthaline und die zweifelsfreie Zuordnung der Signale gehen zu einem großen Teil auf Ernst^{43a-d} zurück. Dabei wurden verschiedene Amino-^{43a}, Hydroxy-^{43b} und Halogen-naphthaline^{43c, 43d} als Modellsubstanzen eingesetzt, um elektronische Effekte dieser Substituenten auf die Lage der ¹³C-NMR Resonanzen zu untersuchen. Lajunen *et al.* beschreiben die Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR Signale der 1-Hydroxy-4-sulfon-2-naphthoesäure **L27**⁴² (s. Abbildung 11).

Wegen der Schwerlöslichkeit der im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Aminonaphthalintrisulfonsäuren in Wasser wurden Maßlösungen dieser Verbindungen hergestellt. Jede NMR Probe enthielt 80 mg der jeweiligen Aminonaphthalintrisulfonsäure, die in 0.8 ml D₂O suspendiert und anschließend solange mit NaCO₃ versetzt wurde, bis eine klare Lösung entstand. Durch diese Vorgehensweise sollten Konzentrationseffekte auf die chemischen Verschiebungen weitgehend eliminiert werden.

2.4.1 Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **L24a**

Um eine zweifelsfreie Zuordnung von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen zu erhalten, wurde die zweidimensionale ^{13}C -INADEQUATE NMR Methode eingesetzt^{44a}. Dabei lassen sich ausgehend von einem eindeutig zugeordneten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal aufgrund der beobachtbaren $^1\text{J}_{\text{CC}}$ -Kopplungen die Verknüpfungen im Kohlenstoffgerüst ableiten und die Zuordnung aller $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale festlegen. Die besonders bei polycyclischen Aromaten schwierige Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der Kohlenstoffatome an Verknüpfungsstellen (z. B. Naphthalin: C-9 und C-10, zur Numerierung der Kohlenstoffatome s. Abbildung 12) wird hierbei besonders erleichtert. Nicht mit dem Kohlenstoffisotop C-13 angereicherte Substanzen verlangen allerdings konzentrierte NMR Proben aufgrund der geringen Häufigkeit von Isotopomeren mit zwei benachbarten ^{13}C -Atomen. Weiterhin sind sehr lange Wartezeiten zwischen den einzelnen Pulsfolgen notwendig, um die Relaxation der quaternären Kohlenstoffatome zu gewährleisten. Damit kommt es zu sehr langen Akkumulationszeiten, so daß diese Methode nur für eine Verbindung angewandt wurde.

2 g von 8-Aminonaphthalin-1,3,6-trisulfonsäure **L24** wurden in 2 ml D_2O suspendiert und durch Zugabe von Natriumcarbonat in das sehr gut lösliche Trisnatriumsalz **L24a** überführt. Nach 14 Tagen konnte das in Abbildung 12 gezeigte zweidimensionale ^{13}C -INADEQUATE Spektrum erhalten werden.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der Kohlenstoffatome C-9 und C-10 sind leicht von den restlichen Resonanzen zu unterscheiden, da nur diese drei $^1\text{J}_{\text{CC}}$ -Kopplungen zu den benachbarten drei Bindungspartnern aufweisen. Die Zuordnung soll am Beispiel für das Kohlenstoffatom C-10 verdeutlicht werden. Neben den $^1\text{J}_{\text{CC}}$ -Kopplungen zu ① und ② tritt eine weitere zum ^{13}C -Kern des C-Atoms C-9 auf. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale ① und ② sind den Kohlenstoffatomen C-4 und C-5 zuzuordnen. Diese Zuordnung wird durch das ^{13}C -NMR Spektrum von **L24a** gestützt, da das Signal bei $\delta\text{C} = 135.9$ ppm (C-10) in Form eines Singulets zu beobachten ist. C-9 ist neben C-10 mit den quaternären Kohlenstoffatomen C-1 und C-8 (③ und ④) verbunden. Im ^{13}C -NMR Spektrum von **L24a** erscheint die Resonanz für C-9 als nicht aufgelöstes Multiplettsignal. Aus dem ^{13}C -INADEQUATE Spektrum von **L24a** ergibt sich nach der Zuordnung von C-4 und C-5 die weitere Zuordnung. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal ② (C-4) zeigt im ^{13}C -INADEQUATE Spektrum eine $^1\text{J}_{\text{CC}}$ -Kopplung mit der Resonanz bei $\delta\text{C} = 142.0$ ppm (C-3), diese wiederum zum Signal bei $\delta\text{C} = 111.5$ ppm (C-2) und letztere zu ③ (C-1). Der aromatische Ring wird durch die zu beobachtende $^1\text{J}_{\text{CC}}$ -Kopplung zwischen ③ (C-1) und dem Signal für C-9 geschlossen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz ① (C-5) zeigt im ^{13}C -

INADEQUATE Spektrum eine $^1J_{CC}$ -Kopplung zum Signal bei $\delta C = 139.0$ ppm (C-6), diese zur Resonanz $\delta C = 125.0$ ppm (C-7) und schließlich zu ④ (C-8). Das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Signal ④ für das Kohlenstoffatom C-8 schließt durch die zu beobachtende $^1J_{CC}$ -Kopplung mit C-9 den zweiten aromatischen Ring.

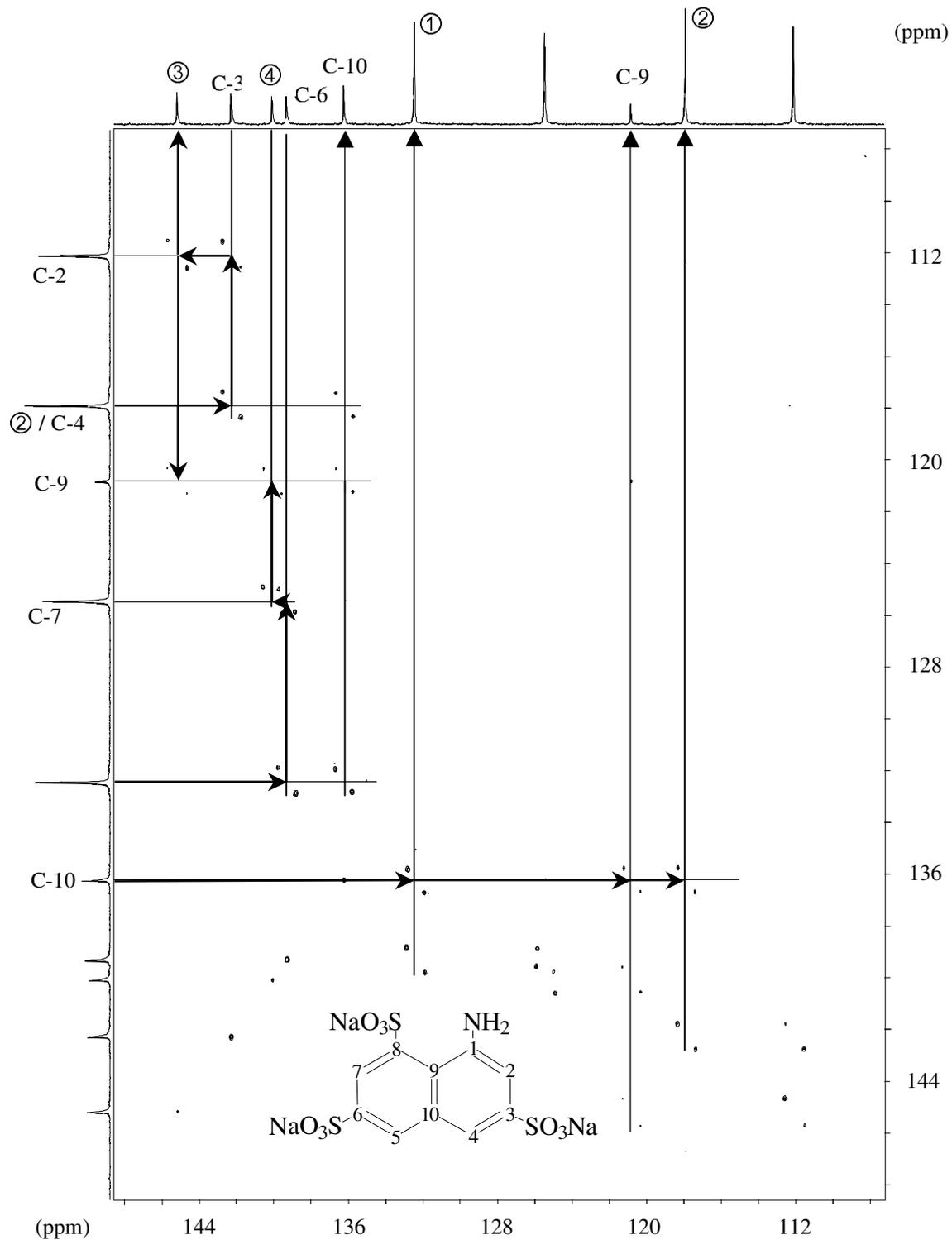


Abbildung 12: Das 62.5 MHz ^{13}C -INADEQUATE Spektrum von **L24a**

2.4.2 Alternativmethode zur Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale des 1-Naphthylamins

Da die Aufnahme weiterer ^{13}C -INADEQUATE Spektren zu zeitaufwendig war, wurde eine alternative Methode für die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für Aminonaphthalinderivate erarbeitet. Dabei wird der Umstand genutzt, daß starke Veränderungen der chemischen Verschiebungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zu beobachten sind, wenn der $+M$ -Effekt der Aminogruppe durch Protonierung aufgehoben wird. Diese relativen Veränderungen der chemischen Verschiebungen sind pH-Wert abhängig und sollen weiterhin als $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ [$\Delta\delta\text{C}(\text{pH}) = \delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung- $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Aminoverbindung, $n = 1$ bis 10] bezeichnet werden. In Tab. 3 sind die berechneten $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für Anilin aufgeführt. Vergleichbare Daten wurden für 1-Naphthylamin bisher nicht beschrieben. Um zu diesen Werten zu gelangen wurde das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 1-Naphthylamin mit Trifluoressigsäure im molaren Verhältnis 1:2 in CDCl_3 aufgenommen. Abbildung 13 zeigt die beschriebenen ^{13}C -NMR Inkremente für Anilin bzw. das Aniliniumkation und 1-Naphthylamin in CDCl_3 , sowie die berechneten Daten für 1-Naphthylammonium-trifluoracetat. Die damit zu berechnenden $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für das 1-Naphthylamin sind in Tab. 4 gezeigt und können anschließend zur Zuordnung der ^{13}C -NMR Spektren der sulfonierten Aminonaphthaline verwendet werden.

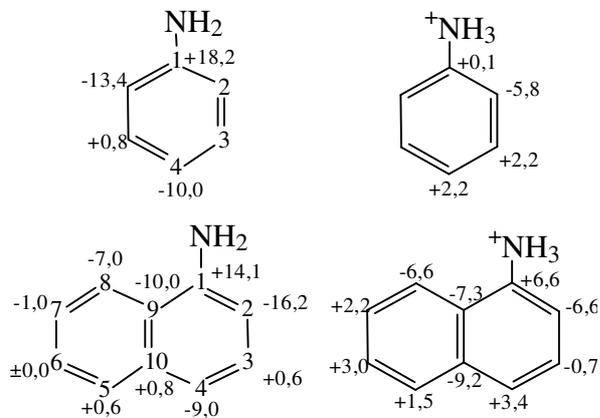


Abbildung 13: ^{13}C -NMR Inkremente [ppm]

Tab. 3: $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für Anilin

C-Atom	1	2	3	4
Aniliniumtrifluoracetat	+0.1	-5.8	+2.2	+2.2
Anilin	+18.2	-13.4	+0.8	-10.0
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-18.1	+7.4	+1.4	+12.2

^{13}C -NMR Inkremente [ppm] bezüglich C_6H_6 ^{44c}

Tab. 4: $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für 1-Naphthylamin

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-Naphthylammoniumtrifluoracetat	+6.6	-6.6	-0.7	+3.4	+1.5	+3.0	+2.2	-6.6	-7.3	-9.2
1-Naphthylamin	+14.1	-16.2	+0.6	-9.0	+0.6	±0.0	-1.0	-7.0	-10.0	+0.8
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-7.5	+9.4	-1.3	+12.4	+0.9	+3.0	+3.2	+0.4	+2.7	-10.0

^{13}C -NMR Inkremente [ppm] bezüglich Naphthalin^{44d}

Ein Vergleich der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte zeigt für das Kohlenstoffatom C-1 eine starke Abschirmung der ^{13}C -NMR Resonanzen beim Übergang von der Amino- zur Ammoniumverbindung, wobei dieser Effekt beim Anilin signifikant größer ist als beim 1-Naphthylamin. Der Vergleich des $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wertes für C-2 des Anilins [$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ für C-2 = $\delta\text{C}_{\text{C-2}}$ der Ammoniumverbindung - $\delta\text{C}_{\text{C-2}}$ der Aminoverbindung] mit den $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werten für C-2 und C-9 beim 1-Naphthylamin zeigen jedoch eine sehr unterschiedliche Entschirmung. So wird C-2 im Naphthalinsystem stärker entschirmt als das verbrückende Kohlenstoffatom C-9, was mit Hilfe der relativen Ladungsdichten zu erklären ist ⁴⁵.

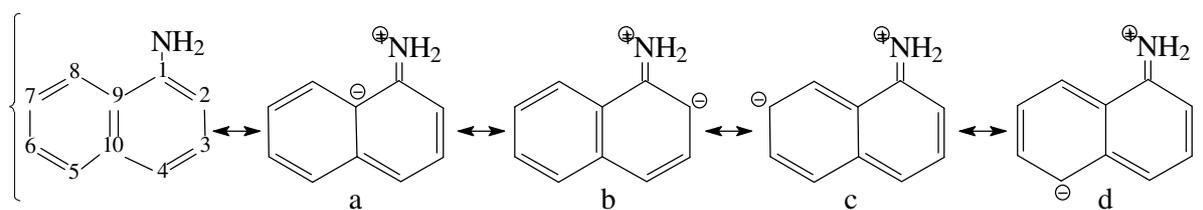


Abbildung 14: Mesomere Grenzformeln des 1-Naphthylamins

Diese unterschiedlichen Ladungsdichten sind durch die Beteiligung der kanonischen Formen für 1-Naphthylamin (s. Abbildung 14) zu beschreiben. Danach hat die Form a wegen der Aufhebung der Aromatizität beider Ringe weniger Einfluß auf die Lage der Signale für C-2/C-9 beim 1-Aminonaphthalin als die Form b. Durch Aufhebung dieser Formen bei 1-Naphthylammonium-trifluoracetat ergeben sich entsprechend stärkere bzw. schwächere Veränderungen der chemischen Verschiebungen der Resonanzen für die Kohlenstoffatome C-2 bzw. C-9. Bei den Aminoverbindungen lassen sich keine Grenzformeln formulieren, die eine Änderung der Ladungsdichte der zur Aminogruppe *meta*-ständigen Kohlenstoffatome C-3/C-10 vermitteln. Dies stimmt mit dem kleinen $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wert beim Anilin (C-3, Tab. 3) überein. Dagegen sind die $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für die Kohlenstoffatome C-3 und C-10 beim 1-Naphthylamin (Tab. 4) sehr unterschiedlich, was nur unzureichend auf induktive Effekte der Amino- bzw. Ammoniumgruppe zurückzuführen ist. Die zur Aminogruppe *para*-ständigen C-Atome C-4 beim Anilin und 1-Naphthylamin weisen nur kleine Unterschiede bei den $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werten auf, was für einen ähnlich starken induktiven Effekt der Amino- bzw. Ammoniumgruppe spricht.

Die Kohlenstoffatome C-5 bis C-7 des Naphthalinsystems weisen relativ kleine $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte auf, obwohl kanonische Formen wie c und d formuliert werden können, die eine Änderung der Ladungsdichte bei Aufhebung des mesomeren Effektes der Aminogruppe vermuten lassen. Dieser Effekt dürfte analog zur Form a jedoch wegen Aufhebung der Aromatizität in beiden Ringen relativ gering sein.

2.4.3 Analyse des ^{13}C -NMR Spektrums von **L24**

Am Beispiel von **L24** sollte untersucht werden, inwieweit sich das für das 1-Naphthylamin erarbeitete „ $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Inkrementensystem,“ für die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale einsetzen ließ. Dazu wurde sowohl das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Trinatriumsalzes (Aminoverbindung), als auch das entsprechende Spektrum der freien Sulfonsäure (Ammoniumverbindung) in niedrigeren Konzentrationen in D_2O vermessen. Zur Bestimmung der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte [= $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung- $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Aminoverbindung, $n=1$ bis 10] für sulfonierte Aminonaphthalinderivate wurden zuerst zehn ^{13}C -NMR Signalpaare gebildet. Unter einem ^{13}C -NMR Signalpaar soll im weiteren Verlauf der NMR-Diskussion das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ eines C-Atoms C-n der Aminoverbindung und die entsprechende Resonanz $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung verstanden werden. Die Bildung der ^{13}C -NMR Signalpaare für das Salz **L24a** und die Säure **L24** erfolgte aufgrund gleicher Signalmultiplizitäten und ähnlicher $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten ($n=1$ bzw. 3) in den ^{13}C -NMR Spektren. Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise zur Bildung der ^{13}C -NMR Signalpaare sind in Abbildung 15 die ^{13}C -NMR Resonanzen für das Kohlenstoffatom C-2 in den mit Pfeilen gekennzeichneten Kästchen hervorgehoben.

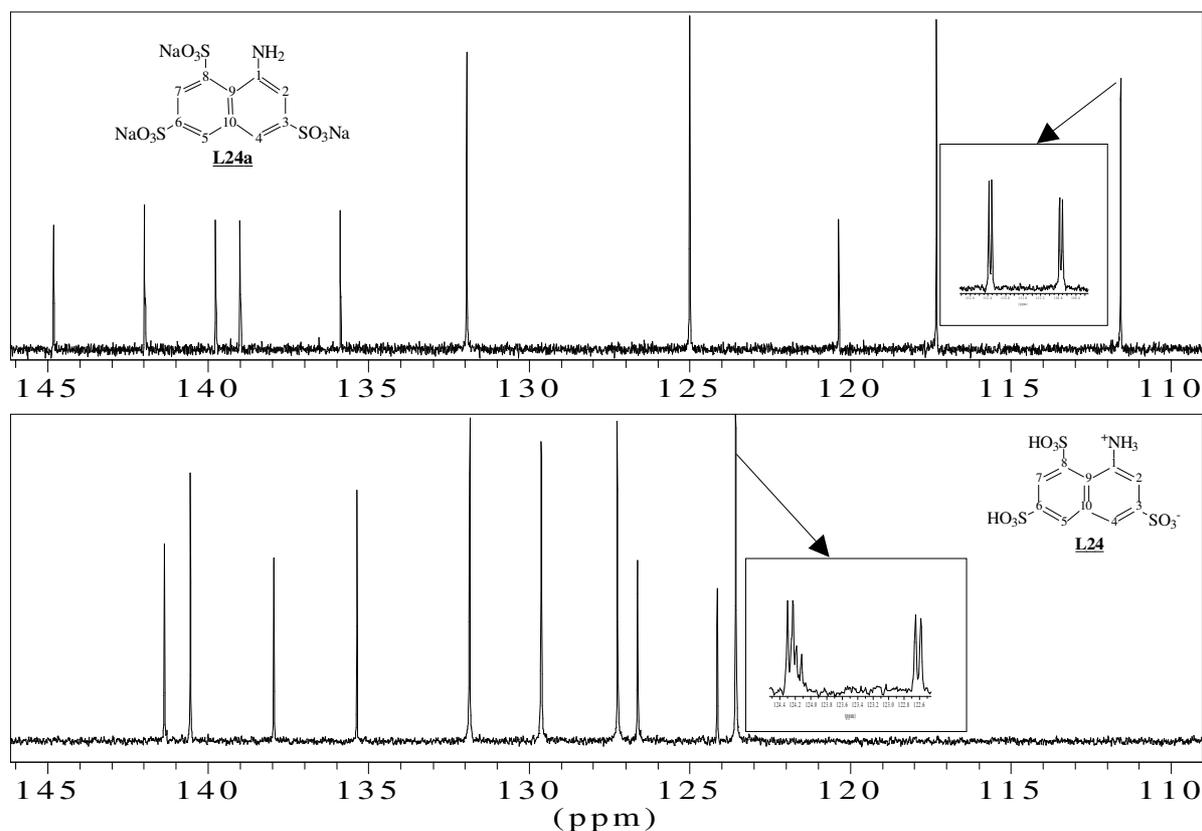


Abbildung 15: Die 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **L24a** (oben) und **L24** (unten) in D_2O

Die ^{13}C -NMR Signalpaare für die vier substituierten Kohlenstoffatome (C-1, C-3, C-6, C-8) können aufgrund fehlender $^1\text{J}_{\text{CH}}$ - und $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen nicht gebildet werden. Die Bildung dieser vier ^{13}C -NMR Signalpaare läßt sich jedoch indirekt unter Verwendung der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für 1-Naphthylamin finden.

Dazu werden den für C-1, C-3, C-6 und C-8 durch ^{13}C -INADEQUATE bestimmten ^{13}C -NMR Signalen von **L24a** die entsprechenden ^{13}C -NMR Resonanzen von **L24** gegenüber gestellt und die $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte [= $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung- $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Aminoverbindung, n= 1, 3, 6 und 8] berechnet (Tab. 5). Ein Vergleich mit den beim 1-Aminonaphthalin (s. Tab. 4, S. 23) ermittelten $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte ermöglicht eine sichere Zuordnung.

Tab. 5: Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für **L24** [ppm]

C-Atom	C-1	C-3	C-6	C-8
L24a	144.8	142.0	139.0	139.8
L24	135.5	140.6	141.4	138.0
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-9.3	-1.4	+2.4	-1.8

Tab. 6: ^{13}C -NMR Daten für **L24** und **L24a** in D_2O [ppm]

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L24a	144.8	111.5	142.0	117.3	131.9	139.0	125.0	139.8	120.4	135.9
L24	135.5	123.5	140.6	129.5	131.9	141.4	127.2	138.0	124.2	126.8
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-9.3	+12.0	-1.4	+12.2	0.0	+2.4	+2.2	-1.8	+3.8	-9.1
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})^{\text{a)}$	-7.5	+9.6	-1.3	+12.4	+0.9	+3.0	+3.2	+0.4	+2.7	-10.0
$\Delta\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-1.8	+2.4	-0.1	-0.2	-0.9	-0.6	-0.9	-2.2	-1.1	-0.9

a) $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für 1-Naphthylamin

Die $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für alle ^{13}C -NMR Signalpaare für **L24/L24a** wurden berechnet und den $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werten des 1-Naphthylamins gegenübergestellt. Durch Bildung der Differenzen der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für **L24** und den Werten des 1-Naphthylamins lassen sich die in der letzten Zeile der Tab. 6 aufgeführten $\Delta\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte berechnen, die den Einfluß der Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen auf die $\Delta\delta(\text{pH})$ -Werte zeigen. Die $\Delta\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte zeigen geringe Abweichungen, obwohl die Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln [1-Naphthylamin/ 1-Naphthylammonium-trifluoracetat (CDCl_3) bzw. **L24/L24a** (D_2O)] gemessen wurden. Die Abweichung der δC -Werte für die Kohlenstoffatome C-1/C-8 sind auf die sterische Kompression des Ringsystems durch die *peri*-ständigen Substituenten zurückzuführen.

Die beim 1-Naphthylamin erarbeiteten $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte können zur Zuordnung der ^{13}C -NMR Resonanzen von sulfonierten Aminonaphthalinen eingesetzt werden. Durch Vergleichsmessung konnte festgestellt werden, daß von den $-\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ Substituenten kein zusätzlicher Effekt hinsichtlich der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte zu beobachten ist.

2.4.4 Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für **L26** und **L26a**

Die zehn ^{13}C -NMR Signalpaare (z. B. die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz ① für **L26a** (Aminoverbindung, s. Abbildung 16 (oben)) und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz ① für **L26** (Ammoniumverbindung)) wurden aufgrund gleicher ^{13}C -NMR Signalmultiplizitäten und ähnlicher $^{\text{J}}\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten für die einzelnen Resonanzen zugeordnet. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist in Abbildung 16 das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **L26a** und **L26** gezeigt. In den Ausschnitten sind exemplarisch die ^{13}C -NMR Signale ⑨ aus den entsprechenden ^{13}C -NMR Spektren von **L26a** und **L26** hervorgehoben.

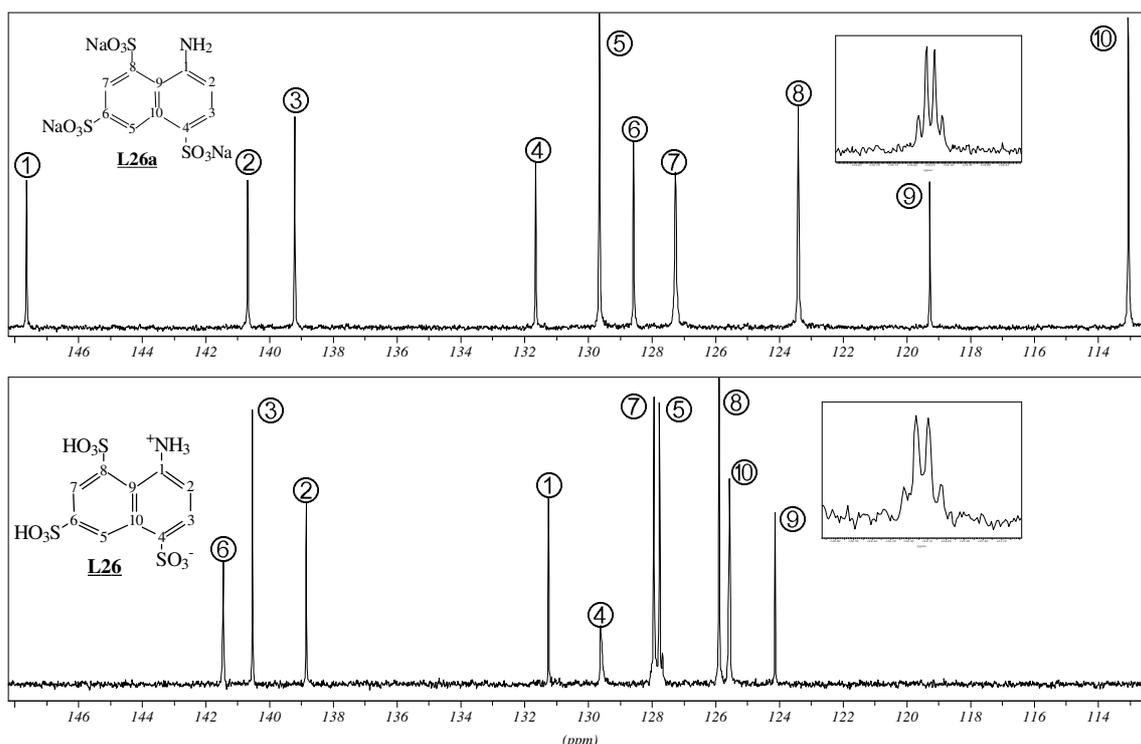


Abbildung 16: Die 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **L26a** (oben) und **L26** (unten) in D_2O

Aufgrund des $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wertes [$\Delta\delta\text{C}(\text{pH}) = \delta\text{C}(\text{①})$ der Ammoniumverbindung – $\delta\text{C}(\text{①})$ der Aminoverbindung] von -16.4 ppm ist die Zuordnung des ^{13}C -NMR Signalpaares ① zum Kohlenstoffatom C-1 sicher. Die ^{13}C -NMR Signale ⑥ zeigen mit einem $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wert von +12.9 ppm einen gegenläufigen pH-abhängigen Effekt auf die chemischen Verschiebungen δC . Dies spricht für die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale ⑥ zum C-Atom C-4 aufgrund des erwarteten Effektes durch die dazu *para*-ständige Aminogruppe.

Für das Kohlenstoffatom C-2 ist wegen der dazu *ortho*-ständigen Aminogruppe in **L26a** eine Resonanz im ^{13}C -NMR Spektrum bei hohem Feld zu erwarten. Der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wert von +12.6 ppm sichert die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signalpaare ⑩ zum C-Atom C-2 ab. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Resonanzen ⑤ zu C-3 ist unter Verwendung der CH-COSY und ^1H -NMR Spektren möglich, da die Dublett-Feinstruktur der ^1H -NMR Resonanzen für H-2 und H-3 als $^3J_{\text{H-2,H-3}} = 8.1$ Hz Kopplung interpretiert wird. Das ^1H -NMR Signal für H-3 korreliert in den CH-COSY Spektren mit der ^{13}C -NMR Resonanz ⑤, die sich somit C-3 zuordnen läßt. Unter Verwendung der CH-COSY Spektren lassen sich die ^{13}C -NMR Resonanzen ②, ③, ⑦ und ⑧ als die unsubstituierten C-Atome identifizieren. Die Zuordnungen dieser ^{13}C -NMR Signale zu C-5, C-6, C-7 und C-8 sind durch Vergleich mit den $\Delta\text{C}(\text{pH})$ -Werten [= $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung- $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Aminoverbindung] von **L24a** durchzuführen. Tab. 7 zeigt die Zuordnungen für die Kohlenstoffatome C-5 (⑦), C-6 (②), C-7 (⑧) und C-8 (③). Die gute Übereinstimmung der ermittelten Daten machen die Gültigkeit der Prämisse von vergleichbaren $\Delta\text{C}(\text{pH})$ -Werten für isomere Aminonaphthalintrisulfonsäuren nochmals deutlich.

Tab. 7: Vergleich der $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte für ausgewählte Resonanzen von **L24a** und **L26a** [ppm]

C-Atom	C-5	C-6	C-7	C-8
L24a	131.9	139.0	125.0	139.8
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	± 0.0	+2.4	+2.2	-1.7
L26a	127.3	139.2	123.4	140.7
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	+0.7	+1.4	+2.5	-1.8

C-9 repräsentiert in den ^{13}C -NMR Spektren von **L26/L26a** den X-Teil eines ABMX-Spinsystems (A= H-7, B= H-5, M= H-2). Die ^{13}C -NMR Resonanz ⑨ (s. Abbildung 16) wird dem Kohlenstoffatom C-9 zugeordnet, wobei innerhalb des Auflösungsvermögens des ^{13}C -NMR Spektrums von **L26a** alle Kopplungen $J_{\text{AX}} \approx J_{\text{BX}} \approx J_{\text{MX}}$ gleich groß sind. Im ^{13}C -NMR Spektrum wird für C-10 der X-Teil eines ABX-Spinsystems (A= H-3, B= H-5) beobachtet. Die ^{13}C -NMR Resonanz ④ bei $\delta\text{C} = 131.6$ ppm (**L26a**) erscheint als 4 Linienmuster.

Tab. 8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten für **L26/L26a** in D_2O [ppm]

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L26a	147.7	113.0	129.6	128.5	127.3	139.2	123.4	140.7	119.3	131.6
L26	131.3	125.6	127.8	141.5	127.9	140.5	125.9	138.9	124.1	129.6
$\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$	-16.4	+12.6	-1.9	+12.9	+0.7	+1.4	+2.5	-1.8	+4.9	-2.0

2.4.5 Auswertungen der ^{13}C -NMR Spektren für **L25** und **L25a**

Analog zu der oben beschriebenen Methode wurden die ^{13}C -NMR Resonanzen für 2-Aminonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure **L25a** und dessen Trinatriumsalz **L25** zu zehn Signalpaaren zusammengefasst. Die für das 1-Naphthylamin ermittelten $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Werte [= $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Ammoniumverbindung- $\delta\text{C}_{\text{C-n}}$ der Aminoverbindung] sind als Zuordnungshilfe für die ^{13}C -NMR Resonanzen des 2-Aminonaphthalinsulfonsäurederivates nicht direkt verwendbar. Unter der Annahme ähnlicher Effekte der Protonierung der in β -Position befindlichen Aminogruppe auf die Verschiebungen der ^{13}C -NMR Resonanzen bei diesem System ist eine plausible Zuordnung zu treffen. Zur Numerierung der Kohlenstoffatome siehe Abbildung 17.

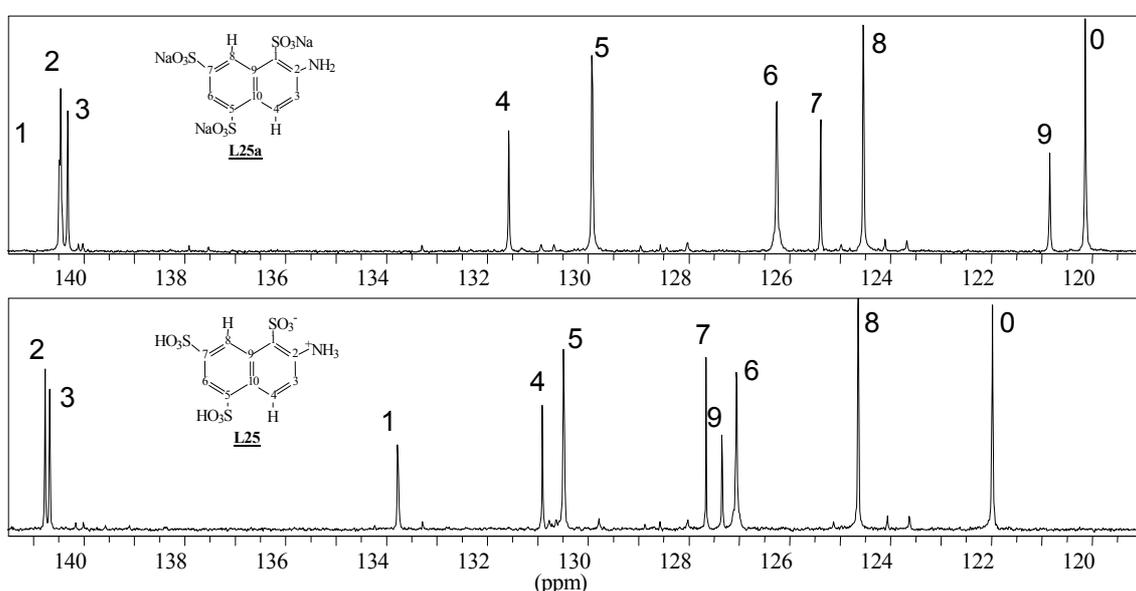


Abbildung 17: Das 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **L25a** (oben) und **L25** (unten) in D_2O

Für die chemische Verschiebung δC des zur Aminogruppe *ipso*-ständigen C-Atoms C-2 wird der gleiche Effekt bei Protonierung wie für C-1 in den 1-Aminonaphthalinderivaten beobachtet. Auch hier tritt eine starke Entschirmung bei Überführung in eine Ammoniumgruppe durch Protonierung auf. Mit Hilfe der für das 1-Naphthylamin gemessenen $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Daten kann das ^{13}C -NMR Signalpaar $\delta\text{C} = 133.8$ ppm (**L25**), $\delta\text{C} = 140.5$ ppm (**L25a**) dem Kohlenstoffatom C-2 zugeordnet werden. Die ^{13}C -NMR Signalpaare für C-3 bzw. C-4 sind unter Verwendung der ^1H -NMR und CH-COSY Spektren zu ermitteln. So zeigt das ^1H -NMR Spektrum von **L25** zwei Resonanzen bei $\delta\text{H} = 7.61$ ppm bzw. $\delta\text{H} = 8.85$ ppm mit einer Dublett-Feinstruktur, die als vicinale Kopplung ($^3\text{J}_{\text{H-3,H-4}} = 9.5$ Hz) interpretiert wird. Die erste ^1H -NMR Resonanz korreliert mit dem ^{13}C -NMR Signalpaar ⑧ [$\delta\text{C} = 124.6$ ppm (**L25**), $\delta\text{C} = 124.5$ ppm (**L25a**); $\Delta\delta\text{C}(\text{pH}) = +0.1$ ppm], die zweite ^1H -NMR Resonanz korreliert mit [$\delta\text{C} = 130.5$ ppm (**L25**),

$\delta C = 129.9$ ppm (**L25a**); $\Delta\delta C(\text{pH}) = +0.6$ ppm] **5** im CH-COSY Spektrum. Aufgrund der zu beobachtenden Abschirmung des zur Aminogruppe *ortho*-ständigen C-Atoms C-2 im 1-Naphtylamin ($\Delta\delta C(\text{pH})$ -Wert = 9.4 ppm, s. Tab. 4, S. 24) sollte die Zuordnung des ^{13}C -NMR Signalpaares für das im 2-Aminonaphthalinsulfonsäurederivat zur Aminogruppe *ortho*-ständige Kohlenstoffatom C-3 leicht gelingen. Die Unterscheidung zwischen C-3 und C-4 gelingt jedoch nur durch die im ^1H -NMR Spektrum von **L25a** zu beobachtende „long range“ Kopplung $^5J_{\text{H-4,H-8}} = 0.6$ Hz (s. Abbildung 18) für die Resonanz bei $\delta\text{H} = 8.85$ ppm, die mit dem für 1-Bromnaphthalin gefundenen Wert ($^5J_{\text{H-4,H-8}} = 0.8$ Hz ^{43d}) vergleichbar ist. Der kleine $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Wert [= $\delta C_{\text{C-3}}$ **L25** - $\delta C_{\text{C-3}}$ **L25a**] von +0.1 ppm für C-3 kann nicht durch die Beteiligung mesomerer Grenzformeln (s. Abbildung 18) des 2-Naphthylamins zu beschreibende Ladungsverteilung und deren Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR Signale ^{43b} (wie bereits am Beispiel des 1-Naphtylamins gezeigt) erklärt werden. Hier bewirken wohl die sperrigen Substituenten an den C-Atomen C-1 und C-2 eine sterische Kompression des Ringsystems ^{43d} analog zum γ -Effekt ⁴⁶, der den zu erwartenden Einfluß des pH-Wertes auf die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR Resonanzen von C-3 überdeckt.

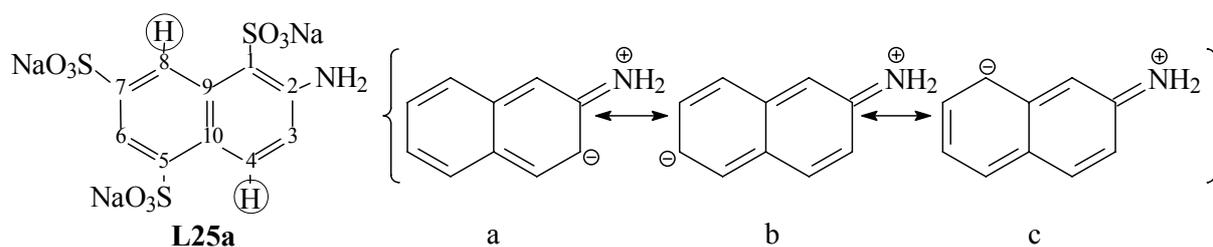


Abbildung 18: $^5J_{\text{H-4,H-8}}$ -Kopplung in **L25a**; Mesomere Grenzformeln des 2-Naphthylamins

Die ^1H -NMR Resonanz von H-8 zeigt im Spektrum von **L25** das Linienmuster eines Dublett von Dubletts ($^4J_{\text{H-8,H-6}} = 1.5$ Hz und $^5J_{\text{H-4,H-8}} = 0.6$ Hz). Das Proton H-6 von **L25** erscheint im ^1H -NMR Spektrum in Form eines Dublettsignals bei $\delta\text{H} = 8.47$ ppm. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für C-6 und C-8 von **L25** und **L25a** erfolgt unter Verwendung der CH-COSY Spektren. Die $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Werte für die Kohlenstoffatome C-6 und C-8 werden durch die Veränderung der Ladungsdichten an diesen C-Atomen bestimmt, die sich durch die beteiligten mesomeren Grenzstrukturen (b für C-6, c für C-8, s. Abbildung 18) beschreiben lassen. Für das Kohlenstoffatom C-10 ist aufgrund der dazu *para*-ständigen Aminogruppe ein hoher $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Wert zu erwarten, weshalb das ^{13}C -NMR Signalpaar mit einem $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Wert von +6.5 ppm C-10 zugeordnet wird. C-9 repräsentiert im protonengekoppelten ^{13}C -NMR Spektrum den X-Teil eines ABMX Spinsystems (A = H-8, B = H-6, M = H-4), für das ein Multiplettsignal beobachtet wird. Es läßt sich aufgrund des $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Wertes von +2.3 ppm dem

127.7 ppm (**L25**), $\delta C = 125.4$ ppm (**L25a**) zuordnen. Für die C-Atome C-1, C-5 und C-7 von **L25/L25a** gelingt die ^{13}C -NMR Signalzuordnung wegen der wenig charakteristischen $\Delta\delta C(\text{pH})$ -Werte nur in Kombination mit dem Iodnaphthalinderivat **9**.

Tab. 9: Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale für **L25** und **L25a** in D_2O [ppm]

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L25a	131.6	140.5	124.5	129.9	140.5	120.1	140.3	126.3	125.4	120.8
L25	130.9	133.8	124.6	130.5	140.5	122.0	140.7	127.0	127.7	127.3
$\Delta\delta C(\text{pH})$	-0.7	-6.7	+0.1	+0.6	± 0.0	+1.9	+0.4	+0.7	+2.3	+6.5

2.4.6 Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der Iodnaphthaline **8** und **9**

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der sulfonierten Iodnaphthaline **8** und **9** sollten unter Verwendung der vorstehenden Ergebnisse für die Muttersubstanzen **L24a** und **L25a** zugeordnet werden.

Durch Auswertung des ^{13}C -INADEQUAT Experiments (s. 2.4.1, S. 21) konnte eine zweifelsfreie Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale von **L24a** erhalten werden. Für die Abschätzung der chemischen Verschiebungen δC der Kohlenstoffatome für **8** wurden die ^{13}C -NMR Inkrementwerte des 1-Naphthylamins^{44d} und 1-Iod-naphthalins^{44d} verwendet. Die Numerierung der C-Atome für **8** (s. Abbildung 19), 1-Naphthylamin und 1-Iodnaphthalin erfolgte analog zur Ausgangssubstanz **L24a**.

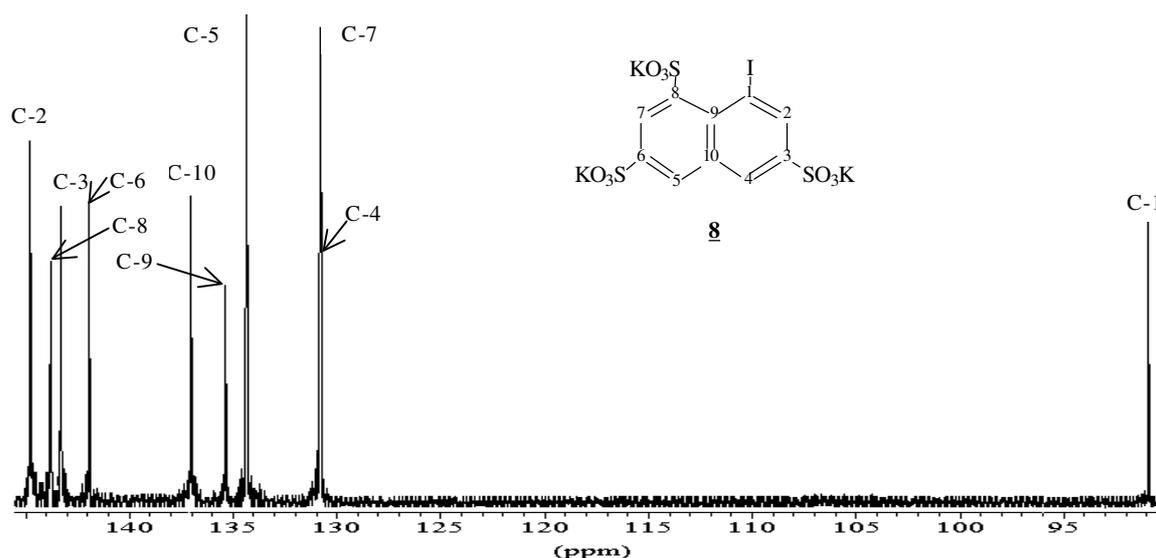


Abbildung 19: 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des sulfonierten Iodnaphthalins **8**

Die Gleichung 21 (s. nächste Seite) zeigt beispielhaft die Berechnung der chemischen Verschiebung $\delta C_{\text{C-1}}$ für das Kohlenstoffatom C-1 von **8**.

$$\begin{aligned}\delta_{C-1} [\mathbf{8} \text{ (ber.)}] &= \delta_{C-1}(\mathbf{L24a}) - I_{C-1}(1\text{-Naphthylamin}) + I_{C-1}(1\text{-Iodnaphthalin}) \\ &= 144.8 - (+14.3) + (-28.1) = 102.4 \text{ ppm}\end{aligned}$$

Gleichung 21

Die Berechnung der ^{13}C -NMR Daten δ_{C-n} von **8** für jedes der zehn C-Atome C-n geht von der chemischen Verschiebung δ_{C-n} der Ausgangssubstanz **L24a** aus. Durch Subtraktion des ^{13}C -NMR Inkrementwerts I_{C-n} von 1-Naphthylamin^{44d} und Addition des ^{13}C -NMR Inkrements von 1-Iodnaphthalin^{44d} wurde formal die Substitution der Aminogruppe durch ein Iodatom vorgenommen. In Tab. 10 sind die so berechneten δ_{C-n} -Werte den gemessenen ^{13}C -NMR Daten von **8** gegenüber gestellt. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Resonanzen für die tertiären Kohlenstoffatome C-2, C-4, C-5 und C-7 von **8** wird durch ein CH-COSY Spektrum abgesichert.

Tab. 10: ^{13}C -NMR Daten für **8** in D_2O [ppm]

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L24a	144.8	111.5	142.0	117.3	131.9	139.0	125.0	139.8	120.4	135.9
8 (ber.)	102.4	140.3	143.5	128.4	133.0	140.9	128.9	151.3	132.0	136.7
8 (gef.)	90.9	144.7	143.3	130.8	134.4	141.9	130.8	143.8	135.4	137.0
Abweichung	-11.5	+4.4	-0.2	+2.4	+1.4	+1.0	+1.9	-7.5	+3.4	+0.3

Die in der letzten Zeile von Tab. 10 berechneten Abweichungen [δ_{C-n} **8** (gef.) - δ_{C-n} **8** (ber.)] zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten chemischen Verschiebungen δ_{C-n} verdeutlichen die generelle Eignung der in Gleichung 21 gezeigten Berechnungsmethode. Die großen Abweichungen für C-1 und C-8 von **8** (s. Tab. 10) sind auf die sterische Kompression des Ringsystems zurückzuführen, wie sie häufig für Naphthalinderivate mit *peri*-ständigen Substituenten (z. B. 1,8-Dinitronaphthalin⁴⁷) beobachtet wurde.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale von **9** gelingt unter Verwendung der großenteils erarbeiteten ^{13}C -NMR-Daten für **L25a** (s. Tab. 9, S. 31) auf analoge Weise. Für die Berechnung der δ_{C-n} -Werte von **9** nach Gleichung 21 (s. oben) werden die chemischen Verschiebungen der sieben zugeordneten ^{13}C -NMR Signale für C-2 bis C-4, C-6 und C-8 bis C-10 der Muttersubstanz **L25a**, sowie die ^{13}C -NMR Inkrementwerte von 2-Naphthylamin^{44d} und 2-Iod-naphthalin^{44d} eingesetzt. Die Numerierung der C-Atome von **9** (s. Abbildung 20), 2-Naphthylamin und 2-Iod-naphthalin wird identisch zu der von **L25a** gewählt.

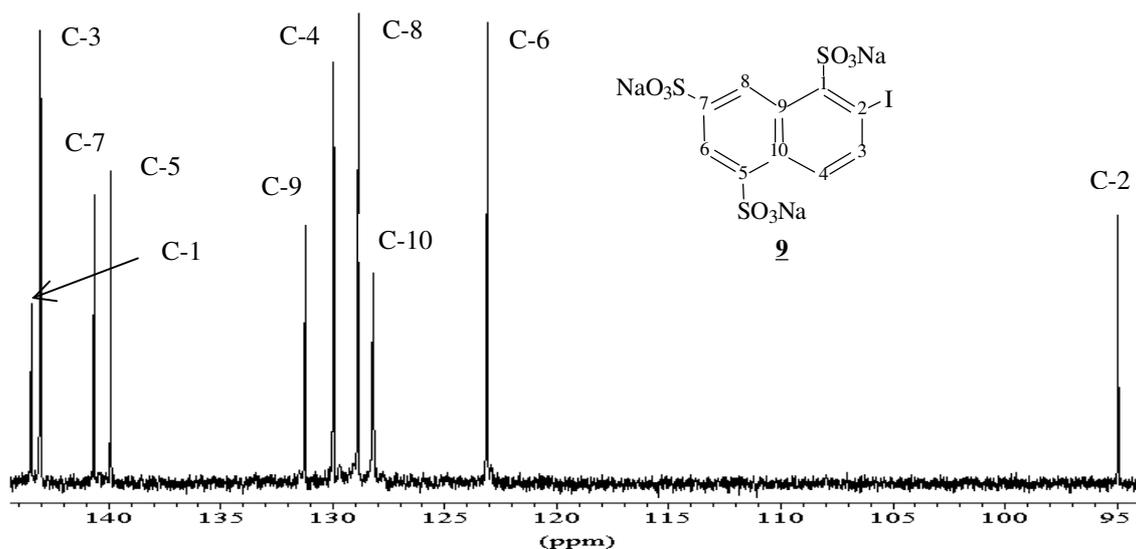


Abbildung 20: 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 2-Iodonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure **9**

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale zu den C-Atomen C-3, C-4, C-6 und C-8 werden durch das CH-COSY Spektrum von **9** zusätzlich abgesichert. Die ^{13}C -NMR Inkrementwerte $I_{\text{C}-n}$ für 2-Iodonaphthalin und 2-Naphthylamin ermöglichen eine Abschätzung der Veränderung der chemischen Verschiebungen δC für die drei verbliebenen drei Atompositionen C-1, C-5 und C-7 bei Übergang von **L25a** zu **9**. Für C-5 und C-7 ergeben sich danach kleine Veränderungen der ^{13}C -NMR Signallagen (s. Tab. 11) zwischen **L25a** und **9**. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Resonanzen für C-5 und C-7 von **L25a** und **9** erfolgt aufgrund der in der letzten Zeile von Tab. 11 gezeigten Abweichungen, da keinerlei sterische Ringkompression zu erwarten ist. Die ^{13}C -NMR Signale ($\delta\text{C} = 140.3; 140.5$ ppm für **L25a** bzw. $\delta\text{C} = 139.8; 140.6$ ppm für **9**) sind aufgrund ihrer geringen Differenzen der δC -Werte jedoch nicht eindeutig zuzuordnen.

Tab. 11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten für **9** in D_2O [ppm]

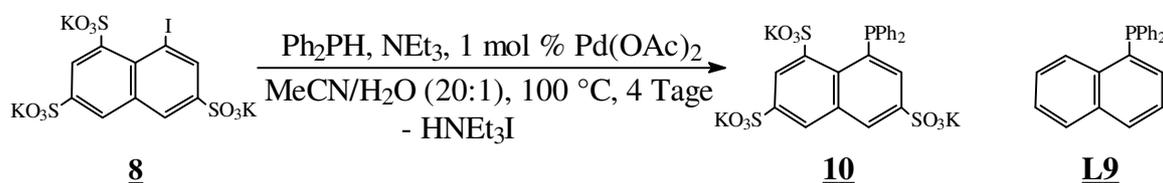
C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L25a	131.6	140.5	124.5	129.9	140.5	120.1	140.3	126.3	125.4	120.8
9 (ber.)	160.4	125.1	141.3	131.2	141.4	125.0	141.5	128.1	124.4	125.9
9 (gef.)	143.4	94.9	143.0	129.9	139.8	123.1	140.6	128.9	131.2	128.1
Abweichung	-17.0	-30.2	+1.7	-1.3	-1.6	-1.9	-0.9	+0.8	+6.8	+2.2

Signifikante Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen chemischen Verschiebungen δC für C-1 und C-2 sind in **9** auf die sterische Kompression des Ringsystems durch die *ortho*-ständigen Substituenten zurückzuführen.

Unter Verwendung von Gleichung 21 lassen sich gute Abschätzungen der chemischen Verschiebungen δC für die hochsubstituierte Naphthaline **8** und **9** berechnen.

2.5 Reaktionen von Diphenylphosphan mit **8** und **9**

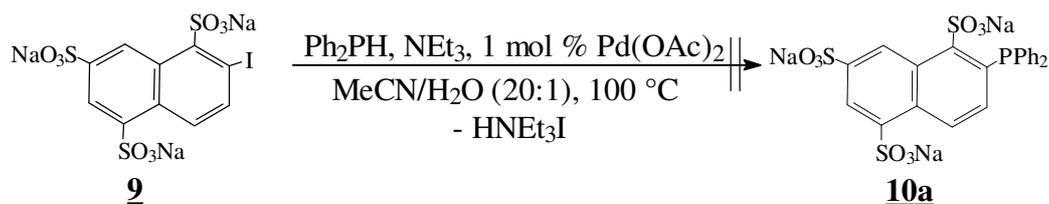
Durch Umsetzung der beiden Iodnaphthaline **8** und **9** mit Diphenylphosphan **L17** sollten im Zuge dieser Arbeit erstmals isomere wasserlösliche sulfonierte Derivate des 1-Diphenylphosphino-naphthalins **L9** dargestellt werden. Dabei sollte die Anwendungsbreite der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion durch Einsatz von Iodnaphthalinen zur Darstellung oberflächenaktiver Phosphate aufgezeigt werden. Die von **8** und **9** abgeleiteten Diphenylphosphinoderivate sollten eine geringere Wasserlöslichkeit besitzen als die Iodnaphthalinderivate **8** und **9** und sich daher durch Umkristallisation voneinander trennen lassen. Die Rohprodukte der Ausgangsverbindungen **8** und **9** wurden mit einem Überschuß an Diphenylphosphan in einer Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion eingesetzt. Für die Umsetzung von **8** mit Ph₂PH **L17** wurde ein MeCN/H₂O-Gemisch als Lösungsmittel verwendet (Gleichung 22).



Gleichung 22

Im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der Reaktionsmischung wurde nach zwölf Stunden eine Resonanz bei δP= -4.3 ppm beobachtet, die durch Vergleich mit dem ³¹P-NMR-Wert von **L9** (δP= -13.6 ppm ^{15b}) dem erwarteten Produkt **10** zuordnen läßt. Zur Reaktionskontrolle wurde ein ¹³C{¹H}-NMR Spektrum der Reaktionsmischung aufgenommen, um zu überprüfen, ob die für die Ausgangsverbindung **8** charakteristische Hochfeldresonanz des mit dem Iodatomb verbundenen C-Atoms (δC= 90.9 ppm für **8**) noch nachweisbar war. Auch nach viertägiger Reaktion war die Umsetzung unvollständig. Die Isolierung des in geringem Umfang (ca. 10 %) entstandenen Produktes **10** gelang nicht.

Zur Darstellung von **10a** wurde das 2-Iodnaphthalinderivat **9** mit Ph₂PH **L17** unter den für die Synthese von **10** angewandten Reaktionsbedingungen nach Gleichung 23 eingesetzt.



Gleichung 23

Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der nach vierzehntägigem Erhitzen erhaltenen Reaktionsmischung zeigte keine Signale die auf die Bildung des gewünschten Produktes **10a** hindeuteten.

Die zum Iodatom *ortho*-ständige Sulfonatgruppe verhindert offensichtlich die für eine P-C-Kupplung notwendige oxidative Addition des 2-Iodnaphthalinderivates **9** an eine katalytisch aktive Pd(0)-Spezies²¹.

Die Versuche zur Darstellung der wasserlöslichen Phosphane **3** bis **8**, **10** und **10a** zeigen deutlich, daß die Löslichkeit von sulfonierten Iodaromaten im eingesetzten Lösungsmittel für erfolgreiche Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktionen entscheidend ist. Mit steigendem Sulfonierungsgrad sinkt deren Löslichkeit in organischen bzw. wäßrig-organischen Lösungsmitteln jedoch dramatisch, so daß Nebenreaktionen wie die Oxidation und die Bildung von Tetraphenyldiphosphan **L18** bestimmend für das Reaktionsergebnis werden. Die Abtrennung der bei diesen Reaktionen in geringen Mengen gebildeten Phosphanliganden von den Iodaromaten bzw. Ammoniumsalzen gelang nicht, da diese Verbindungen eine ausgeprägte Löslichkeit in Wasser aufweisen.

Zur Lösung dieses Problems bot sich die Verwendung von Iodaromaten an, die durch P-C-Kupplungsreaktionen in tertiäre Phosphane überführt werden sollten, die zur Bildung schwerlöslicher Chelatkomplexe in der Lage sind. Hierfür kam der 8-Hydroxychinolinrest anstelle des sulfonierten Naphthylrestes in Frage.

Alternativ sollte versucht werden, anstelle der Sulfonatgruppe andere polare Substituenten einzusetzen, die neuartige Phosphane liefern sollten, deren Wasserlöslichkeit durch Variation des pH-Wertes gesteuert werden kann. Diese Eigenschaft sollte durch Einführung einer Sulfonamidgruppe $-\text{SO}_2\text{-N(H)Ar}$ in das organische Rückgrat eines Phosphanliganden vermittelt werden.

2.6 Darstellung wasserlöslicher P,N-Liganden

Hemilabile Liganden wie **L28**⁴⁸ (s. Abbildung 21) sind für metallkatalysierte Reaktionen von besonderem Interesse, da sie in der aktiven Spezies Koordinationspositionen reversibel besetzen können. Das Phosphoratom eines solchen P,N-Liganden bildet eine stabile und das Stickstoffatom eine durch das Substrat leicht zu verdrängende, also labile Bindung mit dem Übergangsmetall⁴⁹. Solche Liganden und deren Komplexe können mit hinreichend basischem Stickstoffatom durch N-Protonierung mit Säuren wasserlöslich gemacht werden^{50a, 50b} und nach Durchführung der katalytischen Reaktion durch Extraktion von den Produkten abgetrennt werden. So wurde z. B. das 3-Pyridylphosphanderivat **L4**⁴ (s. Abbildung 21) in der

Rh(I)-katalysierten Hydroformylierung eingesetzt und konnte ohne nennenswerten Aktivitätsverlust auf diese Weise zurückgewonnen werden ⁴.

Einige Komplexe des 8-Hydroxychinolins, wie **L29** (M= Mg²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺ Abbildung 21), sind als in Wasser schwerlösliche Oxinate ^{51a} schon lange bekannt und werden in der quantitativen Analyse eingesetzt. Katalysatorliganden mit dieser Einheit sollten sich nach Ablauf der Reaktion durch Fällung leicht abtrennen lassen.

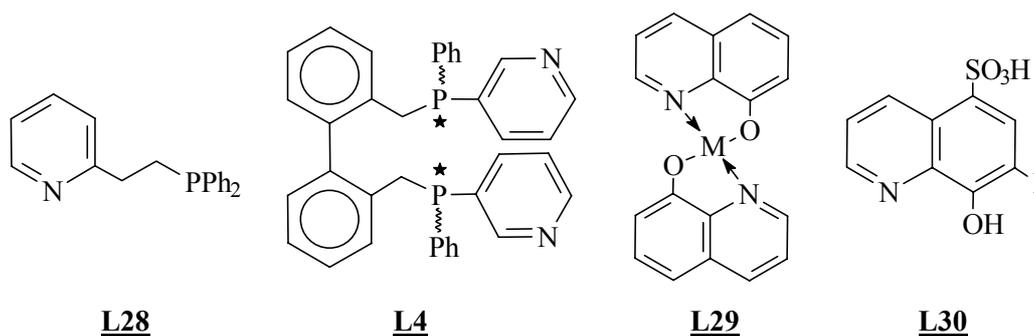
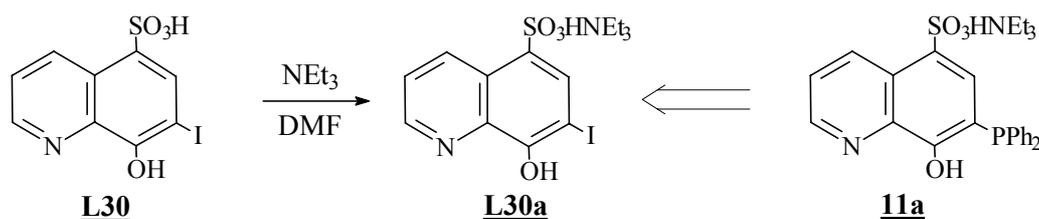


Abbildung 21: Literaturbekannte P,N-Liganden und 8-Hydroxychinolinderivate

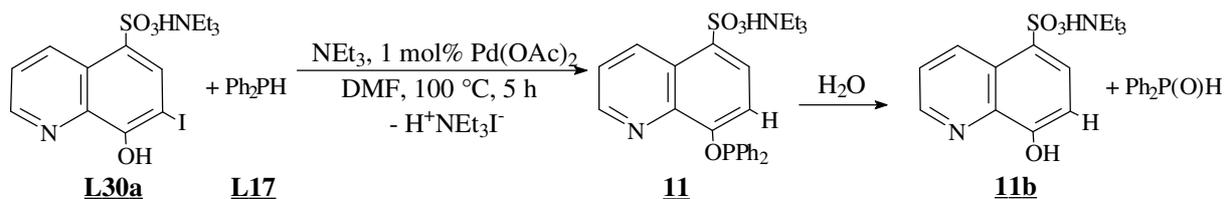
8-Hydroxy-7-iodoquinolin-5-sulfonsäure **L30** wird zur photometrischen Bestimmung von Eisen verwendet ^{51b} und stellt ein kommerziell erhältliches Ausgangsmaterial für die Synthese des sulfonierten P,N-Liganden **11a** (s. Gleichung 24) dar. Durch Einführung einer Diphenylphosphinogruppe in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe von **L30** erhält man ein hemilabiles Donorsystem, das sowohl als N,O- und P,O-Ligand fungieren kann. Der in *meta*-Position zur Diphenylphosphinogruppe stehende Sulfonatsubstituent des Phosphanliganden **11a** sollte den Katalysatorkomplexen eine ausreichende Wasserlöslichkeit verleihen.

2.6.1 Versuche zur Darstellung des sulfonierten Hydroxychinolin-phosphans **11a**

Das Triethylammoniumsalz **L30a**, das für die geplante Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktion eingesetzt werden sollte, bildet sich durch Neutralisation von **L30** mit einem Äquivalent NEt₃. Dieses Salz **L30a** wurde bei der Umsetzung von **L30** mit Diphenylphosphan **L17** nach Gleichung 25 unmittelbar erzeugt und ist sowohl in CHCl₃ als auch in DMF löslich.



Gleichung 24



Bereits nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 100 °C wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der nach Gleichung 25 erhaltenen Reaktionsmischung eine Resonanz bei $\delta\text{P} = +113$ ppm beobachtet, die nicht dem für das gewünschte Produkt **11a** zu erwartenden δP -Wert entspricht. Die chemische Verschiebung δP dieses neuen Signals deutet auf die Bildung des Phosphinigsäureesters **11** hin. Dafür spricht der Vergleich mit dem δP -Wert von $\text{Ph}_2\text{P-O-Ph}$ **L31** [$\delta\text{P} = +110.8$ ppm (CDCl_3)⁵²], als auch der Nachweis einer Resonanz bei $\delta\text{P} = +33$ ppm nach Zugabe von Wasser, die auf die Bildung von $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ durch Hydrolyse hinweist. Die Pd-katalysierte Bildung einer P-O-Bindung wurde bei der Umsetzung von Dicyclohexyl-phosphan mit einem Überschuß an Natriumphenolat beobachtet⁵³.

Die unerwartete Reaktion läßt sich mit der oxidativen Addition von **L30a** an den aktiven Katalysator $\{\text{Pd}^0\text{L}_3\}$ ($\text{L} = \text{Ph}_2\text{PH}$) unter Bildung von **11c**, Eliminierung von HI (**11d**) und Oxidation des in **11e** an das Pd-Atom gebundene Ph_2PH (s. Abbildung 22) plausibel machen. Die Zwischenstufe **11d** lagert ein Diphenylphosphanmolekül an und schiebt sich in die Pd-O-Bindung unter Aufweitung des viergliedrigen Metallzykluses in **11e** ein. Mit überschüssigem Ph_2PH kommt es im Sinne einer reduktiven Eliminierung zur Bildung des Endproduktes **11**.

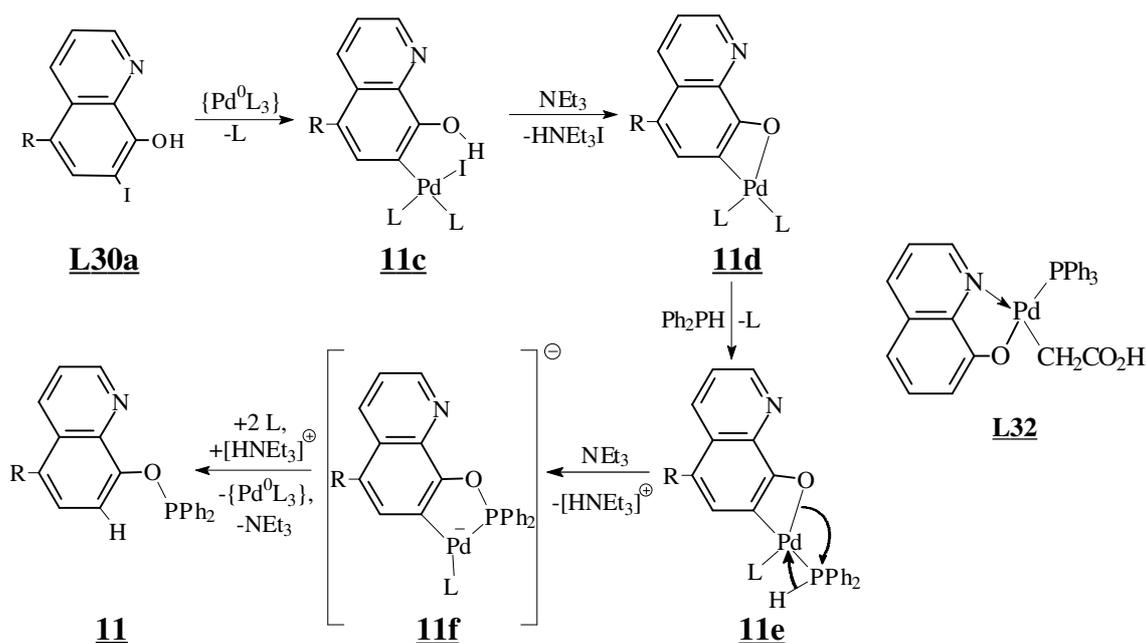
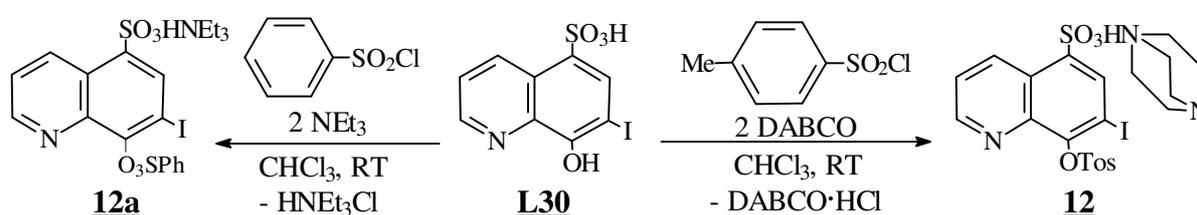


Abbildung 22: Palladiumkomplexe mit 8-Hydroxychinolinderivaten ($\text{R} = \text{Et}_3\text{NHO}_3\text{S}$, $\text{L} = \text{solv.}$, **L17**)

Pd(II)-oxinat-komplexe **L32**⁵⁴ zeigen eine alternative Komplexierung des Pd-Atoms durch das Stickstoffatom des 8-Hydroxychinolinliganden. Die Komplexe **11e/11f** sind besonders reaktiv, weshalb die Bildung des erwarteten Produktes **11a** nicht mehr stattfinden kann.

Um Nebenreaktionen der zum Iodatom *ortho*-ständigen Hydroxygruppe bei der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion zu unterdrücken, bot sich die Blockierung der Hydroxygruppe mit einem sperrigeren Rest an.

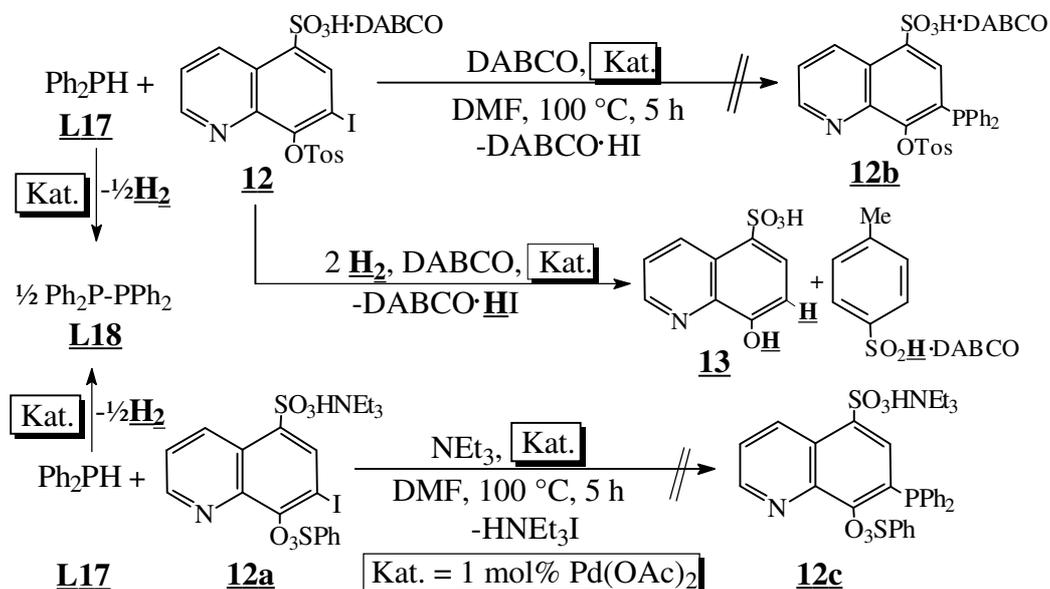
Die Veresterung der zum Stickstoffatom *peri*-ständigen Hydroxygruppe in **L30** mit Arylsulfonsäurechloriden unter Bildung entsprechender Ester ist in guten Ausbeuten nach Gleichung 26 möglich.



Diese neuen Sulfonsäureester **12** und **12a** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Analyse der ¹H-, ¹³C- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wird in Kapitel 2.6.3 im Zuge aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Chinolinderivate behandelt.

2.6.2 Reaktionen der 8-Arylsulfonsäure-chinolinester mit Diphenylphosphan

Die 8-Arylsulfonsäure-chinolinester **12** und **12a** wurden nach Gleichung 27 mit Diphenylphosphan **L17** in DMF erhitzt.



Die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion des Chinolinderivates **12** mit Diphenylphosphan lieferte nach 5 Stunden Rühren bei 100 °C Tetraphenyldiphosphan **L18**. Die gewünschte Verbindung **12b** wird nicht gebildet. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte aus dem Produktgemisch **13**^{55a} als kristallines Produkt isoliert werden. Das sulfonierte 8-Hydroxychinolin **13** wurde ¹H- und ¹³C-NMR spektroskopisch sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert. Die Bildung von **13** läßt sich mit einer reduktiven Spaltung der S-O-Bindung und Eliminierung des Iodatoms als HI plausibel machen. Cabri *et al.* konnten bei der Pd-katalysierten Reduktion von 1-(9,10-anthracinon)-4-fluorbenzolsulfonsäureester mit Triethylammoniumformiat die reduktive Spaltung der S-O-Bindung nachweisen⁵⁶. Der für die Pd-katalysierte Reduktion von **12** zu **13** benötigte Wasserstoff wird bei der Bildung von Tetraphenyldiphosphan **L18** aus Ph₂PH erhalten. Das Ph₂P-PPh₂ **L18** konnte durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Pentan erhalten werden. Neben der charakteristischen chemischen Verschiebung $\delta P = -14$ ppm konnten im ¹³C{¹H}-NMR Spektrum drei ¹³C-NMR Resonanzen mit Triplett-Feinstruktur (X-Teil von AA'X Spinsystem: A, A' = ³¹P, X = C-1/C-2/C-3) beobachtet werden. Die Umsetzung von **12** nach Gleichung 27 blieb unvollständig, da eine äquimolare Mischung des Tosylats **12** und Ph₂PH **L17** eingesetzt wurde.

Die in Gleichung 27 aufgeführte Reaktion des Sulfonsäureesters **12a** mit Ph₂PH führte bereits nach fünf Stunden zur vollständigen Umsetzung des sekundären Phosphans. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt eine Resonanz bei $\delta P = -14$ ppm, die Ph₂P-PPh₂ **L18** zugeordnet wurde. Das ¹³C{¹H}-NMR Spektrum des aufgearbeiteten Reaktionsansatzes zeigt neben den ¹³C-NMR Resonanzen des nicht vollständig umgesetzten Esters **12a** die ¹³C-NMR Signale von **13**, das wie bei der Umsetzung von **12** mit Ph₂PH gebildet wurde.

Cavallito *et al.* untersuchten die bei der Pd-katalysierten Hydrierung einer Reihe von isomeren Arylsulfonsäure-chinolinestern gebildeten Produkte (Abbildung 23). Dabei wurde im Falle von **L33** neben der reduktiven Abspaltung von Benzolsulfonsäure auch die vollständige Reduktion des heterocyclischen Ringteils des Chinolins beobachtet. Wird hingegen 8-Chinolin-(4-toluolsulfonsäure)-ester **L33a** unter Pd-Katalyse hydriert, so bleibt die Estergruppe unverändert erhalten, während der heterocyclische Ring vollständig reduziert wird⁵⁷.

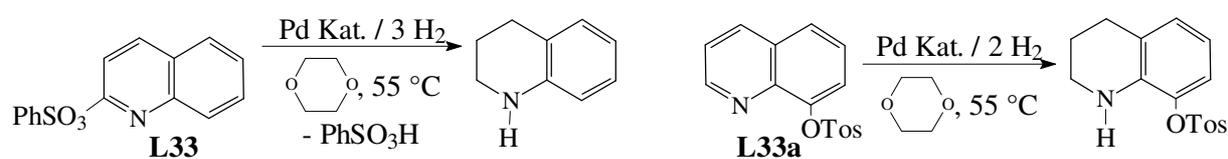


Abbildung 23: Pd-katalysierte Reduktionen der isomeren Sulfonsäure-chinolinester **L33** und **L33a**

2.6.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **13**

8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure **13** wurde bereits von Niementowski^{55a} und Matsumura^{55b} beschrieben, seine Festkörperstruktur war bislang jedoch nicht bekannt. Die blaßgelb gefärbten Kristalle von **13** wurden aus einer wäßrigen Lösung der Reaktionsmischung nach Gleichung 27 als Dihydrat erhalten. **13**·2 H₂O kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 12 aufgeführt.

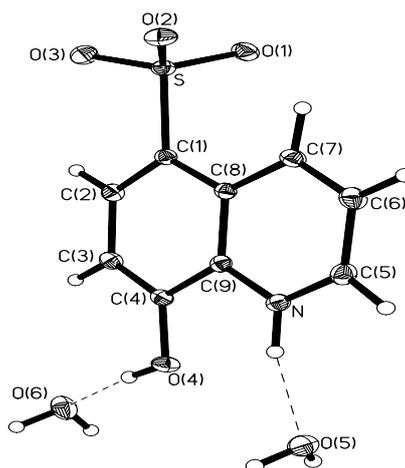


Abbildung 24: Struktur einer Formeleinheit von **13**

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
S-O(3); S-O(2)	144.6(1)	C(1)-S	178.4(2)	N-H	93(2)
S-O(1)	145.6(1)	C(1)-C(2)	137.1(2)	N-C(5)	132.0(2)
C(4)-O(4)	134.0(2)	C(1)-C(8)	142.4(2)	N-C(9)	136.8(2)
C(4)-C(9)	142.0(2)	C(3)-C(4)	136.9(2)	C(2)-C(3)	140.7(2)
Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
O(2)-S-C(1)	106.66(7)	C(2)-C(1)-C(8)	119.8(1)	C(2)-C(3)-C(4)	120.4(2)
O(3)-S-C(1)	105.54(8)	C(3)-C(4)-C(9)	118.4(1)	C(9)-N-C(5)	122.8(2)
O(3)-S-O(2)	113.39(8)	C(4)-C(9)-N	118.7(1)	C(1)-C(8)-C(7)	125.4(1)
O(2)-S-O(1)	112.12(8)	O(4)-C(4)-C(3)	126.2(1)	C(5)-N-H	117.2(1)

13·2 H₂O zeigt im Vergleich zur Festkörperstruktur von 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure **L30**⁵⁸ einige Besonderheiten. So ist die Bindung C(2)-C(3) um 8 pm kürzer, der Abstand C(3)-C(4) dagegen um 8 pm länger als im Falle von **L30**. Die Aufweitung des Winkels C(2)-C(3)-C(4) auf 120.4° im Vergleich zu **L30** (C(2)-C(3)-C(4)= 112°) ist auf die Substitution des Iodatoms durch ein H-Atom zurückzuführen. Während im Falle von **L30** im Festkör-

per zwei Moleküle über eine Wasserstoffbrücke zwischen der Sulfonsäuregruppe und der Hydroxygruppe miteinander verknüpft sind, liegt **13** als Zwitterion vor. Die um 4 pm kürzere Bindung C(5)-N im Vergleich mit C(9)-N und der kleinere Bindungswinkel C(9)-N(H)-C(5) machen diesen Unterschied deutlich. Die Festkörperstruktur von **L30** zeigt hingegen identische Bindungslängen für C(5)-N und C(9)-N. In DMSO-d₆-Lösung liegt die zwitterionische Struktur nicht vor, wie die Auswertung des ¹³C-NMR Spektrums von **13** (s. nächstes Kapitel) zeigt. Die Aufweitung des Winkels O(4)-C(4)-C(3) auf 126.2° (Vergleich **L30**: 121°) trotz des fehlenden sterisch anspruchsvollen Iodatoms spricht für eine elektrostatische Anziehung des Sauerstoffatoms O(4) durch die positiv geladene Atomgruppe N-H.

Die beiden Wassermoleküle im Kristall von **13** sind über Wasserstoffbrücken mit der Hydroxygruppe bzw. N-H-Atomgruppe verbunden.

2.6.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Derivate des Chinolins

Die Identität von **L30** und **13** wurde von Gershon *et al.*⁵⁹ unter anderem durch 60 MHz ¹H-NMR Spektren (DMSO-d₆) belegt. Die NMR-Spektren der 8-Hydroxy-chinolinderivate wurden in DMSO-d₆ gemessen, um vergleichbare chemische Verschiebungen zu erhalten. Die ¹H-NMR Resonanz bei δH= 8.89 ppm des Triethylammoniumsalzes von **L30** wird in Form eines Dubletts von Dubletts mit ³J_{H-2,H-3}= 8.6 Hz und ⁴J_{H-2,H-4}= 1.5 Hz beobachtet. Diese Protonenresonanz korreliert im CH-COSY Spektrum mit δC= 147.6 ppm, die aufgrund ihrer signifikant hohen ¹J_{CH}-Kopplungskonstante (¹J_{C-2,H-2}= 183.1 Hz) dem H-Atom an C-2 sicher zugeordnet werden kann. Zur Numerierung der Atompositionen siehe Abbildung 25. Stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen zeigen für die zum N-Atom *ortho*-ständigen unsubstituierten Kohlenstoffatome erhöhte ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten^{44g}. Analog läßt sich die ¹³C-NMR Resonanz für C-2 der anderen Chinolinderivate (**12**, **12a** und **13**) zuordnen. Nach der Identifizierung von H-2 durch die entsprechenden CH-COSY Spektren ist die Zuordnung von H-3 wegen der Triplett-Feinstruktur (³J_{H-2,H-3}= ³J_{H-3,H-4}) und H-4 (Dublett von Dubletts) in den ¹H-NMR Spektren möglich. Das Proton H-6 wird im ¹H-NMR der Iodaromaten als Singulett registriert. Die zugehörigen Kohlenstoffatome sind dem CH-COSY Spektrum zu entnehmen. Die ¹³C-NMR Resonanzen der Kohlenstoffatome C-7 und C-8 sind aufgrund ihrer Substituenten (I- bzw. Hydroxygruppe) stark zu hohem bzw. niedrigem Feld verschoben. Das ¹³C-NMR Signal des Kohlenstoffatoms C-5 wird in allen ¹³C-NMR Spektren als X-Teil eines ABX Spinsystems (A= H-6, B= H-4) beobachtet. Die ¹³C{¹H}-NMR Signale der Chinolinderivate **L30a**, **12**, **12a** und **13** für das Kohlenstoffatom C-9 sind durch die benachbarte Hydroxygrup-

schohen. Für C-10 wird im ^{13}C -NMR Spektrum ein Signal mit Dublett von Dubletts-Feinstruktur beobachtet $^3J_{\text{C-10,H-3}} = ^3J_{\text{C-10,H-6}} = 7.6 \text{ Hz}$.

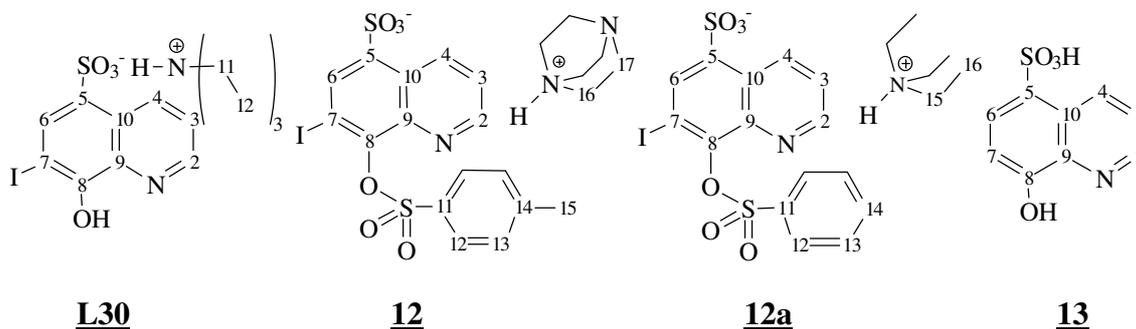


Abbildung 25: Numerierungen der Atompositionen für die dargestellten Hydroxychinolinderivate

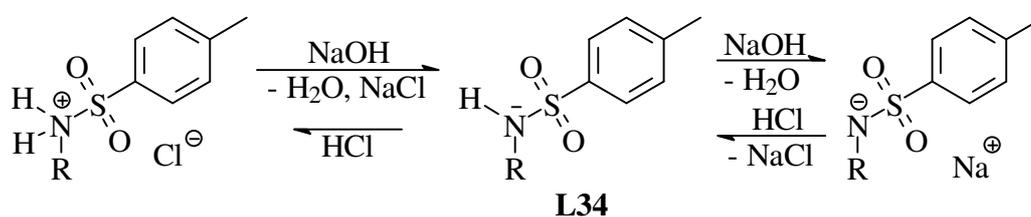
Die chemischen Verschiebungen für die ^1H - und ^{13}C -NMR Resonanzen des stickstoffhaltigen Ringsystems variieren im Vergleich zu **12** und **12a** nur geringfügig. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **13** wurden ohne Zugabe einer Base gemessen. **13** liegt im Gegensatz zu seiner betainanalogen Festkörperstruktur in Lösung als 8-Hydroxy-chinolin-5-sulfonsäure vor. Gegen eine Chinoliniumstruktur von **13** in Lösung spricht die nicht zu tieferem Feld verschobene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz für das zum N-Atom *para*-ständige Kohlenstoffatom C-4. So findet man für das C-Atom des Pyridins einen $\Delta\delta\text{C}(\text{pH})$ -Wert [$=\delta\text{C}_{\text{C-4}} \text{Pyridiniumion} - \delta\text{C}_{\text{C-4}} \text{Pyridin}$] von $-11.4 \text{ ppm}^{44\text{h}}$. Das breite ^1H -NMR Signal bei $\delta\text{H} = 5.11 \text{ ppm}$ ist dem Proton der Hydroxygruppe zuzuordnen, während für das Sulfonsäureproton im ^1H -NMR Spektrum von **13** kein Signal beobachtet wurde. H-6 und H-7 bilden ein AB-Spinsystem mit einer $^3J_{\text{H-6,H-7}}$ Kopplungskonstante von 8.1 Hz . Die ^{13}C -NMR Resonanz von C-6 ist im Vergleich zum Signal von C-7 zu niedrigerem Feld verschoben.

Die Protonen des 4-Toluol- bzw. Benzolsulfonsäurerestes der Chinolinderivate **12** bzw. **12a** bilden im ^1H -NMR Spektrum ein AA'BB'- (A= H-12, B= H-13) bzw. ein AA'BB'C - Spinsystem (A= H-12, B= H-13, C= H-14) und zeigen die zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen für C-12/C-12' und C-13/C-13' sind wegen ihrer Signalintensitäten zu identifizieren und mit Hilfe der CH-COSY Spektren zuzuordnen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale für C-11 bzw. für C-14 sind durch ihre charakteristischen chemischen Verschiebungen sicher zuzuordnen. Aufgrund des bei Raumtemperatur relativ schnellen Austausches bezüglich der NMR-Zeitskala zeigt das protonierte DABCO im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **12** jeweils nur eine Resonanz für H-16/H-17 und die entsprechenden Kohlenstoffatome.

2.7 Synthese des amphoteren *P,N*-Liganden 15

2.7.1 Darstellung eines *N-H*-funktionellen Phosphansulfonamids 15

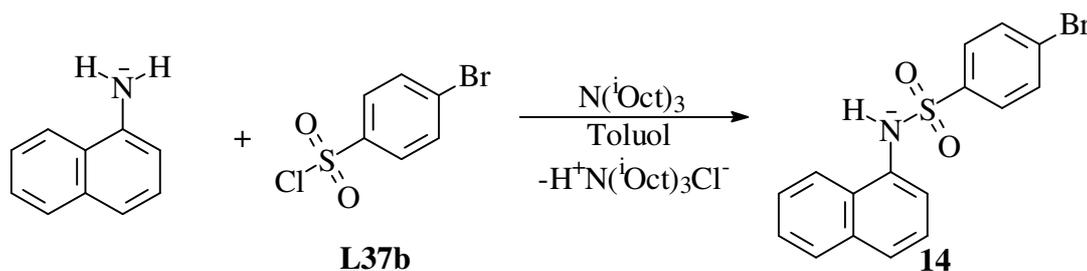
Die Trennung von Gemischen primärer und sekundärer Amine über die Synthese von Tosylamiden nach Hinsberg ^{60a} spielt in der qualitativen Organischen Analytik eine wichtige Rolle. Die Methode nutzt die Löslichkeit der Tosylamide in wässriger NaOH aufgrund des sauren *N-H*-Protons zur Abtrennung der primären Amine aus. Die Tosylamide von primären Arylaminen sind amphoter (s. L34: R= Ph ^{60a}, Gleichung 28), da sie über ein ausreichend basisches Stickstoffatom verfügen und sich deshalb auch in Mineralsäuren lösen. Die Sulfonamide wurden u. a. zur Darstellung von gemischt substituierten sekundären Aminen eingesetzt ^{60b}.



Gleichung 28

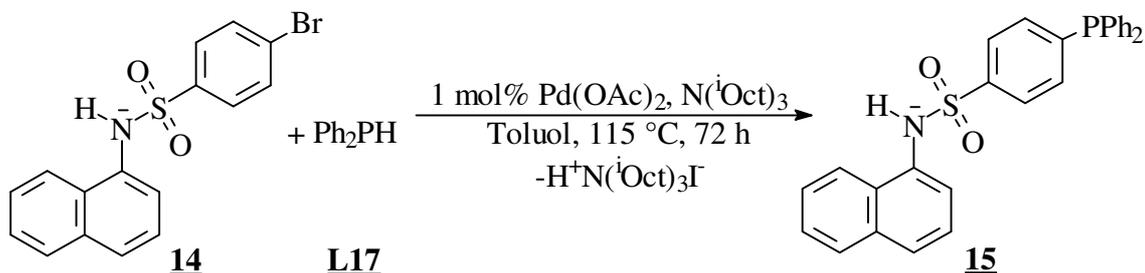
Die Einführung von *N-H*-funktioneller Sulfonamidgruppen ($-\text{SO}_2\text{-N(H)-R}$) in Triphenylphosphan macht neuartige Liganden mit amphoterem Charakter zugänglich. Phosphane, die Sulfonsäureamidgruppen ($-\text{SO}_2\text{-N(H)-R}$) tragen, sind als Coliganden bei katalytischen Prozessen von potentiell Interesse, da sie aufgrund der amphoteren Eigenschaften der polaren Gruppierung eine einfache Abtrennung des Katalysators gestatten. Nach Durchführung der Katalysereaktion in homogener Phase läßt sich der Katalysatorkomplex durch Extraktion mit wässrigen Säuren oder Laugen auf einfache Weise aus der organischen Phase entfernen. Durch Neutralisation der abgetrennten wässrigen Lösung wird der Katalysator in die organische Phase überführt und kann auf diese Weise zurückgewonnen werden.

Durch Umsetzung von 1-Naphtylamin mit 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid L37b läßt sich das Sulfonsäureamid 14 ⁶¹ in guten Ausbeuten darstellen.



Gleichung 29

Die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von 4-Brombenzolsulfonsäureamid **14** mit Diphenylphosphan zum Triphenylphosphanderivat **15** nach Gleichung 30 verläuft quantitativ.



Die Verbindung **15** zeigt das erwartete amphotere Verhalten. So löst sich das Sulfonamidderivat **15** in verdünntem Ammoniak und konzentrierter Salzsäure. Als amphoterer Derivat des Triphenylphosphans ist **15** analog zum 3-Pyridylphosphan **L4** (s. Gleichung 2, S. 2) in der Rh-katalysierten Hydroformylierung von höheren Olefinen besonders geeignet.

2.7.2 Analyse der ^{13}C -NMR Spektren von **14** und **15**

Die zur Darstellung des Phosphans **15** verwendete Ausgangsverbindung **14** wurde bisher nur durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse charakterisiert ⁶¹. Für die Zuordnungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen zu den Kohlenstoffatomen C-5 bis C-14 wurden die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten von 1-Naphthylamin (s. Tab. 4, S. 23) verwendet. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz für C-5 zeigt aufgrund des elektronenziehenden Substituenten am N-Atom eine starke Abschirmung, während C-6/C-8/C-11 stark entschirmt werden.

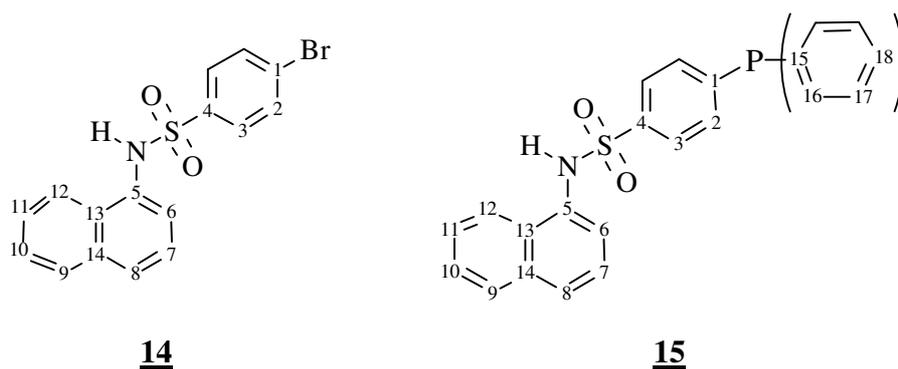


Abbildung 26: Numerierung der Kohlenstoffatome für die dargestellten Sulfonamidderivate

Die Zuordnung der ^1H -NMR Signale von **14** werden durch das CH-COSY Spektrum unterstützt und belegen die Zuordnungen der ^{13}C -NMR Resonanzen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale für die Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 von **14** werden durch Vergleich mit 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid zugeordnet. Die Protonen H-2 und H-3 repräsentieren ein AA'BB'-Spinsystem und sind im ^1H -NMR Spektrum gut separiert. Für das Triphenylphosphanderivat **15**

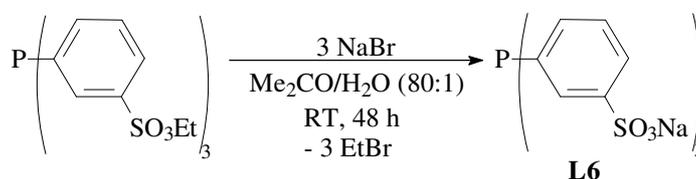
erfolgen die Zuordnungen für C-5 bis C-14 durch Vergleich mit **14**. Die Substitution des Bromatoms in **14** durch eine Diphenylphosphinogruppe führt zur deutlichen Entschirmung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz des Kohlenstoffatoms C-1 an **15**. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale für C-1 ($\delta\text{C} = 144.5$ ppm; $^1J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz, 1C), C-4 ($\delta\text{C} = 139.1$ ppm, 1C) und C-15/C-15' ($\delta\text{C} = 135.4$ ppm, $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, 2C) von **15** lassen sich mit Hilfe des ^{13}C -DEPT Spektrums zuordnen. Für die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen von C-2 ($\delta\text{C} = 133.4$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, 2C), C-3 ($\delta\text{C} = 126.9$ ppm, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, 2C), C-16/C-16' ($\delta\text{C} = 133.9$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 20.4$ Hz, 4C), C-17/C-17' ($\delta\text{C} = 128.7$ ppm, $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, 4C) und C-18 ($\delta\text{C} = 129.3$ ppm, 2C) werden der Vergleich mit den entsprechenden Daten von Triphenylphosphan ³¹, der Betrag der $^nJ_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten und die relativen Signalintensitäten herangezogen. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden anhand des CH-COSY Spektrums zugeordnet.

3 Darstellung lipophiler sulfonierter Phosphane

Die vorstehend beschriebenen Versuche zur Umsetzung von Iodarylsulfonaten (wie z. B. Derivaten des 3-Iodbenzols und 8-Hydroxy-7-iodchinolins) mit PH-funktionellen Phosphanen bei Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktionen zeigen deutlich, daß die Gegenwart einer Sulfo- natgruppe am Iodaromaten zu langen Reaktionszeiten und zur Abscheidung des Katalysators führen können. Hingegen lassen sich Sulfonsäureamide, wie das Beispiel der Darstellung des 4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäureamids **L5** zeigt, bei Reaktionen dieses Typs erfolgreich als Edukte einsetzen. Die Darstellung von **L8** (Gleichung 4, S. 4) zeigt jedoch, daß die Spal- tung der Sulfonsäureamidgruppe (-SO₂-N(H)-R) unter Bildung eines wasserlöslichen sulfonier- ten Phosphans nur in geringen Ausbeuten möglich ist ¹³.

Als potentiell besser geeignete „Schutzgruppe“ für die Synthese von sulfonierten Aryl - phosphanen durch Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktionen bot sich anstelle der Sulfon- säureamid- die dazu formell isoelektronische Sulfonsäureestergruppe (-SO₃R) an, die sich auf einfachere Weise in die Sulfo- natgruppe (-SO₃M, M= Na, K) überführen lassen sollte.

Sulfonsäurealkylester wurden von Larpent *et al.* in einer aufwendigen Mehrstufensynthese zur Darstellung von oxidfreiem TPPTS **L6** (Gleichung 31) eingesetzt ⁶².



Gleichung 31

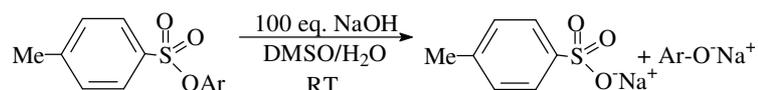
Arylsulfonsäurealkylester können, wie z. B. Benzolsulfonsäuremethylester **L35**, schon mit Wasser zu Alkohol und Arylsulfonsäure hydrolysiert werden ⁶³, wodurch der Zugang zu was- serlöslichen Arylphosphanen mit Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) möglich sein sollte.

Wesentlich stabiler hinsichtlich der Hydrolyse mit Wasser im Vergleich zu den Alkylestern sind die Arylester der Sulfonsäuren. Durch geeignete Substituenten am Arylesterrest (Ar, s. Gleichung 32) kann die Spaltung der Sulfonsäureesterbindung unter Erhalt der gewünschten Sulfonate gegenüber den einfachen Phenylestern stark beschleunigt (s. Tab. 13) werden.

Tab. 13: relative Hydrolyseraten

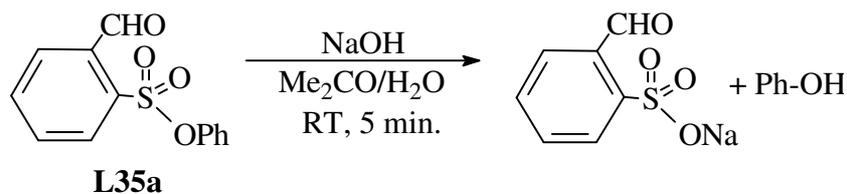
Ar	k _{rel.} ^{a)}
C ₆ H ₅	1.0
C ₆ H ₄ -4-Cl	2.4
C ₆ H ₄ -4-NO ₂	19

a) k_{rel.} für Sulfonsäurearylester⁶⁴



Gleichung 32

Die in Tab. 13 aufgeführten relativen Hydrolyseraten k_{rel.} sind mit großem Überschuß an Natronlauge nach Gleichung 32 bestimmt worden⁶⁴. Insbesondere *para*-ständige Substituenten im Arylesterrest wie -Cl und -NO₂ beschleunigen die nucleophile Spaltung der Sulfonsäureestergruppierung aufgrund der Bildung eines mesomeriestabilisierten Phenolatderivates als Abgangsgruppe erheblich⁶⁴. Auch *ortho*-ständige Substituenten 2. Ordnung (z. B. -CHO) können, wie das Beispiel des 2-Formylbenzolsulfonsäurephenylesters **L35a** zeigt, die Esterspaltung nach Gleichung 33 positiv beeinflussen⁶⁵.

**L35a**

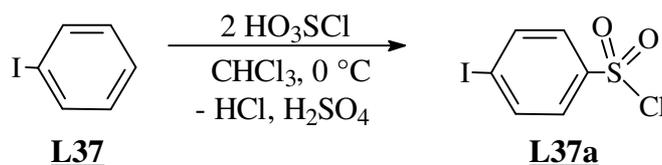
Gleichung 33

Es wurden daher neben den Halogenbenzolsulfonsäurephenylestern auch einige aktivierte Chlorphenylesterderivate dargestellt, um sie auf ihre Eignung für die Darstellung lipophiler sulfonierter Phosphane durch Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktion zu untersuchen.

3.1 Darstellung von Halogenbenzolsulfonsäureestern

3.1.1 Synthese der Halogenbenzolsulfonsäurechloride

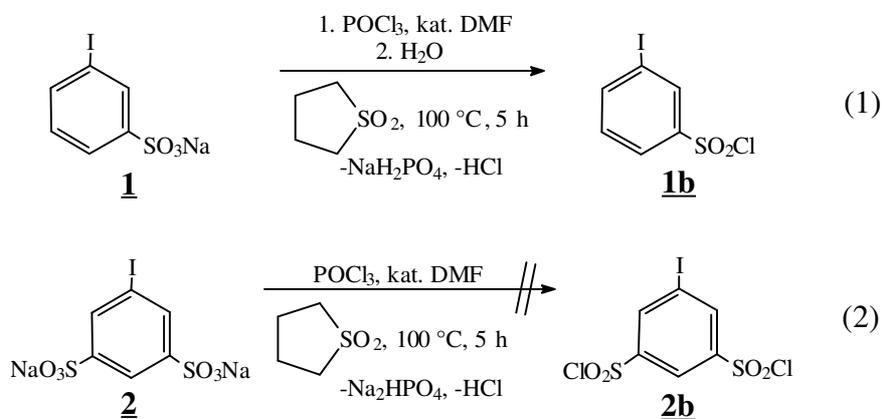
Als Ausgangsverbindung zur Darstellung von 4-Iodbenzolsulfonsäureestern wurde **L37a**⁶⁶ aus Iodbenzol **L37** durch Chlorsulfonierung in guten Ausbeuten nach Gleichung 34 dargestellt.

**L37****L37a**

Gleichung 34

4-Brom- und 4-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid (**L37b** und **L37c**) sind kommerziell erhältlich.

Die Darstellung größerer Mengen des 3-Iodbenzolsulfonsäurechlorids **1b**²³ nach Gleichung 35(1) scheiterte dagegen, da diese Verbindung durch Destillation nicht gereinigt werden konnte.

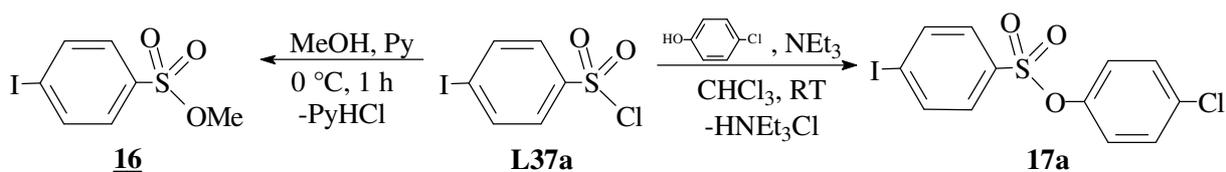


Gleichung 35

Auch die analog durchgeführte Synthese von **2b** nach Gleichung 35(2) gelang nicht. Bei den versuchten Umsetzungen von **2** mit Phosphorylchlorid in Sulfolan konnte u. a. die Abscheidung von elementarem Iod beobachtet werden, die bei Einsatz von PCl₅ noch verstärkt wurde.

3.1.2 Darstellung der Halogenbenzolsulfonsäureester **16** bis **23**

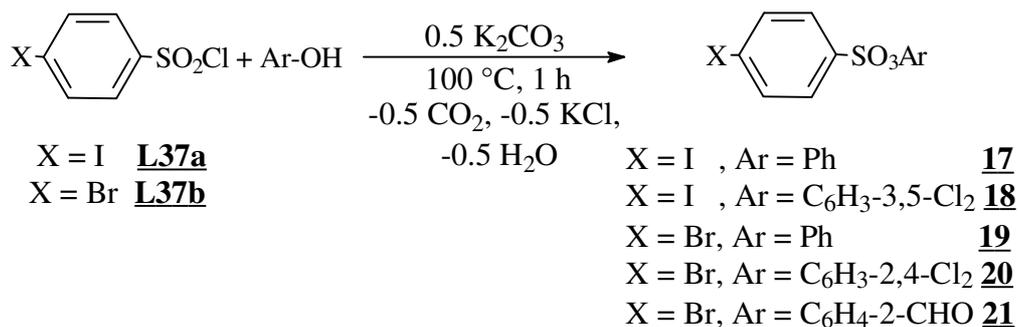
Stellvertretend für die Gruppe der Sulfonsäurealkylester wurde 4-Iodbenzolsulfonsäuremethylester **16**⁶⁷ durch Umsetzung von **L37a** mit Methanol unter Verwendung von Pyridin als Hilfsbase nach Gleichung 36 dargestellt.



Gleichung 36

Analog wurde der Sulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester **17a**⁶⁸ mit Triethylamin als Hilfsbase dargestellt.

Die Halogenbenzolsulfonsäurephenylester **17** (X= I)⁶⁸ und **19** (X= Br)⁶⁹ sowie deren Dichlorphenylesterderivate **18** bzw. **20**⁷⁰ lassen sich ausgehend von den entsprechenden Sulfonsäurechloriden **L37a** (X= I) und **L37b** (X= Br) in einer Phenolatschmelze nach Gleichung 37 in guten Ausbeuten darstellen.

**Gleichung 37**

Die jeweiligen Phenolate wurden durch Aufschmelzen der Phenole mit Kaliumcarbonat als Base unter Abspaltung von CO₂ und Wasser erhalten. Das nach Gleichung 37 gebildete Kaliumchlorid wurde mit Wasser extrahiert. Überschüssiges Phenol wurde abdestilliert bzw. durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser vom Produkt abgetrennt.

Auf gleiche Weise wurde bei höherer Temperatur auch der 4-Brombenzolsulfonsäure-(2'-formylphenyl)ester **21** dargestellt. Die beiden Sulfonsäureester **18** und **21** wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

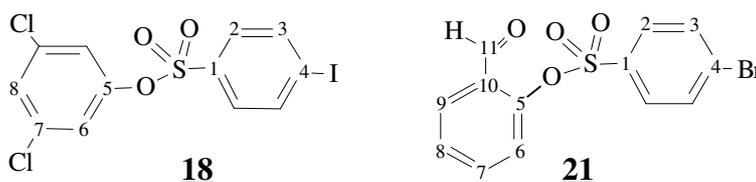
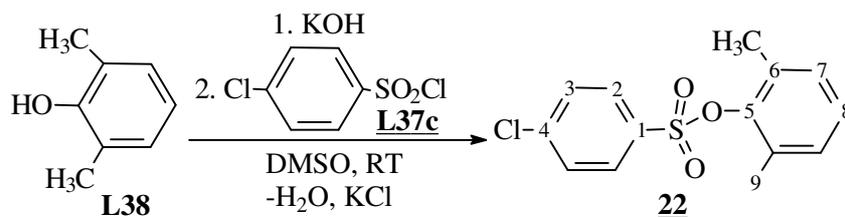


Abbildung 27: Numerierung der Atompositionen der Halogenbenzolsulfonsäureester **18** und **21**

Zur Numerierung der Atompositionen siehe Abbildung 27. Die ¹³C{¹H}-NMR Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome von **18** (C-1, C-4, C-5, C-7) und von **21** (C-1, C-4, C-5, C-10) wurden durch Vergleich mit den ¹³C-DEPT Spektren identifiziert. Die Zuordnungen der ¹³C-NMR Resonanzen zu den jeweiligen substituierten Kohlenstoffatomen erfolgte anhand ihrer diagnostischen chemischen Verschiebungen. Die ¹³C{¹H}-NMR Signale der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 wurden mit Hilfe von CH-COSY Spektren zugeordnet. Im ¹H-NMR Spektrum von **18** und **21** wurde für die H-Atome H-2 und H-3 ein AA'BB'-Spinsystem (H_A= H-2, H_B= H-3) beobachtet.

Für sterisch abgeschirmte Phenole, wie z. B. 2,6-Dimethylphenol **L38** muß zur Darstellung der Sulfonsäureester eine stärkere Base verwendet werden. Dazu wurde das Kaliumphenolatderivat im „superbasischen Medium“¹⁹ KOH/DMSO erzeugt und zum 4-Chlorbenzolsulfonsäureester **22** nach Gleichung 38 umgesetzt.

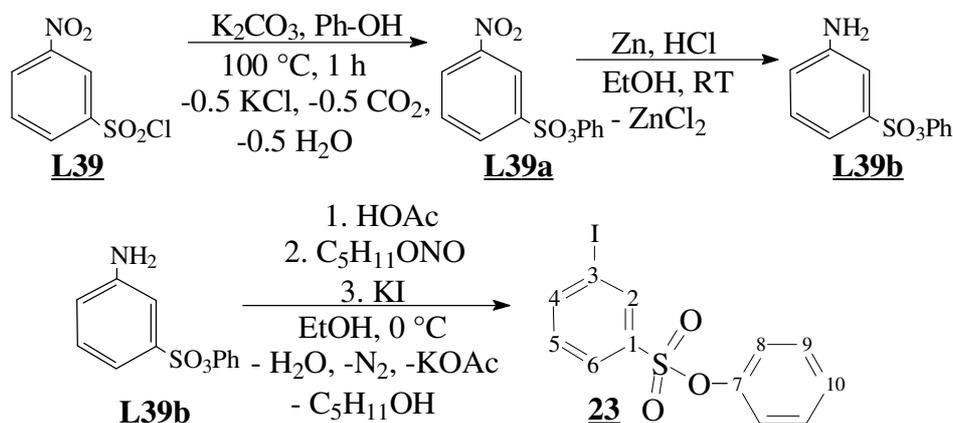


Gleichung 38

Der 2,6-Dimethylphenylesterrest wurde als besonders stabile „Schutzgruppe“ für den sulfonierten Chloraromaten ausgewählt, um für die gewählten drastischen Reaktionsbedingungen zu erwartende Nebenprodukte bei der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion auszuschließen. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale für die C-Atome C-9 bzw. der ^1H -NMR Resonanzen für H-9 der Methylgruppen von **22** (Numerierung der Atome s. Gleichung 38) ist wegen der charakteristischen Tieffeldverschiebung der Resonanzen eindeutig. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome C-1, C-4, C-5 und C-6 fehlen im ^{13}C -DEPT Spektrum von **22** und können aufgrund ihrer diagnostischen chemischen Verschiebungen sicher zugeordnet werden. Unter Verwendung des ^{13}C -NMR Inkrementsystems für Benzol^{44c} wurden die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen für C-2 und C-3 identifiziert. Anhand des CH-COSY Spektrums konnte das AA'BB'-Spinsystem im ^1H -NMR Spektrum den H-Atomen $\text{H}_A = \text{H-3}$, $\text{H}_B = \text{H-2}$ von **22** zugeordnet werden. Entsprechendes gilt für die H-Atome an C-7 und C-8, die ein AB₂-Spinsystem⁷¹ ($\text{H}_A = \text{H-8}$, $\text{H}_B = \text{H-7}$) repräsentieren und im ^1H -NMR Spektrum in Form eines 5 Linienmusters beobachtet werden.

3.1.2.1 Alternativsynthese von Halogenbenzolsulfonsäureestern (Methode I)

Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von 3-Iodbenzolsulfonsäurephenylester **23** geht von kommerziell verfügbarem 3-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid **L39**⁷² aus. Nach Überführen in den Phenylester **L39a**⁷² (s. Gleichung 39) wurde dieses Zwischenprodukt mit Zink und Salzsäure zum Metanilsäurephenylester **L39b**⁷³ reduziert.



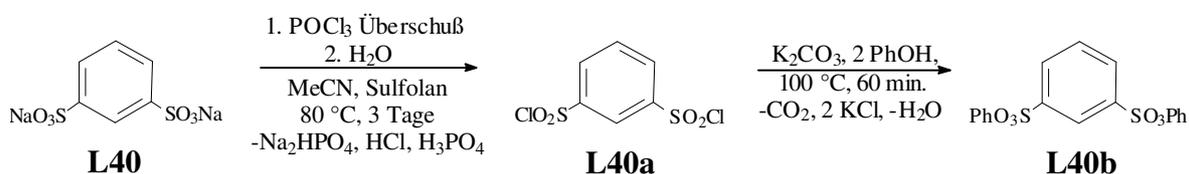
Gleichung 39

Anilinderivate lassen sich in organischen Lösungsmitteln bequem unter Verwendung von Salpetrigsäureestern wie dem Isoamylnitrit⁷⁴ diazotieren und anschließend durch Zugabe von Kaliumiodid in den Iodaromaten überführen. In essigsaurer Lösung wurde **L39b** mit Isoamylnitrit in Ethanol diazotiert und das gebildete Diazoniumsalz durch Zugabe von Kaliumiodid in den gewünschten Ester **23** nach Gleichung 39 umgesetzt.

Zur Charakterisierung der Verbindung **23** wurden ¹H-, ¹³C{¹H}-NMR, ¹³C-DEPT und CH-COSY Spektren aufgenommen (zur Numerierung der Atompositionen s. Gleichung 39). Die Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen für die quarternären Kohlenstoffatome C-1, C-3 und C-7 wurde aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebungen getroffen. Die ¹³C{¹H}-NMR Signale für C-8 und C-9 sind anhand ihrer relativen Signalintensitäten zu identifizieren. Ihre Zuordnung wird, wie die der ¹³C{¹H}-NMR Resonanz für C-10, durch Vergleich mit den entsprechenden Daten der strukturanalogen Phenylester **17** und **19** abgesichert. Für das Proton H-2 wird im ¹H-NMR Spektrum ein Singulett beobachtet. Die ¹³C{¹H}-NMR Resonanz für das C-Atom C-2 konnte unter Verwendung des CH-COSY Spektrums von **23** sicher zugeordnet werden. Analog läßt sich die Zuordnung für H-5 und C-5 durchführen. Unter Verwendung des ¹H-NMR Inkrementsystems für das Benzolsystem⁷⁵ lassen sich die verbliebenen Wasserstoffatome H-4 und H-6 zuordnen. Die Identität des 3-Iodobenzolsulfonsäureesters **23** wurde zusätzlich durch ein Massenspektrum abgesichert.

3.1.2.2 Alternativsynthese von Halogenbenzolsulfonsäureestern (Methode II)

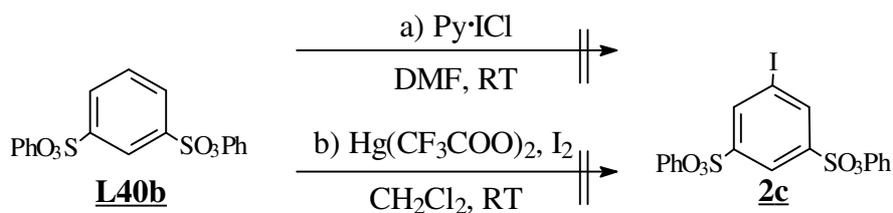
Da das 5-Iodobenzol-1,3-disulfonsäurechlorid **2b** als Vorstufe für die Synthese entsprechender Sulfonsäureester nicht erhalten werden konnte, wurde nach einer alternativen Syntheseroute gesucht. Als Ausgangsmaterial sollte der 1,3-Benzol-bis(sulfonsäurephenylester) **L40b**⁷² eingesetzt werden, der nach Gleichung 40 dargestellt wurde.



Gleichung 40

Ausgehend vom Dinatrium-1,3-benzoldisulfonat **L40**⁷⁶ konnte das Zwischenprodukt **L40a**⁷⁶ in befriedigenden Ausbeuten dargestellt werden. Der Diphenylester **L40b** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von **L40a** mit Phenol erhalten.

Anschließend sollte **L40b** in das Iodderivat überführt werden. Hierzu bietet sich die Umsetzung mit Pyridin-ICl an. Dieses Verfahren wurde von Muathen angewandt und auf eine Reihe von substituierten Aromaten (z. B. Phenol) und Heterocyclen (z. B. Indol) übertragen⁷⁷. Von Chen *et al.* wurde Quecksilbertrifluoracetat und Iod zur Iodierung von Pentamethylbenzol **L41** erfolgreich eingesetzt⁷⁸. Die Versuche zur Darstellung von **2c** sind in Gleichung 41 zusammengefasst.

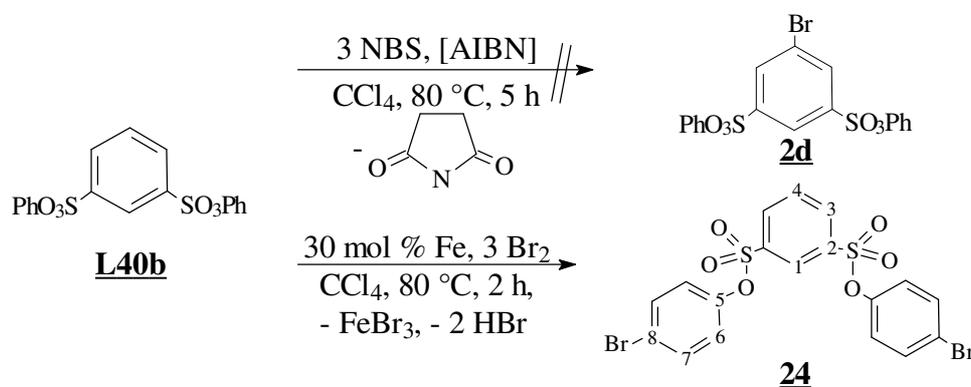


Gleichung 41

Die in Gleichung 41 zusammengestellten Verfahren führten nicht zur Bildung von **2c**. Das Ausbleiben der Reaktion ist wohl auf die starke Desaktivierung des eingesetzten Aromaten **L40b** durch die beiden Sulfonsäureestergruppen zurückzuführen.

Eine alternative Halogenierungsmethode stellt die radikalische Substitution S_R dar. Die Behandlung von **L40b** mit N-Bromsuccinimid und AIBN in siedendem Tetrachlormethan nach Gleichung 42 lieferte jedoch nicht das gewünschte Bromderivat **2d**.

Bei der Eisen-katalysierten Bromierung^{60c} von **L40b** wurde nur ein Äquivalent elementares Brom pro Molekül des Aromaten aufgenommen. Nach der Umsetzung konnte das zweifach bromierte Derivat **24** isoliert werden. Bei dieser Reaktion erfolgte erwartungsgemäß die Halogenierung ausschließlich an den im Sinne einer S_{EAr} -Reaktion aktivierten Aromaten.



Gleichung 42

Der Bis(4-bromphenyl)ester **24** wurde NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert (zur Numerierung der Atompositionen s. Gleichung 42). Die ¹³C-NMR Resonanzen der Kohlenstoffatome C-5 bis C-8 sind dabei aufgrund ihrer

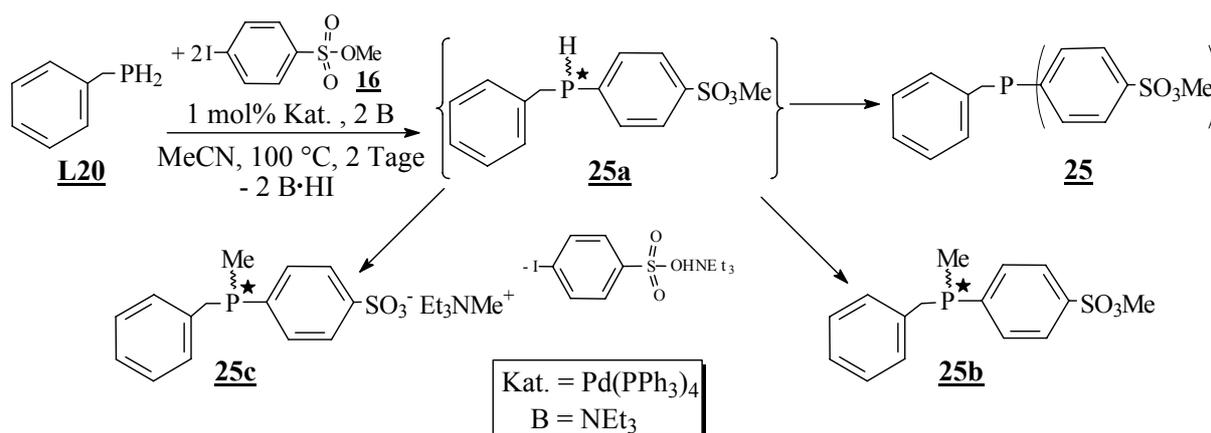
relativen Intensitäten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **24** leicht zu identifizieren. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der substituierten C-Atome C-2, C-5 und C-8 sind durch die charakteristische Lage im NMR-Spektrum sicher zuzuordnen. Das Proton H-1 ergibt im ^1H -NMR Spektrum von **24** ein Singulett. Die Analyse nach erster Ordnung des AB_2 -Spinsystems⁷¹ für $\text{H}_\text{A} = \text{H-4}$, $\text{H}_\text{B} = \text{H-3}$ (5 Linienmuster) ermöglicht die Zuordnung der ^1H -NMR Signale von H-3 und H-4. Die Protonen H-6/H-7 ergaben ein typisches $\text{AA}'\text{BB}'$ -Signalmuster im ^1H -NMR Spektrum von **24** ($\text{H}_\text{A} = \text{H-6}$, $\text{H}_\text{B} = \text{H-7}$). Ihre Zuordnung wurde mit Hilfe des ^1H -NMR Inkrementsystems des Benzols⁷⁵ abgesichert. Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen für die C-Atome C-1, C-3, C-4, C-6 und C-7 wurde durch das CH-COSY Spektrum belegt.

3.2 Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern durch Pd-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen

Ausgehend von den hergestellten Halogenbenzolsulfonsäureestern sollten durch Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktionen mit primären und sekundären Phosphanen lipophile Arylphosphane mit Sulfonsäuregruppierungen in den aromatischen Resten dargestellt werden.

3.2.1 Darstellung der Phosphane **25** bis **27**

In einer Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion wurde zunächst Benzylphosphan **L20** mit zwei Äquivalenten 4-Iodbenzolsulfonsäuremethylester **16** nach Gleichung 43 umgesetzt. Dabei sollte sich in einer konsekutiven Reaktion aus dem sekundären Phosphan **25a** das tertiäre Phosphan **25** bilden.



Gleichung 43

Nach zweitägigen Rühren bei 100 °C entstand das Phosphan **25** in 75 % Ausbeute, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum $\delta\text{P} = -7.3$ ppm [Vergleich mit **7** $\delta\text{P} = -7.4$ ppm (DMSO- d_6)] der Reaktionsmischung zeigte. Neben dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal von **25** wurden bei $\delta\text{P} = -31$ ppm zwei weitere Resonanzen beobachtet, die durch Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen

mit der des Ph(Me)PBn **L42** $\delta P = -30.9$ ppm [CD_2Cl_2] ⁷⁹ den Benzyl-methylphosphan-derivaten **25b** und **25c** zugeordnet wurden. Offensichtlich wirkt **16** bzw. dessen Reaktionsprodukte auch als alkylierende Reagenzien und lieferten durch Methylierung von **L20** bzw. **25a** die Nebenprodukte **25b** und **25c**. Die alkylierende Wirkung von Sulfonsäurealkylestern wurde z. B. zur Darstellung von N-Methylanilin (s. Abbildung 28) durch Umsetzung von Toluolsulfonsäuremethylester **L36** mit Anilin eingesetzt ^{80a, 80b}.

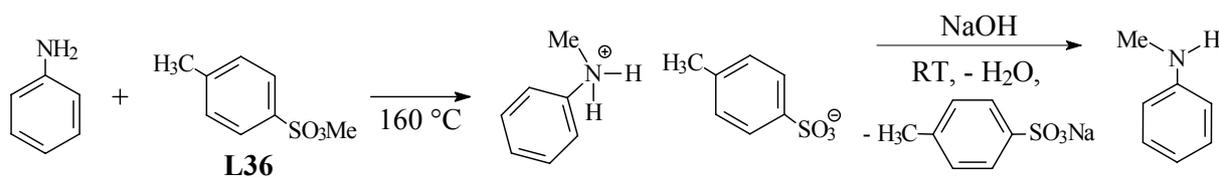
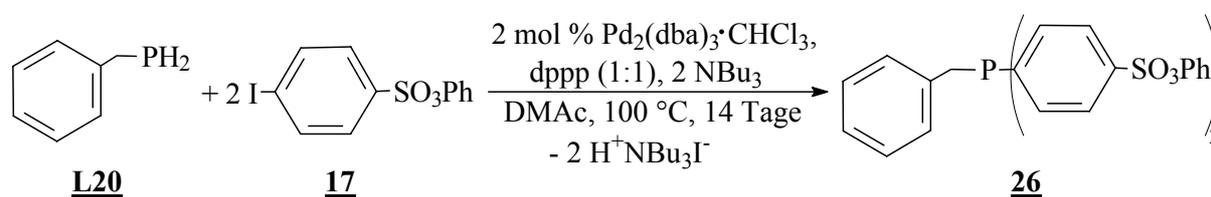


Abbildung 28: Methylierung von Anilin durch Toluolsulfonsäuremethylester **L36**

Das nach Gleichung 43 erhaltene Phosphangemisch enthielt als weiteres Reaktionsprodukt zudem Triethyl-ammoniumiodid, das nicht ohne Hydrolyse der Methylesterderivate durch Extraktion mit Wasser abgetrennt werden konnte. Die Isolierung des Phosphans **25** durch Umkristallisation aus abs. Methanol gelang nicht.

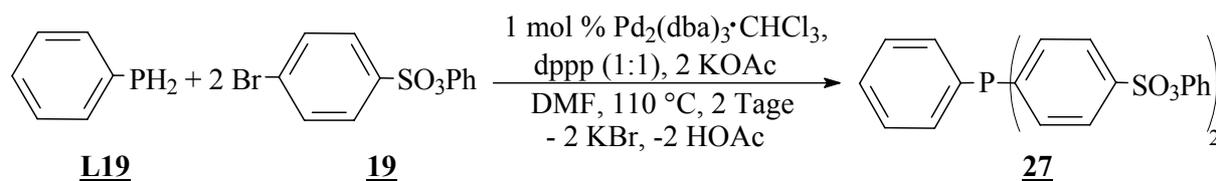
Wird anstelle des Methylesters **16** der Arylester **17** eingesetzt, so läßt sich BnPH₂ **L20** nach Gleichung 44 glatt zum gewünschten lipophilen, sulfonierten Phosphan **26** umsetzen.



Gleichung 44

Dabei wurde der Pd(0)-dppp-Komplex ^{28a, 28b} als Katalysator verwendet. Dieser Katalysator wurde vor jeder Umsetzung frisch aus Pd₂(dba)₃·CHCl₃ ⁸¹ und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan **L43** (dppp) separat dargestellt und dem Reaktionsansatz zugegeben. Das Pd(0)-Metallzentrum wird durch den dppp Liganden durch Komplexbildung stabilisiert, so daß bei Umsetzungen von primären Phosphanen mit Iodaromaten die Abscheidung von koordinationspolymeren Pd-phosphid in Gegenwart von Basen unterbleibt. Das Phosphan **26** konnte nach Abtrennung des Ammoniumsalzes durch Umkristallisation in reiner Form isoliert werden.

Ein weiteres lipophiles, sulfoniertes Phosphan konnte durch Umsetzung von Phenylphosphan **L19** mit 2 Äquivalenten **19** nach Gleichung 45 dargestellt werden.

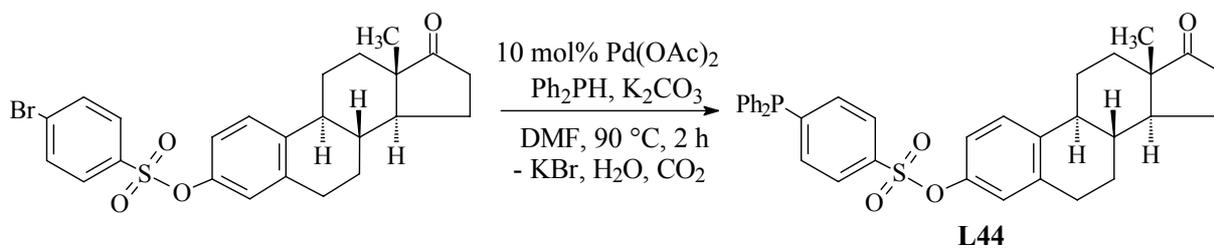


Gleichung 45

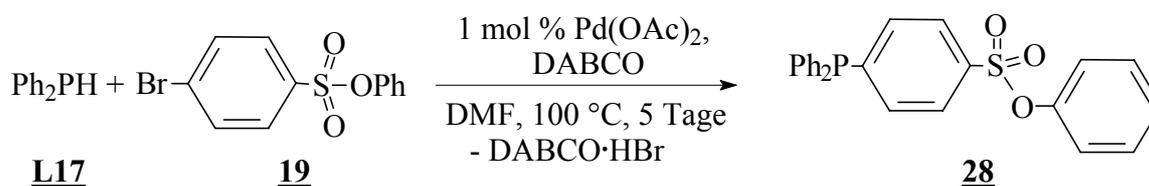
Aufgrund der höheren PH-Acidität von Ph_2PH ⁸² im Vergleich zu Benzylphosphan **L20** konnte Kaliumacetat als Hilfsbase eingesetzt werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte das Phosphan **27** nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser in guter Ausbeute.

3.2.2 Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen mit Diphenylphosphan

Skoda-Földes *et al.* stellten jüngst die Synthese des Ph_2P -modifizierten Steroids **L44** vor, das durch Kupplung von Ph_2PH mit 3-(4'-Brombenzolsulfonsäure)-estra-1,3,5(10)-trien-17-on-ester^{83a} unter Pd-Katalyse zugänglich gemacht werden konnte^{83b}.

Abbildung 29: Synthese von **L44** nach Skoda-Földes

Zur Darstellung des Phosphans **28** wurde der Brombenzolsulfonsäureester **19** mit Ph_2PH nach Gleichung 46 umgesetzt. Bei Reaktionen mit einem sekundären Phosphan wurde als Präkatalysator vielfach Pd(II)-acetat eingesetzt^{28a, 28b}, da die Abscheidung von unlöslichen Pd-phosphiden unterbleibt.

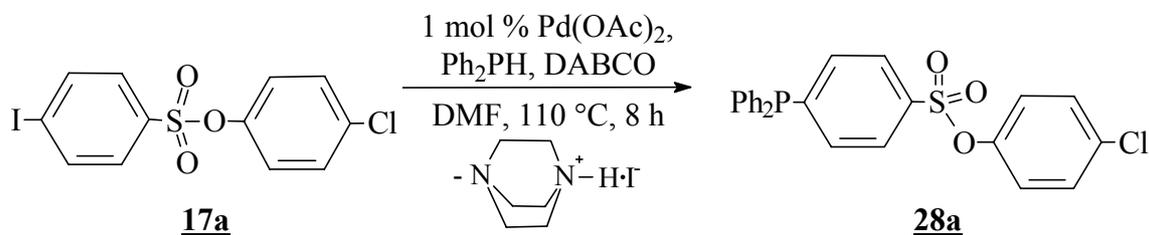


Gleichung 46

Als Hilfsbase für die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplung von Ph_2PH mit **19** wurde DABCO eingesetzt. DABCO zeichnet sich durch hohen Siedepunkt, thermische Stabilität und hohe Wasserlöslichkeit seines DABCO-hydrobromids aus. Die Reaktion nach Gleichung 46 verläuft rascher als die Arylierung von Benzylphosphan **L20** (s. Gleichung 44) und trotz der immer noch langen Reaktionsdauer ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten. Der Arylphos-

phino-benzolsulfonsäureester **28** konnte nach Extraktion des Ammoniumsalzes mit Wasser und Umkristallisation in Form luftstabiler Kristalle erhalten werden.

Ausgehend von dem Iodbenzolsulfonsäureester **17a** gelangt man auf analoge Weise zum Triphenylphosphanderivat **28a** (Gleichung 47).

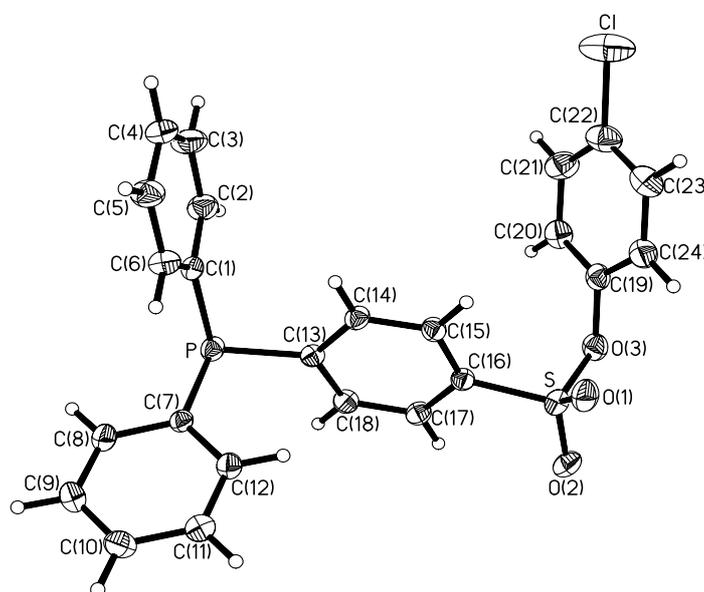


Gleichung 47

Der Iodaromat **17a** reagiert im Vergleich zum Brombenzolderivat **19** (Gleichung 46) mit Diphenylphosphan wesentlich rascher und liefert das Triphenylphosphanderivat **28a** in höherer Ausbeute. **28a** zeigte bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von regelmäßig geformten Kristallen.

3.2.2.1 Kristallstrukturanalyse von **28a**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **28a** wurden durch Umkristallisation aus Ethanol/H₂O erhalten. Abbildung 30 zeigt die Molekülstruktur von **28a**.

Abbildung 30: Molekülstruktur von **28a**

Die drei Phenylringe der Triphenylphosphaneinheit zeigen eine propellerartige Anordnung, die im gleichen Sinne (Torsionswinkel: $\omega_1 = -92.7(2)^\circ$ [C(14)-C(13)-P-C(7)]; $\omega_2 = -98.4(3)^\circ$ [C(6)-C(1)-P-C(13)]; $\omega_3 = -102.2(2)^\circ$ [C(1)-P-C(7)-C(12)]) gegeneinander verdreht sind.

Die P-C-Bindungslängen in **28a** (s. Tab. 14) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und sind mit den P-C-Abständen von Ph_3P [Mittelwert $182.8(3) \text{ pm}^{84a}$] vergleichbar. Die C-P-C-Valenzwinkel stimmen mit dem für Ph_3P gefundenen Mittelwert [$103.0(8)^\circ^{84b}$] gut überein. Dabei sind C(1)-P-C(13) [$101.9(1)^\circ$] und C(7)-P-C(13) [$100.5(1)^\circ$] von **28a** im Vergleich zu C(1)-P-C(7) [$104.0(1)^\circ$] jedoch deutlich verkleinert.

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **28a**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
P-C(7)	183.2(3)	C(14)-C(15)	137.7(3)	S-O(1)	142.0(2)
P-C(13)	183.2(3)	C(17)-C(18)	137.6(4)	S-O(2)	142.1(2)
P-C(1)	182.8(3)	C(16)-S	175.7(3)	S-O(3)	159.4(2)
C(3)-C(4)	136.0(4)	C(20)-C(21)	138.0(4)	O(3)-C(19)	142.2(3)
C(7)-C(12)	139.1(4)	C(23)-C(24)	137.3(4)	C(22)-Cl	172.3(3)
Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
C(1)-P-C(7)	104.0(1)	C(15)-C(16)-C(17)	120.9(3)	C(19)-O(3)-S	119.3(2)
C(7)-P-C(13)	100.5(1)	C(15)-C(16)-S	119.3(2)	C(20)-C(19)-C(24)	122.4(3)
C(6)-C(1)-P	125.4(2)	C(16)-S-O(2)	109.9(1)	C(21)-C(22)-C(23)	121.0(3)
C(8)-C(7)-P	117.5(2)	C(16)-S-O(3)	105.1(1)	C(21)-C(22)-Cl	119.6(3)
C(14)-C(13)-P	124.4(2)	O(1)-S-O(2)	120.6(1)	O(2)-S-O(3)	103.2(1)

Die durch die Phenylringe im Ph_2P -Rest von **28a** aufgespannten Ebenen stehen ebenso nahezu orthogonal (Diederwinkel: [C(1)-C(6) zu C(7)-C(12)] = $81.3(1)^\circ$) zueinander wie auch die mit der Sulfonsäureestergruppe substituierte C_6H_4 -Ringebene (Diederwinkel: [C(7)-C(12) zu C(13)-C(18)] = $83.2(2)^\circ$). Die C-C-Bindungslängen der C_6H_5 -Einheiten zeigen typische Werte zwischen $139.1(4) \text{ pm}$ [C(7)-C(12)] und $136.0(4) \text{ pm}$ [C(3)-C(4)], während im C_6H_4 -Ring die C-C-Atomabstände für C(14)-C(15) und C(17)-C(18) im Vergleich zu $\text{Ph}_3\text{P}^{84a, 84b}$ verkürzt sind und partiellen Doppelbindungscharakter zeigen. Diese durch mesomeren Grenzstrukturen [s. Abbildung 31 a)] hervorgerufene Verkürzung der mittleren C-C-Bindungen wird häufig bei 1,4-substituierten Benzolderivaten, wie z. B. beim 4-Toluolsulfonatanion **L36a**^{85a}, aufgrund der Beteiligung von *para*-chinoiden Strukturen beobachtet^{85b}.

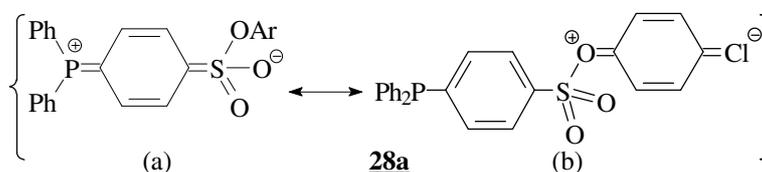
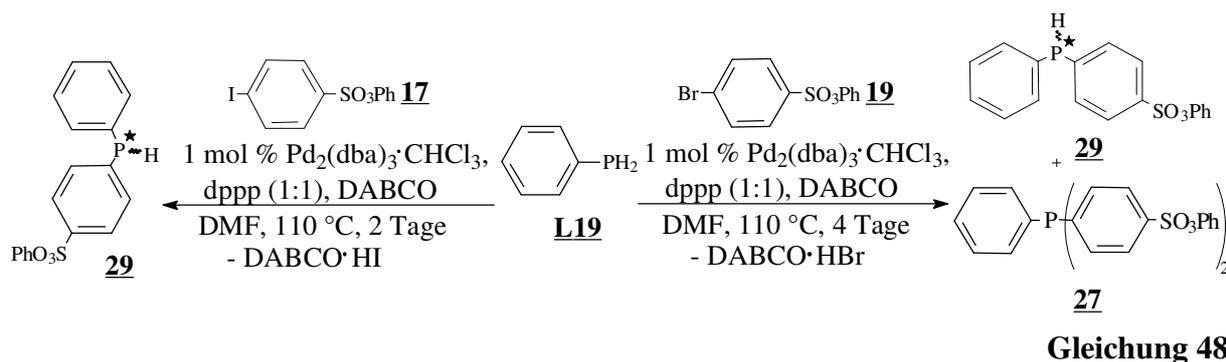


Abbildung 31: Mesomere Grenzstrukturen von **28a**

Das Schwefelatom von **28a** liegt nicht in der Ringebene [Torsionswinkel: C(16)-C(17)-S-O(2)= -11.4°] und die C-S-Bindung ist mit 175.7(3) pm kürzer als die im P(C₆H₄-4-SO₃K)₃ **L45** [177.6(4) pm⁸⁶]. Diese Verkürzung ist auf die Abnahme der repulsiven Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und der negativen Ladung der Sulfonatgruppe in **L45** im Vergleich zur Sulfonsäureestergruppe von **28a** zurückzuführen. Während in **L45** drei unterschiedliche S-O-Bindungslängen gefunden werden, sind im 4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäureester **28a** die Abstände zwischen S-O(1) bzw. S-O(2) gleich groß [142.0(2) pm]. Der Abstand S-O(3) ist deutlich größer [159.4(2) pm] und läßt sich mit den von Johnson *et al.* für die *cis-trans*-4-^tBu-Cyclohexyl-tosylate **L46/L46a**⁸⁷ gefundenen Werten für die S-O-Ar-Gruppe vergleichen. Der Torsionswinkel C(15)-C(16)-S-O(3) beträgt 86.0(2)°, während für C(15)-C(16)-S-O(1) bzw. C(15)-C(16)-S-O(2) Werte von 30.2(3)° bzw. 163.7(2)° gefunden werden. Der Valenzwinkel O(2)-S-O(1) weicht wegen des Doppelbindungscharakters der beiden S-O-Bindungen mit 120.6(1)° stark vom Tetraederwinkel ab, während O(2)-S-O(3) mit 103.2(1)° nahezu dem Erwartungswert entspricht. Die signifikante Aufweitung des S-O(3)-C(19)-Bindungswinkels auf 119.3(2)° einerseits und die verkürzten Abstände zwischen O(3)-C(19) und C(20)-C(21) bzw. C(23)-C(24) andererseits lassen sich durch die Beteiligung von kanonischen Grenzstrukturen [s. Abbildung 31 b)] plausibel machen. Die C-Cl-Bindung ist mit 172.3(3) pm gegenüber der von Calleri *et al.* für Phosphorsäure-di(4-chlorphenyl)ester angegebenen C-Cl Bindungslänge von 173.5(1) pm⁸⁸ signifikant verkürzt.

3.2.3 Synthese des sekundären Phosphans **29**

Die Umsetzung eines Äquivalentes des Halogenbenzolsulfonsäureesters **17** bzw. **19** mit Phenylphosphan sollte in Gegenwart eines geeigneten Palladiumkatalysators und einer Hilfsbase ein sekundäres Phosphan mit einer Sulfonestergruppe liefern. Versuche unter ³¹P-NMR-spektroskopischer Produktkontrolle zeigten, daß die Halogenaromaten **17** bzw. **19** mit PhPH₂ unter den in Gleichung 48 gezeigten Bedingungen zu Beginn der Umsetzungen selektiv das sekundäre Phosphan **29** (δP= -38.4 ppm, ¹J_{PH}= 222 Hz) lieferten.



Bei der Umsetzung des Iodbenzolderivates **17** im präparativen Maßstab wurde hauptsächlich das gewünschte sekundäre, P-chirale, sulfonierte Phosphan **29** und nur geringe Mengen des zweifach arylierten tertiären Phosphans **27** gebildet. Durch Umkristallisation konnte **29** in Form eines Feststoffes bequem von den anderen Reaktionsprodukten abgetrennt werden.

Die analoge Reaktion unter Verwendung des Bromderivates **19** führte dagegen zu einem Gemisch des sekundären Phosphans **29** und des 4,4'-Phenylphosphino-bis(benzolsulfonsäureesters) **27**. Neben dem zweifach arylierten Phosphan **27** (ca. 20 %) lag, wie das ^{31}P -NMR Spektrum zeigte, im Reaktionsgemisch auch nicht umgesetztes PhPH_2 vor. Während das primäre Phosphan **L19** bei der Aufarbeitung zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abgezogen werden konnte, gelang die Abtrennung des tertiären Phosphans **27** von **29** weder durch Umkristallisation noch durch Vakuumdestillation. Die geringere Reaktivität der Bromverbindung **19** erfordert eine längere Reaktionsdauer und führte im Vergleich zur analogen Umsetzung der Iodbenzolverbindung **17** zur verstärkten Bildung des tertiären Phosphans **27**.

3.2.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Arylphosphino-benzolsulfonsäureester

Die Analyse der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Arylphosphino-benzolsulfonsäureester **26** bis **29**, die gemeinsame Strukturelemente aufweisen, soll an dieser Stelle zusammenhängend dargestellt werden. Für die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen läßt sich der Betrag der $^n\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten ($n= 1$ bis 4) für eine Reihe von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signalen für die Kohlenstoffatome C-1 bis C-8 (für z. B. **28**, s. Abbildung 32) als wichtiges Kriterium verwenden. Durch Aufnahme der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren bei verschiedenen Feldstärken konnten bei eng beieinander liegenden Resonanzen die durch unterschiedliche chemische Verschiebung und $^n\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen verursachten Feinstrukturen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale analysiert werden. Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der *ipso*-C-Atome gelang durch den Vergleich der ^{13}C -DEPT- mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren. Zusätzlich wurden die Zuordnungen durch literaturbekannte Daten analoger Sulfonatophenyl -arylphosphane abgesichert.

Für die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der direkt an das P-Atom gebundenen nicht sulfonierten Phenylreste (Kohlenstoffatome C-1 bis C-4) der Phosphane **27** bis **29** wurden neben den relativen Signalintensitäten auch der Vergleich mit den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten des Ph_3P ³¹ herangezogen. Die chemischen Verschiebungen δC einander entsprechender Kohlenstoffatome unterscheiden sich mit Ausnahme des δC -Wertes für C-1 innerhalb der Reihe **27** bis **28a** nur wenig.

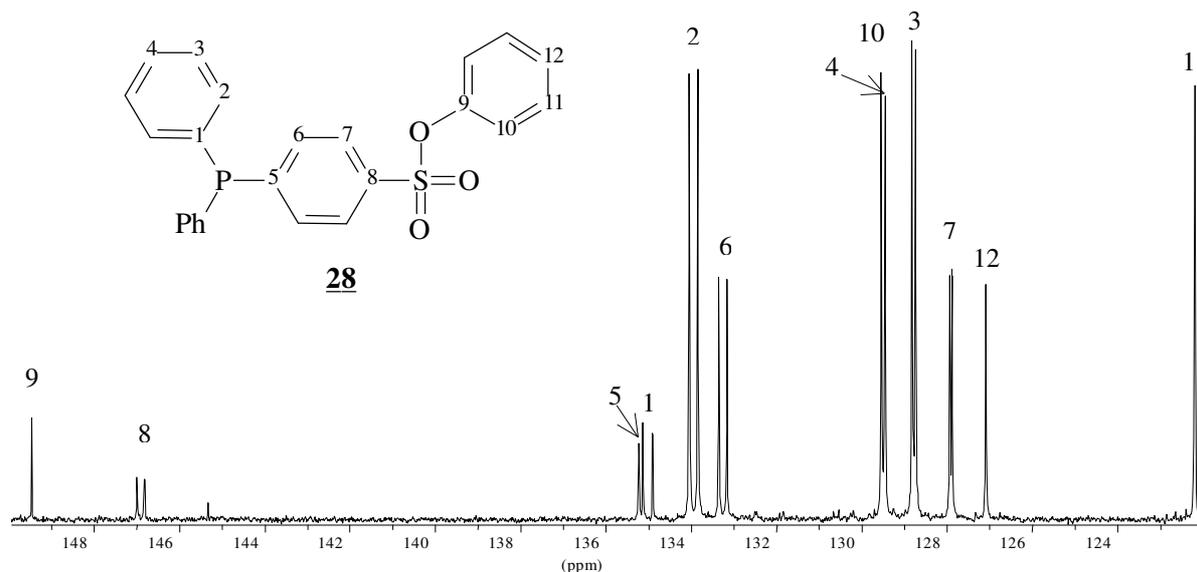


Abbildung 32: 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **28** in CDCl_3

Die chemischen Verschiebungen δC und die $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten des Benzylrestes im Benzyl-diphenylphosphanderivat **26** lassen sich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten des Dinatrium-4,4'-benzylphosphino-bis(benzolsulfonates) **7**²² gut vergleichen. Zu beobachtende Unterschiede der δC -Werte und $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen sind auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen.

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR Resonanzen der 4 Kohlenstoffatome im Pheny-lestersystem (C-9 bis C-12 für **28**, s. Abbildung 32) in **26** bis **29** unterscheiden sich nur wenig. Ihre Zuordnung wurde durch Vergleich der entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten von **26** bis **29** mit den zur ihrer Darstellung eingesetzten Halogenbenzolsulfonsäurephenylester **17** und **19** abgesichert. Die relativen Intensitäten dieser $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale diene als weiteres Argument für deren Identifizierung. Zur Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen des 4-Chlorphenylrestes im Triphenylphosphanderivat **28a** wurden die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten für das 4-Iodbenzolsulfonsäurederivat **17a** herangezogen.

Die ^1H -NMR Resonanzen wurden mit Hilfe der CH-COSY Spektren zugeordnet. Wegen der häufigen Signalüberlappungen konnten die Multiplettsignale in den ^1H -NMR Spektren keiner genauen Analyse unterzogen werden. In einigen Fällen (**26**, **28** und **28a**) konnte im Aromatenbereich der ^1H -NMR Spektren ein gut separiertes AA'BB'X -Spinsystem für die C_6H_4 -Gruppierungen ($\text{H}_\text{A} = \text{H-6}$, $\text{H}_\text{B} = \text{H-7}$, $\text{X} = ^{31}\text{P}$) beobachtet werden⁸⁹.

3.2.5 Massenspektrometrische Analyse der Sulfonsäurearylesterderivate

In allen Fällen konnte in den Massenspektren der Molpeak der untersuchten Verbindungen **18**, **21**, **22**, **23**, **24**, **26**, **27**, **28**, **28a** und **29** beobachtet werden.

Alle untersuchten Halogenbenzolsulfonsäureester bilden durch Abspaltung des Aryloxyrestes ($M^+-O-C_6H_4-3,5-Cl_2$ [**18**], $M^+-O-C_6H_4-2-CHO$ [**21**], $M^+-O-C_6H_3-2,6-Me_2$ [**22**] bzw. M^+-O-Ph [**23**]) charakteristische Fragmentationen $X-C_6H_4-SO_2^+$ ($X=I$ [**18**, **23**] $m/z=267$, $X=Br$ [**21**] $m/z=221/219$ ⁹⁰, $X=Cl$ [**22**] $m/z=177/175$ ⁹⁰). Die weitere Abspaltung von SO_2 liefert die entsprechenden $X-C_6H_4^+$ Fragmente. Das Sulfonsäureesterderivat **24** bildet aufgrund fehlender Resonanzstabilisierung durch einen Halogensubstituenten⁹⁰ nicht das erwartete Fragmentation $C_6H_4-SO_2^+$. Dies deckt sich mit den Befunden der massenspektrometrischen Untersuchung von 4-Toluol- und Benzolsulfonsäureestern⁹¹. Hier wurde das durch eine Methylgruppe stabilisierte Fragmentation $4-H_3C-C_6H_4-SO_2^+$ im Gegensatz zum $C_6H_5-SO_2^+$ beobachtet.

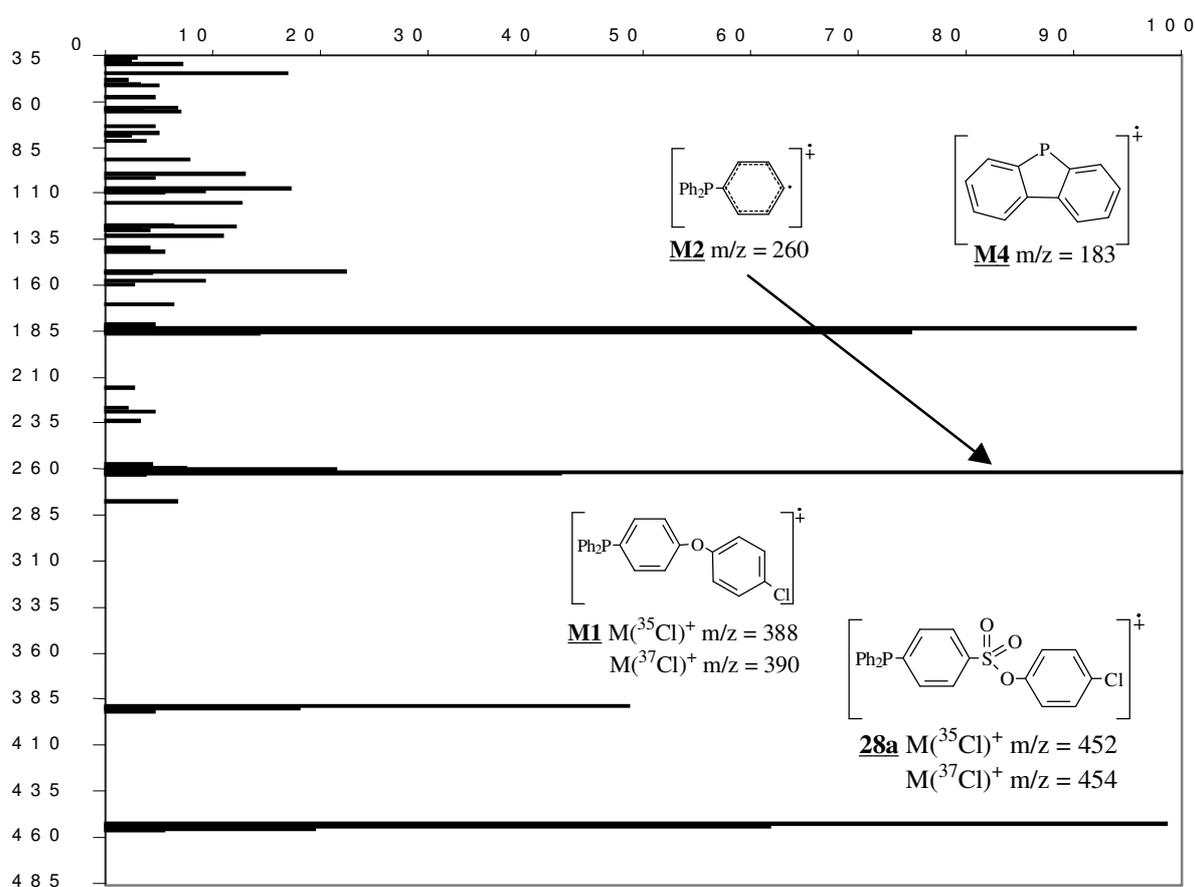


Abbildung 33: 70 eV Electron Impact-Massenspektrum von **28a**

Im Falle der Arylphosphino-benzolsulfonsäureester [**26**, **27**, **28**, **28a**, **29**] spalten die Moleküle zuerst SO_2 wohl unter intramolekularer Umlagerung in ein Arylphosphino-phenyletherderivat (z. B. **M1**, s. Abbildung 33) ab. Nach anschließender Etherspaltung entstehen im Falle von **27**, **28** und **28a** das Triphenylphosphanylradikation (**M2**: $m/z=260$ ^{92a}) bzw. das Benzyl-diphenylphosphanylradikation (**M3**: $m/z=276$ ⁹³) bei **26**. Als weiteres prominentes Fragmentation wird bei allen Phosphanderivaten [**26**, **27**, **28**, **28a**, **29**] das 9-Phosphafluorenylion registriert (**M4**: $m/z=183$ ^{92a, 92b}).

3.3 Anwendungsbreite der Pd-katalysierten Synthese von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern

Durch den Einsatz weiterer PH-funktioneller Phosphane und substituierter Halogenbenzolsulfonsäureester sollte die Anwendungsbreite der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion für den Aufbau von Arylphosphanen mit Sulfonsäureestergruppierungen eingehender untersucht werden.

3.3.1 Darstellung des sulfonierten Derivates von dppp **30**

Zweizählige, chirale Phosphanliganden sind als Katalysatorbestandteile für enantioselective Synthesen im Zweiphasensystem von besonderem Interesse. So wurden z. B. die enantiomerenreinen Liganden (*R*)-**L7**^{94a} und BDPPTS **L47**^{94b} (s. Abbildung 34) zur Rh-katalysierten Hydrierung des prochiralen Imins **L48** eingesetzt^{94b, 94c}. Das (*R*)-Amin **L48a** bildet sich bei der zweiphasigen Reaktionsführung üblicherweise mit geringen Enantiomerenüberschüssen⁹⁵.

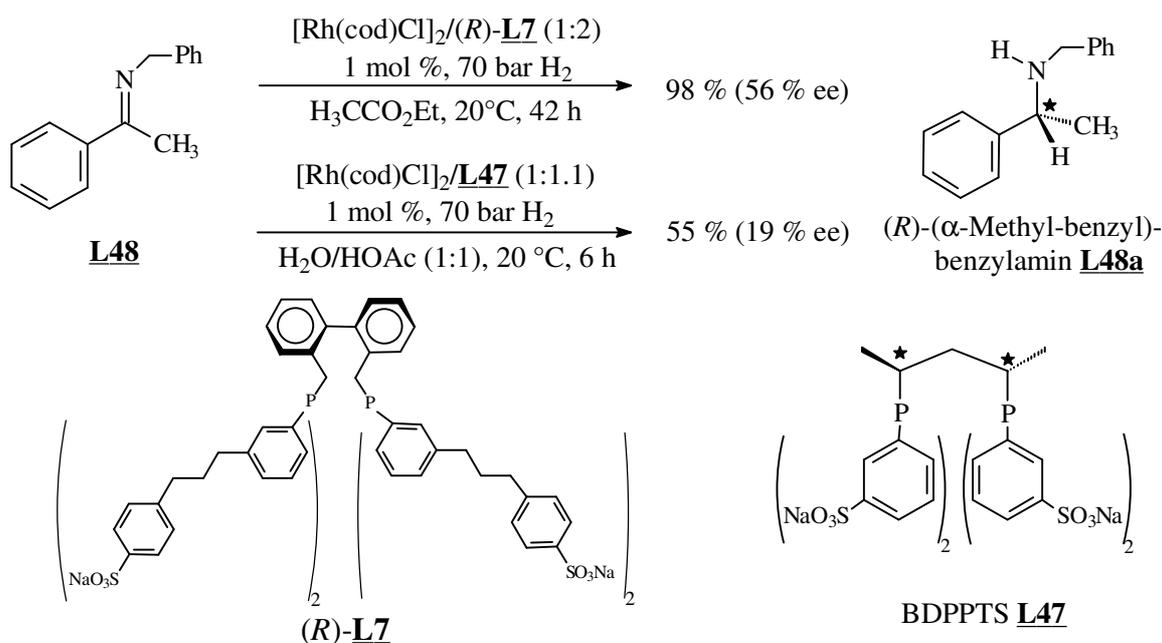


Abbildung 34: Chirale sulfonierte Phosphane und deren Einsatz bei enantioselectiven Synthesen

Das wasserlösliche zweizählige Phosphan BDPPTS **L47** (s. Abbildung 34) wurde erstmals von Lecomte *et al.*⁹⁶ beschrieben. Durch Sulfonierung von enantiomerenreinem (*S*)-NAPHOS mit Oleum konnte erstmals ein Gemisch wasserlöslicher Phosphane mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad (6–8) dargestellt werden, dessen Hauptbestandteil (*S*)-BINAS-8 **L47a** war. Die Rh(I)-Komplexe dieser Phosphane wurden als Katalysatoren zur Hydroformylierung von Styrol im Zweiphasensystem eingesetzt (s. Abbildung 35)⁹⁷.

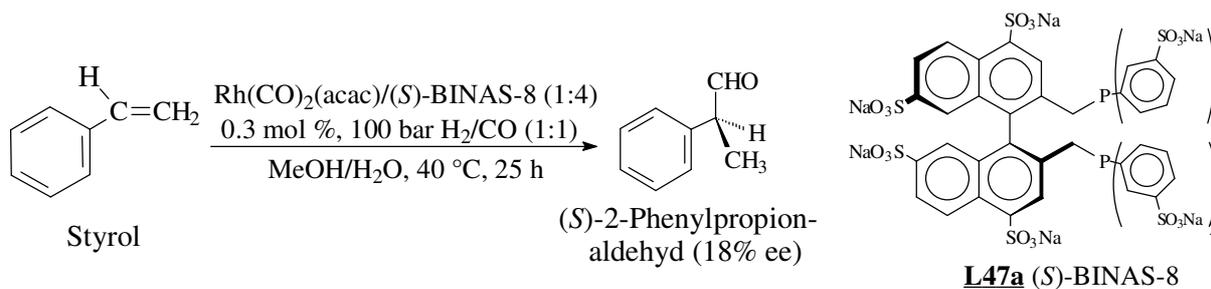
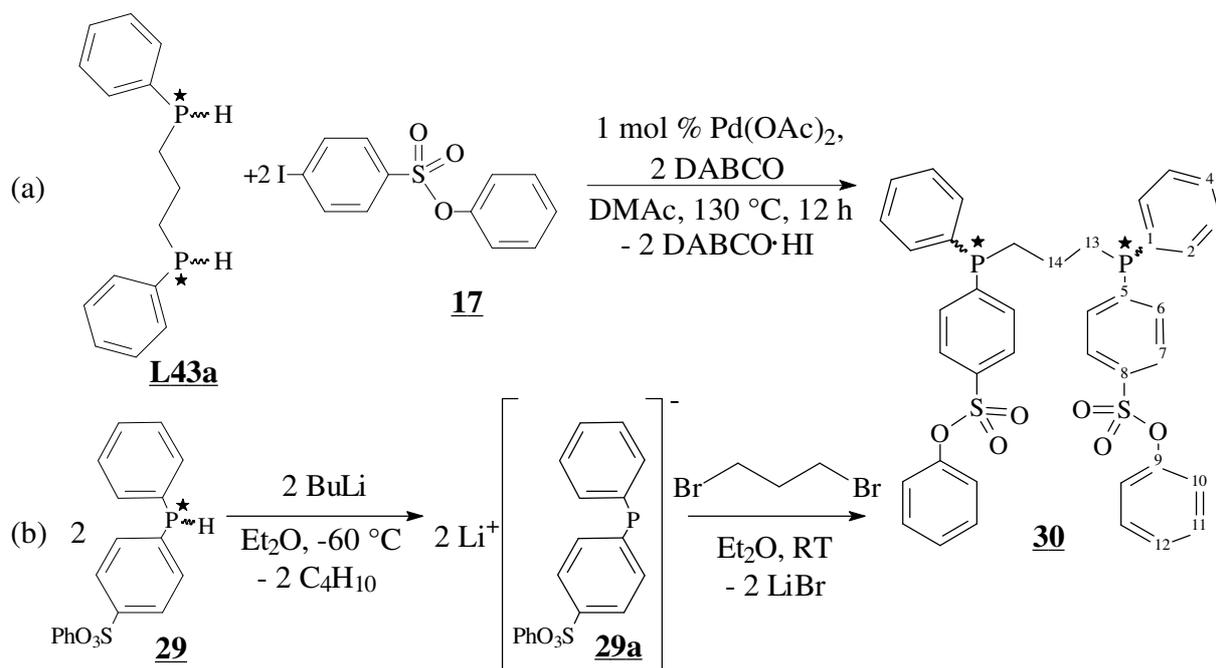


Abbildung 35: Enantioselektive Hydroformylierung von Styrol im Zweiphasensystem

Unter Verwendung der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion sollten ausgehend von diskundären Phosphanen $\text{Ph(H)P-(CH}_2\text{)}_n\text{-P(H)Ph}$ wasserlösliche Derivate mit definiertem Sulfonierungsgrad und chiralen P-Atomen dargestellt werden.

Die Umsetzung von 2 Äquivalenten **17** mit dem 1,3-Bis(phenylphosphino)-propan **L43a**⁹⁸ lieferte nach Gleichung 49(a) bei vollständigem Umsatz das P-chirale Phosphan **30**. Nach Abtrennung des Ammoniumsalzes verblieb ein öliger Rückstand, der sich durch Umkristallisieren bzw. Vakuumdestillation nicht reinigen ließ und sich aufgrund des Palladiumgehaltes als stark oxidationsempfindlich erwies.



Das Phosphan **30** wurde alternativ nach Gleichung 49(b) dargestellt. Dazu wurde das sekundäre Phosphan **29** mit BuLi bei tiefer Temperatur zum Lithiumphosphid **29a** ($\delta\text{P} = -42.5$ ppm) umgesetzt. Bei Zugabe von 1,3-Dibrompropan entsteht u. a. das erwartete Produkt **30**, dessen Isolierung wiederum aufgrund der Bildung von Nebenprodukten nicht gelang. Die Nebenpro-

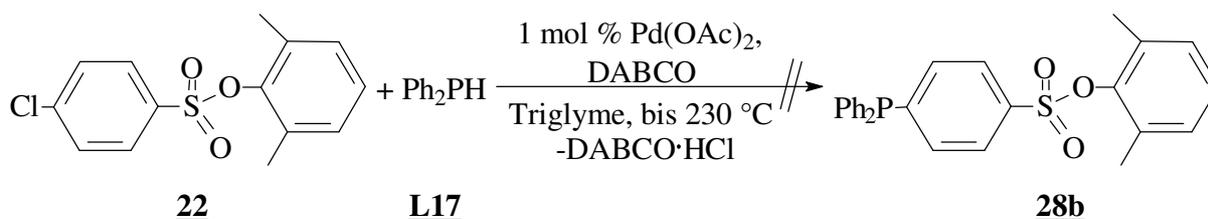
dukte entstanden wohl durch Spaltung der Sulfonsäureestergruppierung von **29** bzw. **30** durch das nucleophile Phosphidation **29a** (s. Kapitel 3.4.1, S. 67).

Das Auftreten von zwei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen bei $\delta\text{P} = -14.4$ und $\delta\text{P} = -14.7$ ppm in den Spektren der nach Gleichung 49(a) und (b) erhaltenen Rohprodukte deutet auf das Vorliegen eines Diastereomerenmischens von **30** hin, wie der Vergleich mit dem δP -Wert von **L43** $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2$ [$\delta\text{P} = -18.4$ ppm (C_6D_6)⁹⁹] zeigt. Insbesondere die ^{13}C -Kerne der Kohlenstoffatome C-1, C-5 und C-13 repräsentieren den X-Teil eines ABX-Spinsystems (A, B = ^{31}P) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum. Die Analyse dieser einzelnen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signalmuster ist wegen der sehr geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta\text{C}$) zwischen den beiden Diastereomeren aufgrund von Signalüberlappungen nicht möglich. Im ^1H -NMR Spektrum von **30** werden für die Methylenprotonen H-13 und H-14 verbreiterte Multiplettsignale beobachtet.

3.3.2 Versuch zur Umsetzung eines 4-Chlorbenzolsulfonsäureesters mit Diphenylphosphan

Die oxidative Addition der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-X}$ -Bindung an $\text{Pd}(0)$ -Komplexe ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus der $\text{Pd}(0)$ -assistierten P-C-Kupplung von primären oder sekundären Phosphanen mit Halogenaromaten²¹. Der Übergang vom Iodbenzolderivat **17** zum Bromderivat **19** führt zur Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie die vergleichende Darstellung des sekundären Phosphans **29** (s. Gleichung 48, S. 58) verdeutlicht. Es sollte daher untersucht werden, ob ein Chlorbenzolsulfonsäureester mit der zum Vergleich zur $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-I}$ - (z. B. **17**) bzw. $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$ - (z. B. **19**) noch stabileren $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$ -Bindung noch für die $\text{Pd}(0)$ -assistierte P-C-Kupplungsreaktion eingesetzt werden kann.

Am Beispiel des Chlorbenzolderivates **22** sollte dessen Eignung zur Darstellung lipophiler sulfonierter Phosphane untersucht werden. Dazu wurde **22** mit Ph_2PH nach Gleichung 50 in Triglyme erhitzt.

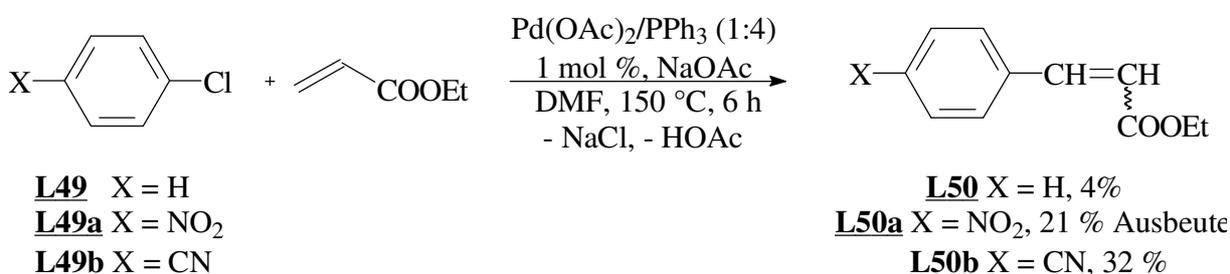


Gleichung 50

Auch nach Steigerung der Temperatur bis auf 230 °C konnten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der entstandenen Reaktionsmischung keine Hinweise auf die Bildung des Triphenylphosphan-

derivates **28b** festgestellt werden. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C ließ sich die Bildung geringer Mengen an Tetraphenyldiphosphan $\delta P = -14.0$ ppm im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum durch Vergleich mit **L18** ($\delta P = -14.1$ ppm^{100a}) nachweisen.

Die oxidative Addition des Chloraromaten **22** an die katalytisch aktive Pd(0)-spezies unterbleibt offensichtlich, da die Aktivierung der C_{Ar}-Cl-Bindung durch die *para*-ständige Sulfonsäuregruppe nicht ausreicht. Dies entspricht den Beobachtungen zur Pd-katalysierten Heckreaktion zwischen Chlorbenzol **L49** und Acrylsäureethylester unter Verwendung von Pd(OAc)₂/Ph₃P als Prækatalysator, nach denen die Umsetzungen selbst mit stark aktivierten Chloraromaten [X = -NO₂ (**L49a**) bzw. -CN (**L49b**)] nach Gleichung 51 mit mäßigen bis befriedigenden Ausbeuten zu Derivaten des Zimtsäureethylesters **L50** verlaufen¹⁰¹.

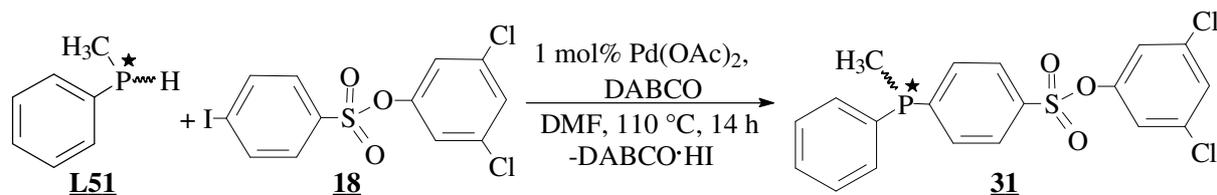


Gleichung 51

3.3.3 Synthese von sulfonierten Phosphanen mit Dichlorphenylestergruppierungen

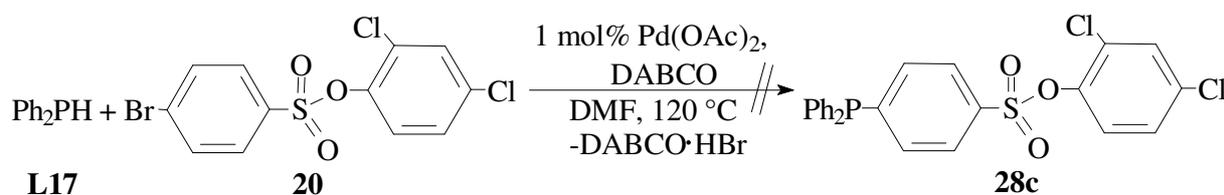
Im Zusammenhang mit der „Schutzgruppensynthese“ von wasserlöslichen Arylphosphanen mit Sulfonatgruppen durch Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktionen von primären und sekundären Phosphanen mit Halogenarylsulfonsäureestern war die Hydrolysegeschwindigkeit der Sulfonsäureestergruppe von zentraler Bedeutung. Durch die Einführung weiterer Halogenatome in den Arylrest der Sulfonsäureestergruppe sollte die hydrolytische Spaltung der -SO₃-Ar-Gruppe erleichtert werden. Die höhere Ausbeute des 4-Chlorphenylesters **28a** gegenüber dem Phenylester **28** machen zudem die ausgeprägte Neigung solcher Derivate zur Kristallisation besonders deutlich. Es sollten daher weitere höher halogenierte Derivate der bereits oben beschriebenen Arylphosphino-benzolsulfonsäureester (**26** bis **30**) durch Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktionen dargestellt werden.

Die Umsetzung des 4-Iodbenzolderivates **18** mit Methyl-phenylphosphan **L51**¹⁰² nach Gleichung 52 führte jedoch nicht nur zur Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts **31**.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der erhaltenen Reaktionsmischung wird u. a. eine Resonanz bei $\delta\text{P} = -25.7$ ppm (ca. 90 %) beobachtet, die dem erwarteten Produkt **31** zugeordnet werden kann, wie der Vergleich mit dem δP -Wert von Ph_2PMe **L51a** [$\delta\text{P} = -28.0$ ppm (CDCl_3)⁷⁹] nahelegt. Die Abtrennung des Phosphans **31** von den Nebenprodukten gelang jedoch nicht.

Die analoge Reaktion von **20** mit Diphenylphosphan **L17** (s. Gleichung 53) verlief ebenfalls nicht in der gewünschten Weise unter Bildung des Diphenylphosphino-benzolsulfonsäureesters **28c**.

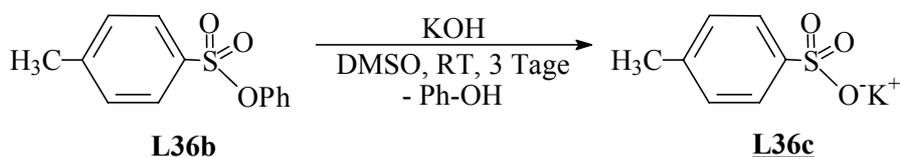


Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der erhaltenen Reaktionsmischungen der Umsetzungen nach Gleichung 52 und Gleichung 53 zeigen die Bildung einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte an. Dies deutet auf die Beteiligung der Estergruppierung an der Reaktion hin. Offensichtlich verhalten sich die 3,5- und 2,4-Dichlorphenylgruppen in **18** und **20** im Gegensatz zum 4-Chlorphenylrest **17a** bei der Pd(0)-katalysierten Umsetzung nach Gleichung 52 und Gleichung 53 nicht inert.

3.4 Reaktionen der tertiären lipophilen sulfonierten Phosphane

Als abschließender Schlüsselschritt zur Synthese wasserlöslicher Phosphanemuße nach erfolgreicher Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern die gezielte Spaltung dieser Ester durchgeführt werden. Alle bislang im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Esterspaltungen wurden mit einem erheblichen Überschuß an Alkalilaugen (s. Gleichung 32, S. 47) durchgeführt. Für die Reindarstellung von sulfonierten wasserlöslichen Arylphosphanen führt aber die Abtrennung des überschüssigen Kalium- bzw. Natriumhydroxids von dem bei der Esterspaltung gebildeten Sulfonat zu hoher Ausbeuteminderung. Es sollte daher nach Wegen zur Esterspaltung ohne nennenswerten Überschuß an Alkalilauge gesucht werden.

Als Modellverbindung für die Untersuchung der Esterspaltung wurde 4-Toluolsulfonsäurephenylester **L36b**¹⁰³ dargestellt. Dieser Sulfonsäurearylester läßt sich nach Gleichung 54 durch Zugabe einer äquimolaren Menge an KOH in DMSO bei RT bequem spalten.

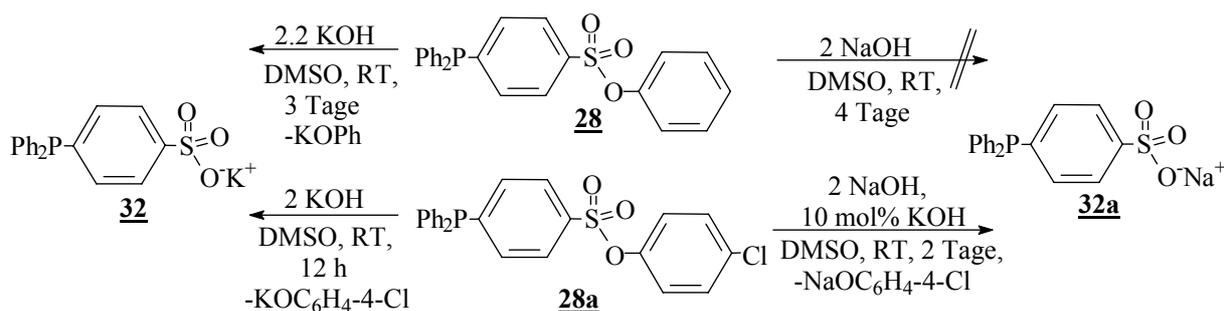


Gleichung 54

Nach Spaltung des Esters **L36b** wurde das freie Phenol zusammen mit dem Lösungsmittel DMSO unter reduziertem Druck abgezogen. Das Kalium-4-tolylsulfonat **L36c**¹⁰⁴ wurde durch anschließende Umkristallisation aus Wasser rein erhalten.

3.4.1 Darstellung von Alkali-sulfonatophenyl-arylphosphanen durch Esterspaltung

Die Versuche zur Esterspaltung von **28** und **28a** sind in Gleichung 55 zusammengefaßt. Die Darstellung von **32**⁸⁶ durch Hydrolyse von **28** bzw. **28a** mit KOH/DMSO verläuft unterschiedlich schnell. Die vollständige Spaltung des Phenylesters **28** dauert 4 Tage, während die Umsetzung des 4-Chlorphenylesters **28a** bereits nach 12 h abgeschlossen ist. Nach Bunton *et al.*¹⁰⁵ verläuft die baseninduzierte Sulfonsäureesterspaltung analog zur Hydrolyse entsprechender Carbonsäureester. Die im Vergleich zum Phenylesterderivat **28** rascher verlaufende Spaltung des Arylphosphino-benzolsulfonsäureesters **28a** ist auf die Bildung von 4-Chlorphenolat als bessere Abgangsgruppe zurückzuführen.

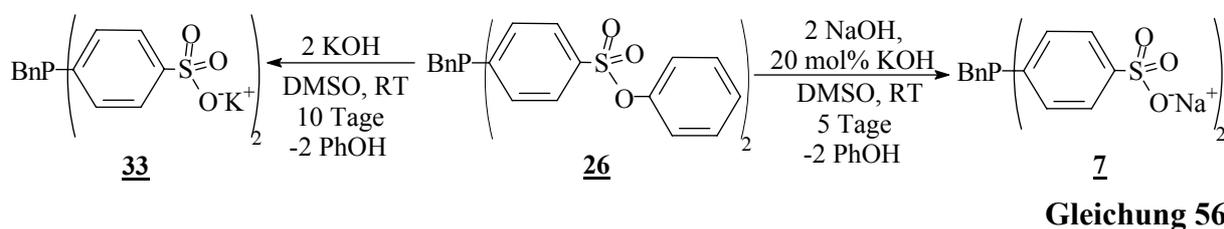


Gleichung 55

Die analoge Spaltung des Phenylesters **28** mit NaOH/DMSO nach Gleichung 55 gelingt nicht. Auch nach viertägigem Rühren bei RT sind die Spaltprodukte **32a** bzw. Natriumphenolat in der Reaktionsmischung (³¹P{¹H}- bzw. ¹³C{¹H}-NMR) nicht nachzuweisen. Die katalytische Wirkung von Kaliumionen bei alkalischen Verseifungsreaktionen wurde bereits von Klemenc (1917) am Beispiel des Dimethylsulfats festgestellt und die Hydrolysegeschwindigkeit von NaOH bzw. KOH im Zweiphasensystem näher untersucht¹⁰⁶. Dabei wurde eine höhere Hy-

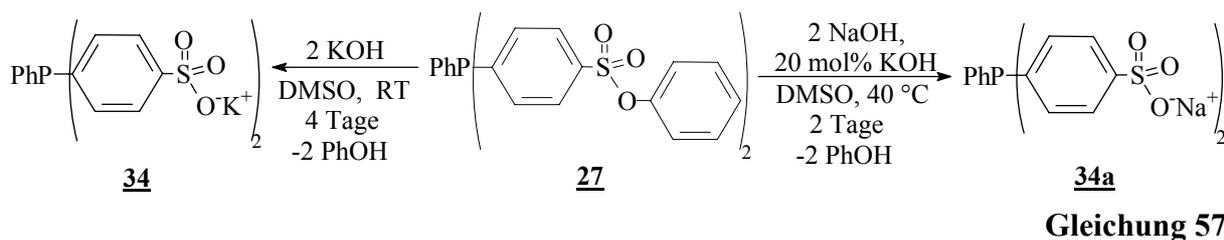
drolyserate beim Einsatz von KOH im Vergleich zum NaOH gefunden. Das zur Darstellung der Kalium-sulfonatophenyl-arylphosphane eingesetzte Reagenz KOH/DMSO wird als „superbasisches Medium“¹⁹ bezeichnet und besitzt gegenüber NaOH/DMSO aufgrund der besseren Solvatation des Kaliumkations¹⁰⁷ quasi „nackte“ OH⁻-Ionen. Durch Zugabe von 10 mol% KOH bei der Esterhydrolyse von **28a** nach Gleichung 55 wird die OH⁻-Ionenkonzentration hinreichend erhöht um die Hydrolyse von **28a** zum Natriumsalz **32a** zu erreichen.

Die Darstellung des sulfonierten Benzyl-diphenylphosphans **33** und die Synthese des Dinatriumsalzes **7**²² durch Hydrolyse von **26** ist in Gleichung 56 aufgezeigt.



Die im Vergleich zur Umsetzung des 4-Chlorphenylesterderivates **28a** zum Natriumsalz **32a** (s. Gleichung 55) verlängerte Reaktionszeit bei der Darstellung von **7** ist wiederum auf die Bildung von Natriumphenolat bei der Spaltung von **26** als schlechtere Abgangsgruppe zu erklären. Die raschere Umsetzung von **26** zu **7** im Vergleich zur langsamer verlaufenden Bildung von **33** ist auf den 20%igen Überschuss an Alkalimetallhydroxid zurückzuführen.

In analoger Weise läßt sich der Arylphosphino-benzolsulfonsäureester **27** nach Gleichung 57 in die Alkalisulfonatderivate **34**⁸⁶ und **34a**²¹ umsetzen.



Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C bei der Darstellung von **34a** konnte die für den Einsatz des Verfahrens in größerem Maßstab wichtige Raum-Zeit-Ausbeute gesteigert werden. Die Temperaturerhöhung ist jedoch auf Derivate des Triphenylphosphans beschränkt, da beim Einsatz von z. B. Benzylphosphanderivaten (wie z. B. **26**) Oxidationsprodukte auftreten. Dabei oxidiert das eingesetzte Lösungsmittel DMSO langsam die Derivate des Benzylphosphans unter Bildung von Dimethylsulfid. Nach vollständiger Umsetzung der Sulfonsäureester **26**, **27** und **28a** zu den Natriumsulfonaten **7**, **34a** und **32a** wurden die Reaktionsmischungen mit Essigsäure angesäuert und das Lösungsmittel sowie das freie Phenol ab-

stilliert (50°C, <0.01 mbar). Durch Extraktion mit abs. Ethanol konnte das in katalytischen Mengen zugefügte KOH als KOAc abgetrennt werden (32 g KOAc/100 ml Ethanol¹⁰⁸).

3.4.2 Charakterisierung der Alkali-sulfonatophenyl-arylphosphate

Die bei den Esterhydrolysen gebildeten wasserlöslichen Phosphate wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopisch, durch Vergleich mit den NMR-Daten der in der Literatur beschriebenen Phosphate **7**²², **32**^{86/32a}²¹ und **34**^{86/34a}²¹, sicher identifiziert. Die Spektren der Kalium- bzw. Natrium-sulfonatophenyl-arylphosphate **32/32a**, **33/7** bzw. **34/34a** unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig. Exemplarisch ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **33** abgebildet.

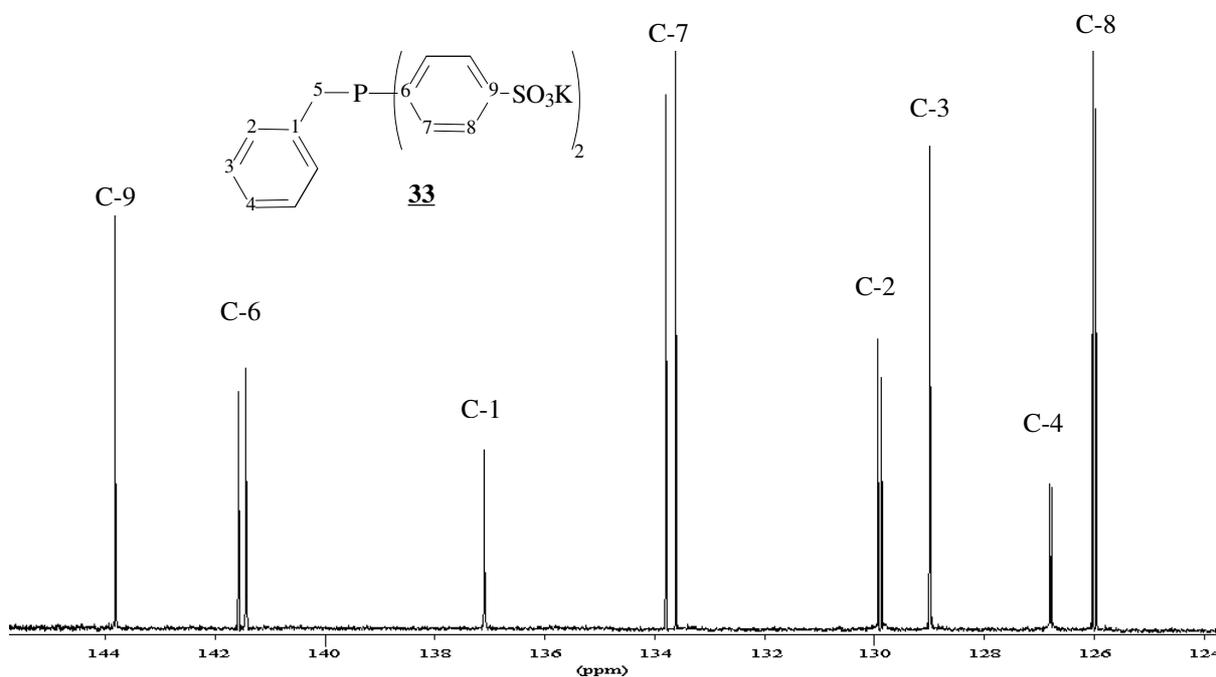


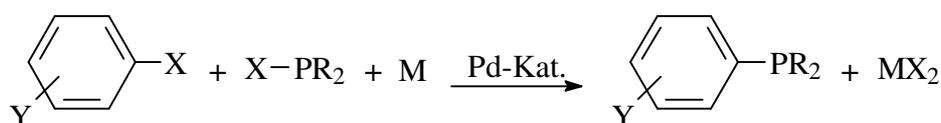
Abbildung 36: 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **33** in D_2O (ohne C-5)

Die ^1H -NMR Resonanzen der aromatischen Protonen der Sulfonatophenyl-arylphosphate **33/7**, **32**, **32a** und **34/34a** sind wegen Signalüberlappungen nur unter Verwendung der entsprechenden CH-COSY Spektren zuzuordnen. Die Methylenprotonen der sulfonierten Benzyl-diphenylphosphanderivate **33/7** repräsentieren in den ^1H -NMR Spektren den AB-Teil eines ABX-Spinsystems (A= H-5, B= H-5, X= ^{31}P), der durch Lösungsmittelleffekte deutlich verbreitert ist. Der bis zu 6 Linien umfassende X-Teil zeigt in den ^{31}P -NMR-Spektren von **33/7** infolge weiterer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungen mit den aromatischen Protonen H-7/H-7' und H-8/H-8' (zur Nummerierung der Atompositionen s. Abbildung 36) komplizierte, sich teilweise überlappende Linienmuster, die nicht analysiert werden konnten.

3.5 Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktion mit Chlordiphenylphosphan

Als Alternative zur Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion PH-funktioneller Phosphane mit Halogenaromaten, sollte untersucht werden, inwieweit sich die Chlorphosphane, z. B. Ph₂PCl, zum Aufbau von tertiären Phosphanen durch Pd-katalysierte Knüpfung von P-C-Bindungen einsetzen lassen.

Anstelle einer Hilfsbase mußte dabei zur Bildung des Halogenids X ein geeignetes Reduktionsmittel M eingesetzt werden (Gleichung 58).



Gleichung 58

Pd(0)-assistierte P-C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Chlorphosphanen wurden mit einer Ausnahme¹⁰⁹ bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. Chan *et al.* berichteten jüngst über die Ni-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion des Trifluormethansulfonsäureesters **L52** und Ph₂PCl unter Verwendung von elementarem Zink als Reduktionsmittel zur Darstellung neuartiger atropisomerer P,N-Liganden (z. B. QUINAP **L52a**, Abbildung 37).

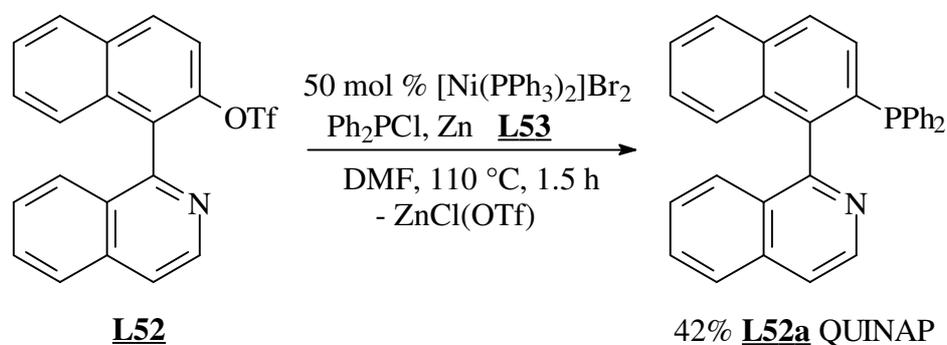
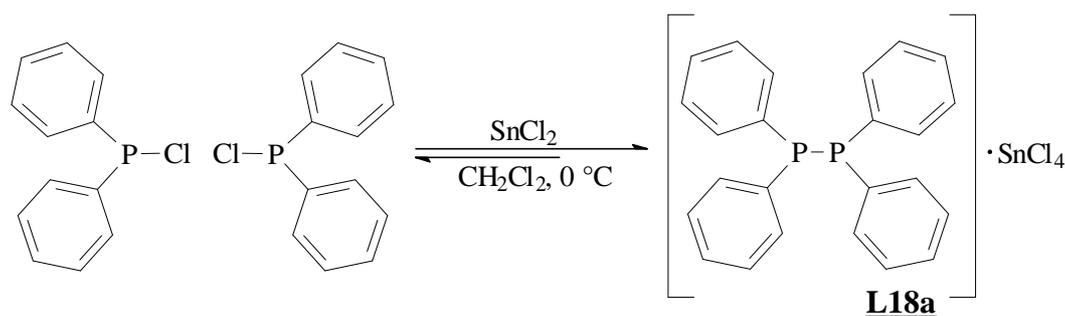


Abbildung 37: Ni-katalysierte Synthese von QUINAP **L52a** nach Chan *et al.*

Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen sollte anstelle von Zinkmetall wasserfreies Zinn(II)chlorid eingesetzt werden. Es galt daher, zunächst die Reaktionen von SnCl₂ mit Chlorphosphanen, z. B. Ph₂PCl, zu untersuchen.

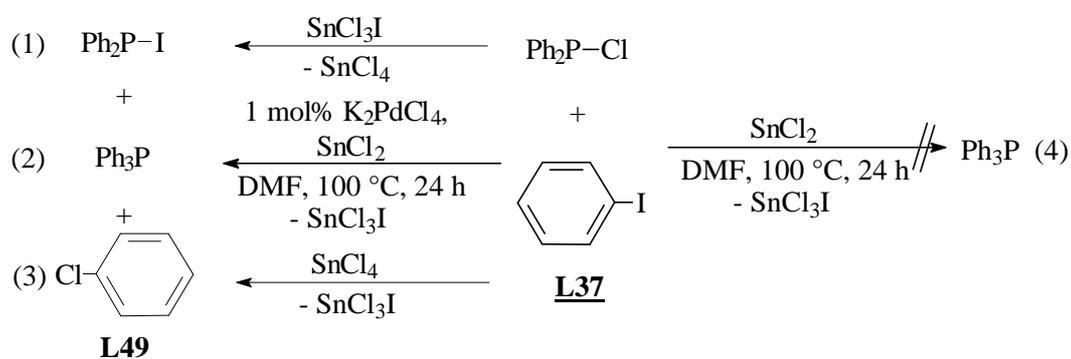
Nach Muratova *et al.* bildet sich aus 2 Äquivalenten Ph₂PCl und SnCl₂ in CH₂Cl₂ bei 0 °C reversibel der Tetraphenyldiphosphan-SnCl₄-Komplex **L18a** ($\delta\text{P} = +10 \text{ ppm}$ ³⁰).



Gleichung 59

Wird diese Reaktion in Triglyme bei RT ausgeführt, so zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zwei Resonanzen, die dem Chlordiphenylphosphan ($\delta\text{P} = +81$ ppm) und Tetraphenyldiphosphan **L18** ($\delta\text{P} = -17.4$ ppm) zuzuordnen sind. Nach 12 h Rühren bei RT zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionsmischung eine weitere Resonanz bei $\delta\text{P} = +56$ ppm, die im Gegensatz zu den Angaben von Muratova *et al.* **L18a** zugeordnet wird. Diese Zuordnung wird durch die chemische Verschiebung (δP) des auf unabhängige Weise aus äquimolaren Mengen an Ph_3P und SnCl_4 in C_6D_6 hergestellten Komplexes $\text{Ph}_3\text{PSnCl}_4$ **35** unterstützt. Die ^{31}P -NMR Resonanz des Ph_3P ($\delta\text{P} = -5.0$ ppm) wird bei Komplexierung mit SnCl_4 unter Bildung des Komplexes $\text{Ph}_3\text{PSnCl}_4$ **35** ($\delta\text{P} = +65.0$ ppm) um 70 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Eine ähnliche Koordinationsverschiebung [$\delta\text{P} = \delta\text{P}(\text{Komplex}) - \delta\text{P}(\text{Ligand}) = +71$ ppm] errechnet sich für **L18a** aus dem δP -Wert von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ ($\delta\text{P} = -15$ ppm). Mit Ph_3P bildet SnCl_2 in C_6D_6 keine Komplexverbindung, wie durch ein unabhängiges Experiment gezeigt werden konnte.

Chlordiphenylphosphan wurde mit Iodbenzol **L37** nach Gleichung 60 unter Verwendung von K_2PdCl_4 als Katalysatorvorstufe und SnCl_2 als Reduktionsmittel umgesetzt.

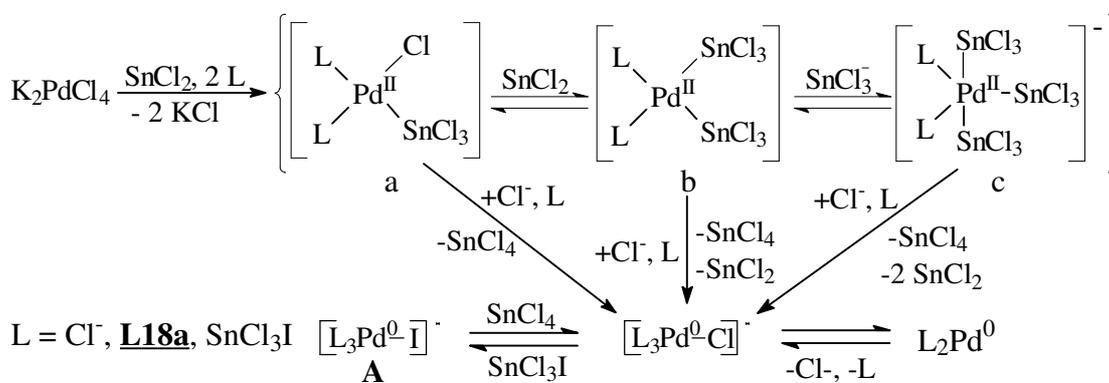


Gleichung 60

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die Bildung von mehreren Reaktionsprodukten an. Neben den intensitätsschwachen Signalen für das $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ ($\delta\text{P} = +81$ ppm) und Tetraphenyldiphosphan ($\delta\text{P} = -14.1$ ppm) finden sich drei weitere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale.

Er beginnt mit der oxidativen Addition von Ph_2PCl an **A** unter Bildung eines terminalen Pd^{II} -Phosphido-Komplexes **B**. Durch Insertion von SnCl_2 in eine der Pd^{II} -Halogenidbindungen bzw. Austausch eines Halogenids (Cl^- / I^-) durch SnCl_3^- entsteht **C**. Unter reduktiver Eliminierung von z. B. SnCl_3I bildet sich ein Pd^0 -Phosphid-Komplex **D** der unter oxidativer Addition von Iodbenzol zum Komplex **E** weiterreagiert. Anschließend wird Ph_3P unter Rückbildung des aktiven Katalysators **A** reduktiv eliminiert.

Die katalytisch aktive Spezies **A** für die P-C-Kupplungsreaktion nach Gleichung 60 (2) wird durch Reduktion von K_2PdCl_4 und den Komplexen a bis c (s. Gleichung 61) durch den großen SnCl_2 -Überschuß (molares Verhältnis von K_2PdCl_4 zu $\text{SnCl}_2 = 1:200$) gebildet.



Gleichung 61

Komplexe des Typs a bis c wurden von Pregosin *et al.* beschrieben (a: $\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}$, b, c: $\text{L}=\text{Et}_3\text{P}$ Gleichung 61)¹¹¹, die sich als aktive Katalysatoren für die Carbonylierung von Olefinen erwiesen haben^{112a, b}.

Die $\text{Pd}(0)$ -katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von Ph_2PCl und Iodbenzol mit SnCl_2 als Reduktionsmittel führt ähnlich der Umsetzung von Ph_2PH und PhI **L37** in Gegenwart einer Base zu Ph_3P . Das Reduktionsmittel SnCl_2 reduziert dabei wohl den bei der Pd -katalysierten P-C-Kupplungsreaktion auftretenden $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex zu einem aktiven $\text{Pd}(0)$ -Komplex. Die Umsetzung bleibt jedoch wegen der hohen Chloridionenkonzentration unvollständig, da sich dabei u. a. auch das für die weitere Umsetzung nicht geeignete Chlorbenzol bildet.

4 Synthese von Phosphanen mit Biphenylrückgrat

Die zur Darstellung wasserlöslicher Phosphate verwendeten Sulfonsäureesterderivate sollten im dritten Teil dieser Arbeit zum Aufbau von sulfonierten BISBI-Liganden **L5** mit definiertem Substitutionsmuster genutzt werden. Wasserlösliche Phosphate mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat sind aufgrund ihres großen „Bißwinkels“ bei der zweiphasigen Rh-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen hochaktiv¹⁴ und führen zu einer verbesserten *n*/*iso*-Produktverteilung (s. Abbildung 35, S. 63)⁹⁷.

4.1 Versuche zur Darstellung von Phosphanen mit sulfoniertem Biphenylrückgrat

Die geplanten Syntheserouten zur Darstellung von oberflächenaktiven BISBI-Liganden mit sulfoniertem Biphenylrückgrat sind in Abbildung 39 aufgezeigt. Als Ausgangsmaterial für beide Zugangsvarianten des Sulfonsäureesters **42** sollte 2-Bromtoluol **L55** dienen.

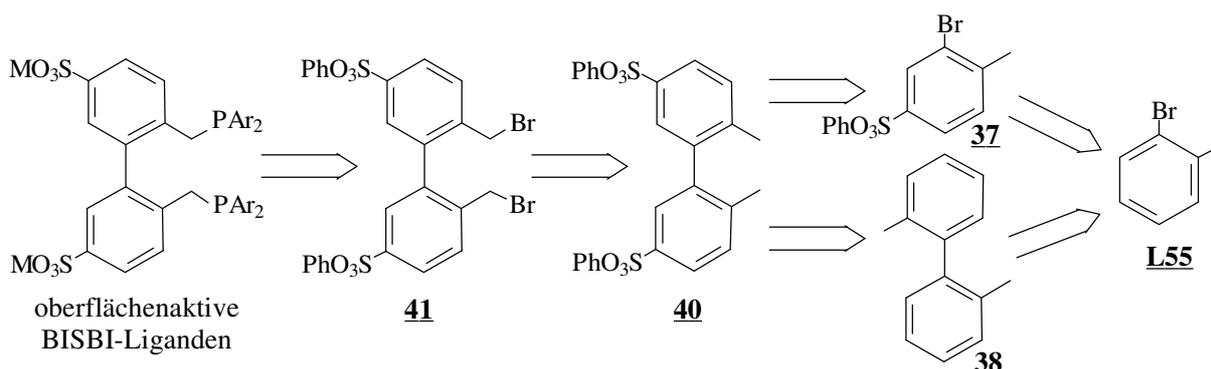
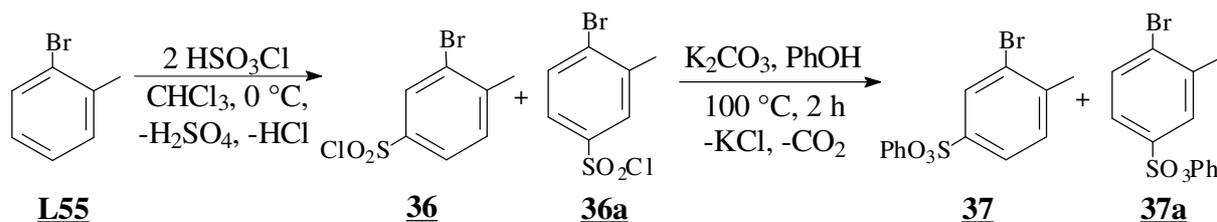


Abbildung 39: Retrosynthese von oberflächenaktiven BISBI-Liganden

Durch die Verwendung von Sulfonsäureesterderivaten sollte die Isolierung der Zwischenstufen erleichtert und deren Umsetzung in organischen Lösungsmitteln ermöglicht werden.

4.1.1 Synthese von 3-Brom-4-toluolsulfonsäurephenylester **37**

Die Chlorsulfonierung von 2-Bromtoluol **L55** liefert nach Carten *et al.* 3-Brom-4-toluolsulfonsäurechlorid **36**^{113a}. Die nach Gleichung 62 erhaltene Substanz besitzt, ähnlich wie das auch von Hübner *et al.* beschriebene Produkt **36**^{113b}, einen Schmelzpunkt von 35 °C. Das ¹³C{¹H}-NMR Spektrum des kristallinen Produkts zeigt durch das Auftreten von zwei Resonanzen mit einer für Methylgruppen typischen chemischen Verschiebung $\delta_C = 21.5$ bzw. 19.5 ppm die Bildung eines Gemisches der beiden isomeren Sulfonsäurechloride **36** und **36a** an. Die Sulfonsäurechloride **36** und **36a** konnten weder durch Destillation noch durch Umkristallisation aus CHCl₃/Petrolether getrennt werden.

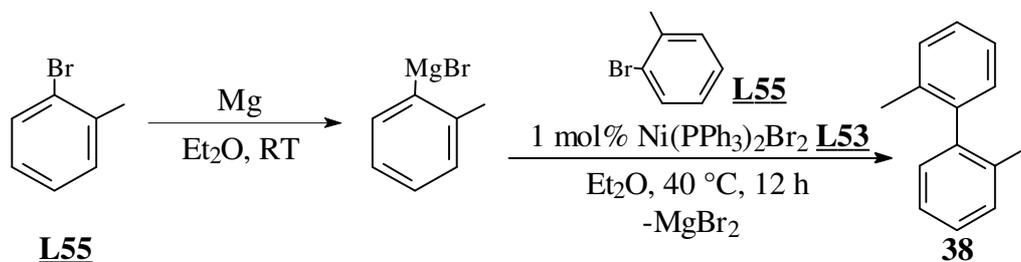


Gleichung 62

Die Umsetzung des Gemisches der Sulfonsäurechloride **36**, **36a** nach Gleichung 62 lieferte die Phenylester **37** und **37a**. Mehrmaliges Umkristallisieren des Gemisches führte zur Anreicherung von **37**. Diese Verbindung konnte jedoch nicht in Reinform erhalten werden.

4.1.2 Darstellung der 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureester **40** und **42**

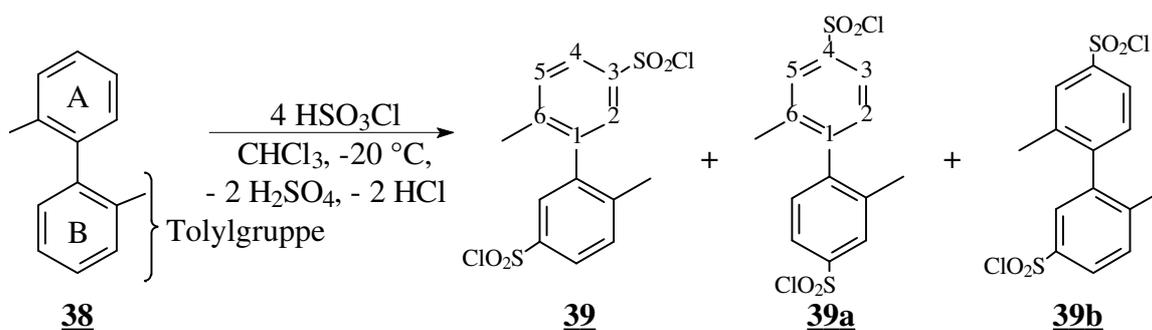
Für die alternative Darstellung von sulfonierten Biphenylderivaten wurde das 2,2'-Dimethylbiphenyl **38**¹¹⁴ nach Gleichung 63 als Ausgangsmaterial dargestellt.



Gleichung 63

Die Kupplung von 2-Tolylmagnesiumbromid und **L55** zu **38** gelingt unter Verwendung des Präkatalysators Bis(triphenylphosphan)-nickel(II)bromid **L53**¹¹⁵ mit hoher Gesamtausbeute.

Für die Chlorsulfonierung wurde **38** mit HSO_3Cl unter den schon bei der Synthese von 4-Iodobenzolsulfonsäurechlorid **L37a** beschriebenen Reaktionsbedingungen nach Gleichung 64 umgesetzt. Der aktivierte Aromat **38** sollte am Ring A und B monochlorsulfonyliert werden, wobei die Umsetzung von **38** bei Temperaturen unterhalb von -30 °C nicht mehr voranschritt. Die Umsetzung von **38** mit HSO_3Cl ließ sich durch die Bildung von HCl-Gas gut verfolgen.



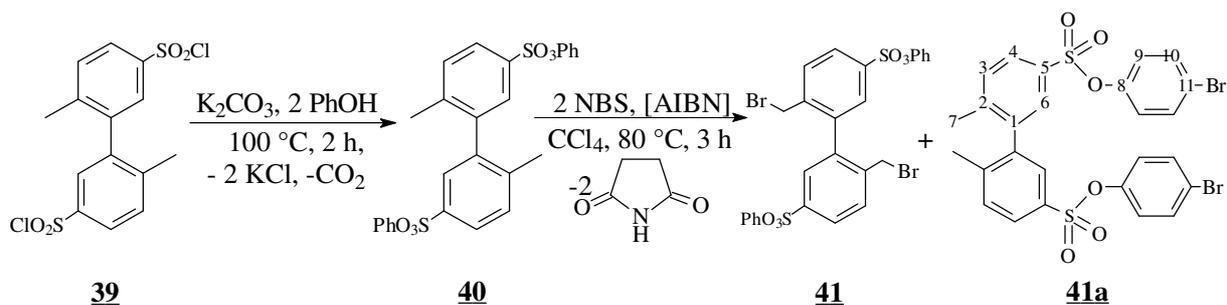
Gleichung 64

Die durch Umsetzung von **38** mit HSO_3Cl bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Produktgemische enthielten variierende Anteile der Sulfonsäurechloride **39**, **39a** und **39b**. Für die Produktverteilung der elektrophilen Zweitsubstitution sind die am Edukt befindlichen Substituenten entscheidend. Im Falle von **38** befindet sich jeweils eine Methyl- und eine Tolygruppe an den beiden aromatischen Ringen A und B. Bei der elektrophilen Substitution der beiden Ringe tritt der Chlorsulfonsäurerest im Falle von **39** jeweils in *para*-Position zur Methylgruppe, bei **39a** in *para*-Position zur Tolygruppe ein. Die Bildung von **39b** ist auf die vergleichbar dirigierende Wirkung der Methyl- bzw. der Tolygruppe zurückzuführen^{25b}.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der nach Gleichung 64 erhaltenen Produktgemische sind u. a. die vier Resonanzen [$\delta\text{C} = 20.5\text{ ppm}$ (**39**), $\delta\text{C} = 17.8\text{ ppm}$ (**39a**), $\delta\text{C} = 20.0; 17.0\text{ ppm}$ (**39b**)] für die C-Atome der Methylgruppen zu identifizieren. Die Trennung der erhaltenen Produktgemische durch Umkristallisation bzw. Vakuumdestillation gelang nicht.

Die Umsetzung von **38** nach Gleichung 64 wurde wiederholt durchgeführt und lieferte trotz konstanter Reaktionsbedingungen nur in wenigen Fällen ein isomerenreines Sulfonsäurechlorid. Eine eindeutige Identifizierung des erhaltenen Sulfonsäurechlorids durch Analyse des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrums scheiterte. Die mangelnde Genauigkeit der durch Addition der ^{13}C -NMR Inkremente für den Methyl-, Toly- und Sulfonsäurechloridsubstituenten berechneten chemischen Verschiebungen für hochsubstituierte Systeme¹¹⁶ vereitelte die Zuordnung der im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum im Aromatenbereich beobachteten sechs Signale zu einem der beiden möglichen Isomeren **39** bzw. **39a**. Gleiches gilt für das im ^1H -NMR Spektrum zu beobachtende ABC-Spinsystem, das sowohl **39** (A= H-4, B= H-5, C= H-2) als auch **39a** (A= H-2, B= H-3, C= H-5) zugeordnet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle weiteren Umsetzungen mit dem isomerenreinen Sulfonsäurechlorid durchgeführt. Der besseren Übersichtlichkeit halber wird im Rahmen dieser Arbeit dem reinen Sulfonsäurechlorid die Struktur von **39** zugeordnet.

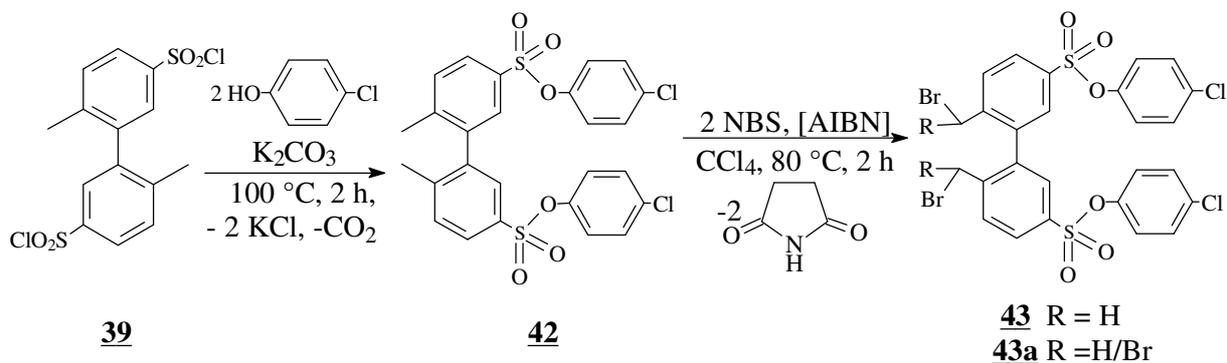
Das Sulfonsäurechlorid **39** wurde nach Gleichung 65 (s. nächste Seite) in den isomerenreinen Phenylester **40** überführt.



Gleichung 65

Die analog zur Darstellung von 2,2'-Bis(brommethyl)-binaphthyl **L56**¹¹⁷ durchgeführte radikalische Seitenkettenhalogenierung von **40** lieferte neben dem erwarteten Produkt **41** auch geringe Mengen des kernhalogenierten Derivates **41a**. Die Bildung von **41a** kann durch das intermediär auftretende Br₂ unter nachfolgender Kernbromierung am aktivierten Aromaten verstanden werden. Das ¹³C-DEPT-Spektrum des nach Gleichung 65 erhaltenen Produktgemisches belegt durch die fehlende Resonanz bei δC= 121.2 ppm (C-11) die Bildung von **41a**.

Der 4-Chlorphenylester **42** wurde zur Unterdrückung der Bildung von kernhalogenierten Nebenprodukten bei der Seitenkettenbromierung nach Gleichung 66 hergestellt.



Gleichung 66

Der Sulfonsäureester **42** fiel nach Umkristallisation in Form eines amorphen Feststoffes an, der sich nicht für eine röntgenographische Festkörperstrukturanalyse eignete. Die anschließende Bromierung lieferte neben dem gewünschten Produkt **43** auch Derivate mit Dibrommethylresten **43a**, die durch das ¹³C-DEPT Spektrum als Nebenprodukt zu detektieren waren und nicht aus dem erhaltenen Produktgemischen abgetrennt werden konnten.

Die konkurrierende dirigierende Wirkung der Methyl- und Tolygruppe in **38** führte nach Gleichung 64 nur zu geringen Ausbeuten an isomerenreinen, kernsulfonylierten Biphenylderivaten. Das entsprechende Brommethylderivat **43** konnte als wichtige Zwischenstufe zur Darstellung wasserlöslicher BISBI-Liganden nicht in Reinform hergestellt werden.

4.2 Darstellung P-H-funktioneller Phosphate mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Gerüst

Die alternative Synthese von oberflächenaktiven Derivaten des BISBI-Liganden sollte analog zur Darstellung der sulfonierten Benzyl-diphenylphosphate 7/26/33 ausgeführt werden. Als Ausgangsmaterial für die gut untersuchte Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion von primären und sekundären Phosphanen mit Halogenbenzolsulfonsäureestern waren zunächst die entsprechenden P-H-funktionellen Phosphate (z. B. 46¹¹⁸, Abbildung 40) darzustellen.

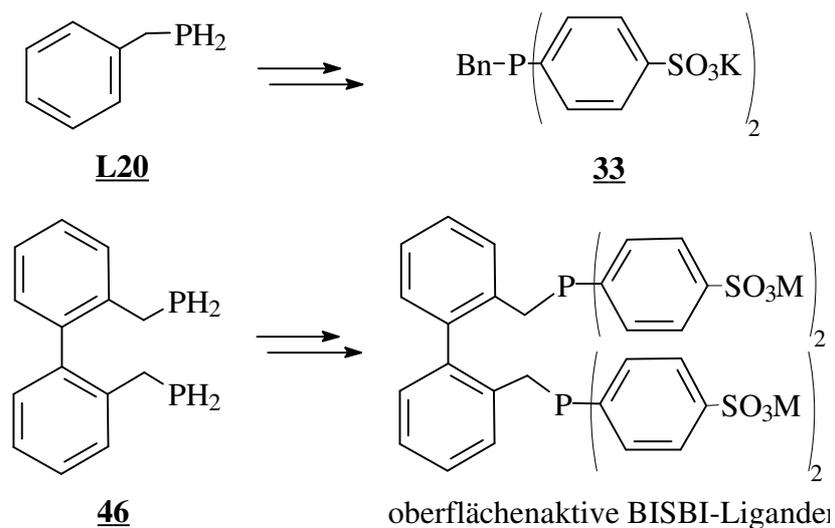
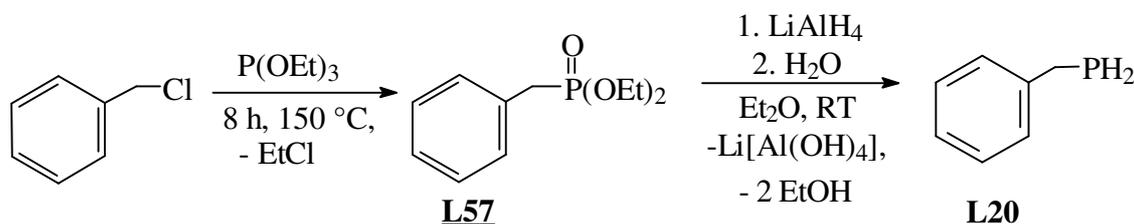


Abbildung 40: Darstellung von 33 und geplante Syntheseroute zur Herstellung von BISBI-Derivaten

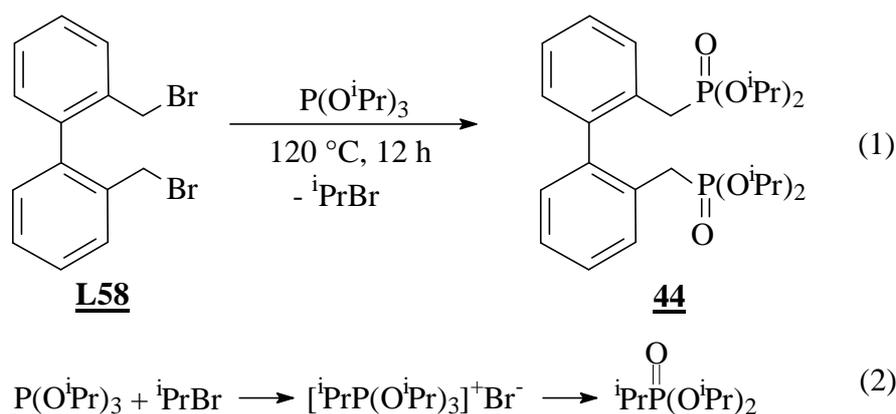
Die Darstellung des diprimären Phosphans 46 sollte dabei analog zu der in Gleichung 67 skizzierten Synthese des BnPH₂ L20 erfolgen. Dabei wird das durch Michaelis-Arbusov Reaktion aus Benzylchlorid und P(OEt)₃ erhaltene Produkt L57¹¹⁹ mit LiAlH₄ zu Benzylphosphan reduziert und nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit mäßiger Ausbeute erhalten.



Gleichung 67

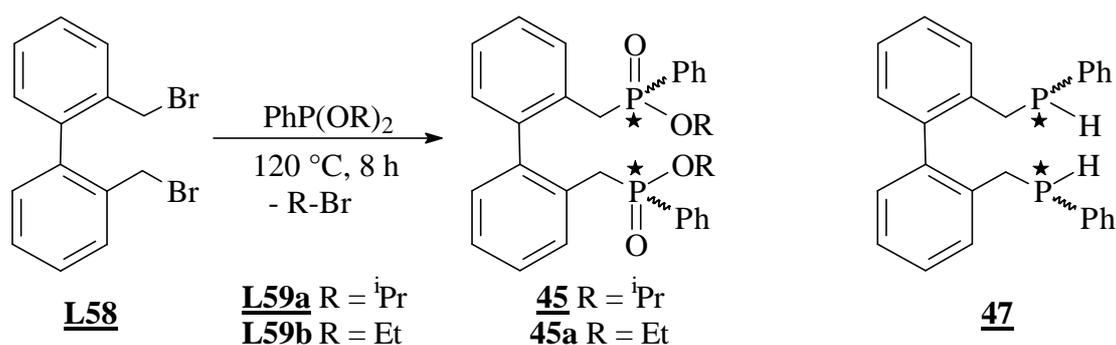
4.2.1 Michaelis-Arbusov-Reaktionen zur Darstellung von 44, 45 und 45a

Durch die in Gleichung 68(1) beschriebene Reaktion konnte die Vorstufe 44 für das diprimäre Phosphan 46 in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Das bei der Reaktion gebildete *iso*-Propylbromid wurde direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert, um die Umlagerung von P(O^{*i*}Pr)₃ zum „Arbusov-Produkt“ nach Gleichung 68(2) zu unterdrücken¹²⁰.



Gleichung 68

Die analoge Umsetzung von Phenylphosphonigsäurediisopropylester **L59a**¹²¹ und Phenylphosphonigsäurediethylester **L59b**¹²² mit 2,2'-Bis(bromomethyl)-biphenyl **L58** nach Gleichung 69 lieferte die beiden P-chiralen Phosphinate **45** und **45a**, die als Edukte zur Darstellung des disekundären Phosphans **47** (s. nächstes Kapitel) eingesetzt werden sollten.



Gleichung 69

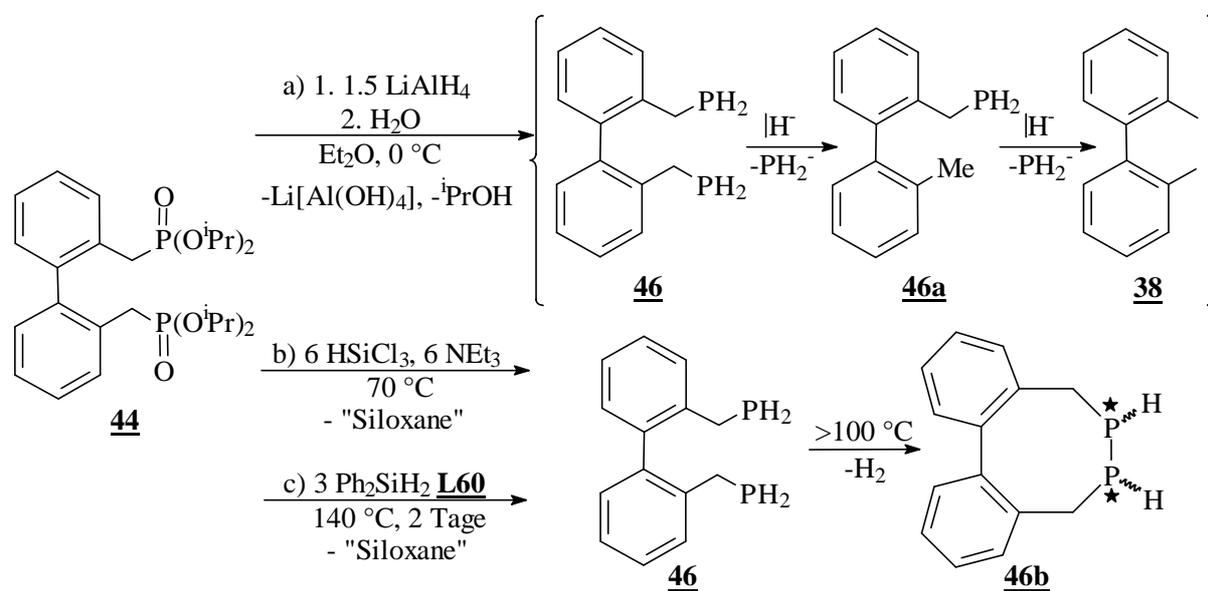
Der bei den Umsetzungen nach Gleichung 69 eingesetzte Überschuss des jeweils verwendeten Phenylphosphonigsäuredialkylesters **L59a** bzw. **L59b** wurde durch Vakuumdestillation abgetrennt. Dabei fielen die Reaktionsprodukte nach Umfällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung (ⁱPrOH für **45** und EtOH für **45a**) als ölige, farblose Flüssigkeiten an.

4.2.2 Versuche zur Synthese des primären und sekundären Phosphans **46** und **47**

Für die Reduktion des Phosphonats **44** zum primären Phosphan **46** bzw. der Phosphinate **45/45a** zum sekundären Phosphan **47** boten sich neben LiAlH₄ auch eine Reihe von Silanen an.

Die Reduktion von **44** mit LiAlH₄ erfolgte analog zur Darstellung von BnPH₂ bei 0 °C. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 30 °C erhitzt, um die Reduktion zu vervollständigen. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der entstandenen Reaktionsmischung zeigte zwei Signale bei δP= -125.2 ppm und δP= -124.8 ppm, die unter Protonenkopplung in Triplets aufspal-

ten. Die chemische Verschiebung δP dieser Signale liegt in dem für primäre Phosphane typischen Bereich ^{100b}. Das Signal bei $\delta P = -125.2$ ppm entspricht dem auf andere Weise dargestellten Phosphan **46**, während die zweite Resonanz bei $\delta P = -124.8$ ppm dem primären Phosphan **46a** zugeordnet wird. Das Phosphan **46a** bildet sich wohl durch Spaltung der benzyli- schen P-C-Bindung in **46** unter dem Einfluß von LiAlH_4 . Die Spaltung der P-C-Bindung in **46** unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird durch die Bildung von **38** belegt, das im ^{13}C -DEPT-Spektrum der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte. Bei der Synthese von BnPH_2 nach Gleichung 67 kommt es ebenfalls zur Spaltung der P-C-Bindung. Während **L20** jedoch von dem bei der Reduktion des Benzylphosphonats **L57** mit LiAlH_4 gebildeten Toluol durch fraktionierende Vakuumdestillation abgetrennt werden kann, gelingt im Falle der Umsetzung von **44** mit LiAlH_4 die Trennung von **46a** und **46** nicht.



Gleichung 70

Nach Fritzsche *et al.* gelingt es, primäre Phosphane wie z. B. Phenylphosphan **L19** durch Reduktion von Phenylphosphonsäure-diethylester **L57a** mit Silanen (z. B. Ph_2SiH_2 **L60**) darzustellen ¹²³. Das bei der Reaktion gebildete Phosphan wurde während der Umsetzung abdestilliert. Durch den Einsatz von Silanen sollte die Spaltung der benzyli- schen P-C-Bindung zurückgedrängt werden. Die Reduktion von **44** mit Trichlorsilan/ NEt_3 nach Gleichung 70 b) wurde ohne Lösungsmittel bei 70°C durchgeführt, wobei sich **46** als Hauptprodukt bildete. Bei der Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches bildete sich jedoch, unter intramolekularer Eliminierung von H_2 , das Diphosphan **46b**. Die alternative Reduktion von **44** mit Ph_2SiH_2 **L60** ¹²⁴ lieferte erst bei Temperaturen von 140°C das primäre Phosphan **46**, das aber aufgrund thermischer Zersetzung ebenfalls im Gemisch mit **46b** gebildet wurde.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Destillates werden für das Diphosphan **46b** mehrere intensitätsschwache Signale im Bereich von $\delta\text{P} = -80$ ppm detektiert. Die Vielzahl der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen von **46b** ist auf das 2,2'-substituierte axialchirale Biphenylrückgrat und die zwei chiralen P-Atome zurückzuführen. Die Stereoisomeren von **46b** besitzen, aufgrund der Konformation des im Molekül enthaltenen Achtrings (Wannenform, s. Abbildung 41), C_1 -Symmetrie. Die Newman-Projektionen entlang der P-P-Achse machen die bevorzugte Bildung der Konfigurationsisomeren mit *anti*-periplanar zueinander stehenden freien Elektronenpaaren (A) bzw. H-Atomen (C) an den Phosphoratomen deutlich.

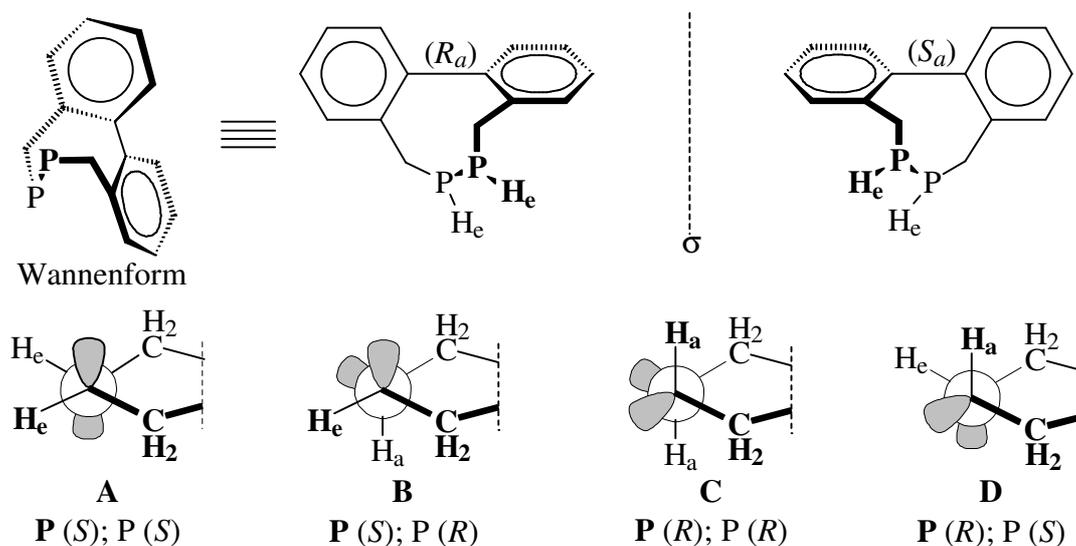
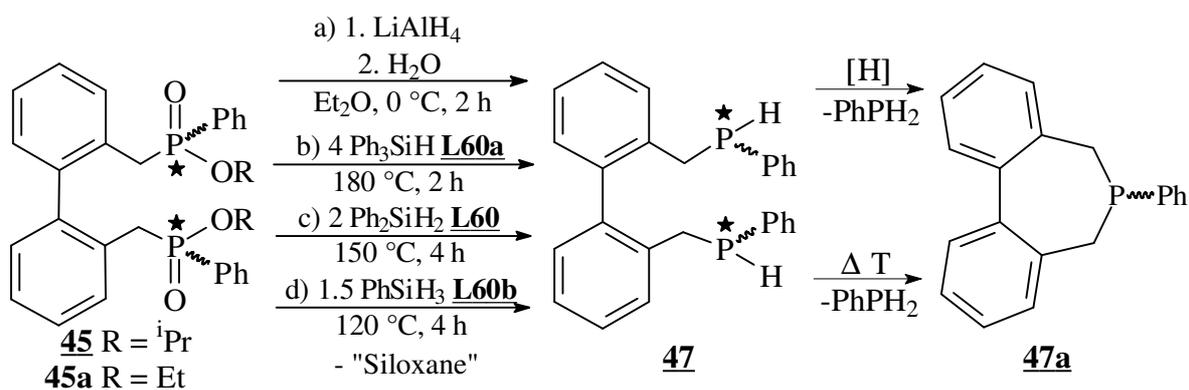


Abbildung 41: Konfigurationsisomere von **46b** und die Newman-Projektionen entlang der P-P-Achse

Die Reduktion der Phosphinate **45/45a** mit LiAlH_4 nach Gleichung 71 verläuft unübersichtlicher als die analoge Umsetzung von **44**. Die Reduktionen von **45/45a** mit Ph_2SiH_2 **L60**¹²⁴, Triphenylsilan **L60a**^{125a} und Phenylsilan **L60b**^{125b} lieferten das P-chirale Phosphan **47**. Als Nebenprodukte erhielt man dabei neben PhPH_2 ein Phosphan ($\delta\text{P} = +6.5$ ppm), dem anhand des Vergleichs mit dem δP -Wert der analogen enantiomerenreinen (*S*)-Binaphthylverbindung **L61** ($\delta\text{P} = +7.0$ ppm¹²⁶) die Struktur des Phosphans **47a** zugeschrieben wird.



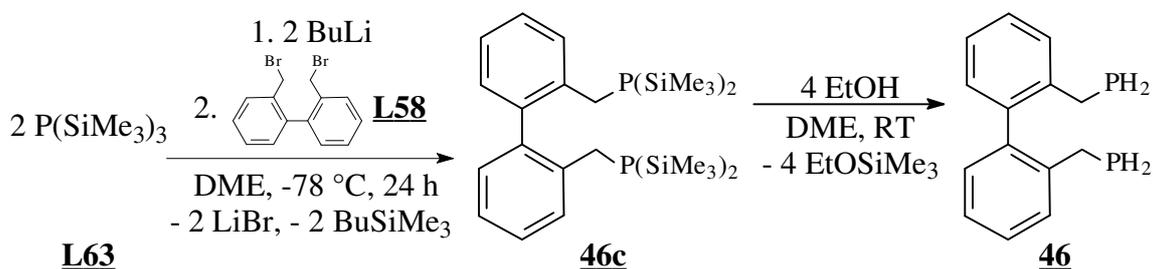
Gleichung 71

Die Isolierung von **47** durch Destillation scheiterte aufgrund seiner zu geringen thermischen Stabilität bei der dafür erforderlichen Temperatur. Durch Vakuumdestillation der Reaktionsgemische der Umsetzungen nach Gleichung 71 a) bis d) wurden nur geringe Mengen PhPH_2 erhalten, wobei u. a. das Phosphan **47a** entsteht. E. Soulier *et al.* veröffentlichten kürzlich die Reduktion des von **45** abgeleiteten Bisphosphinsäurechlorids **L62**¹²⁷ (s. Gleichung 71) mit LiAlH_4 , die nach Angaben der Autoren zu **47** führte.

4.2.3 Alternative Darstellung des diprimären Phosphans **46**

Die thermische Instabilität des diprimären Phosphans **46** machte die Anwendung einer alternativen Syntheseroute notwendig.

Ausgehend von Tris(trimethylsilyl)-phosphan **L63**¹²⁸ gelang die Darstellung von **46** in einer Mehrstufensynthese nach Gleichung 72^{22,118}. Die Abspaltung eines Trimethylsilylrestes von **L63** mit einem Äquivalent BuLi verläuft bei RT nur sehr langsam¹²⁹. Durch anschließende Zugabe von **L58** konnte das Trimethylsilylderivat des diprimären Phosphans **46c** dargestellt werden.



Gleichung 72

Eine andere Variante zur Darstellung von $\text{LiP(SiMe}_3)_2$ stellt die Zugabe von einem Äquivalent Ethanol zu einer Lösung von **L63** in DME und anschließende Deprotonierung des dabei gebildeten $\text{HP(SiMe}_3)_2$ mit BuLi bei -78°C dar. Dieses Verfahren führte jedoch häufig zu Gemischen von unterschiedlich „entschützten“ Lithium-(trimethylsilyl)-phosphiden. Das nach Gleichung 72 gebildete BuSiMe_3 (Sdp.: 115°C ¹³⁰) läßt sich zusammen mit dem Lösungsmittel DME (Sdp.: 85°C) abziehen, um **46c** in ausreichender Reinheit zu isolieren. Durch Zugabe von Ethanol konnte **46c** in DME unter Bildung des diprimären Phosphans **46** hydrolytisch gespalten werden. Das bei der Alkoholyse von **46c** gebildete EtOSiMe_3 (Sdp.: 75°C) wurde wiederum mit dem Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dieses Herstellungsverfahren für **46** leidet dabei vor allem unter dem Nachteil, daß die Umsetzung nur in kleinem Maßstab durchzuführen ist. Die erhaltenen Produkte **46** und **46c** wurden u. a. NMR-spektroskopisch charakterisiert^{22,118}.

4.2.4 Charakterisierung der Verbindungen **44**, **45**, **45a**, **46**, **46c** und **47**

Die atropisomeren Verbindungen **44**, **46** und **46c**, die als Enantiomerengemische anfielen, wurden ebenso wie die Diastereomerengemische der Verbindungen **45**, **45a** und **47** mit zusätzlichen chiralen P-Atomen durch ^1H -, ^{13}C -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR Spektroskopie identifiziert. Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen und isolierten Produkte sind in Abbildung 42 einschließlich der Numerierung der Kohlenstoffatome aufgeführt.

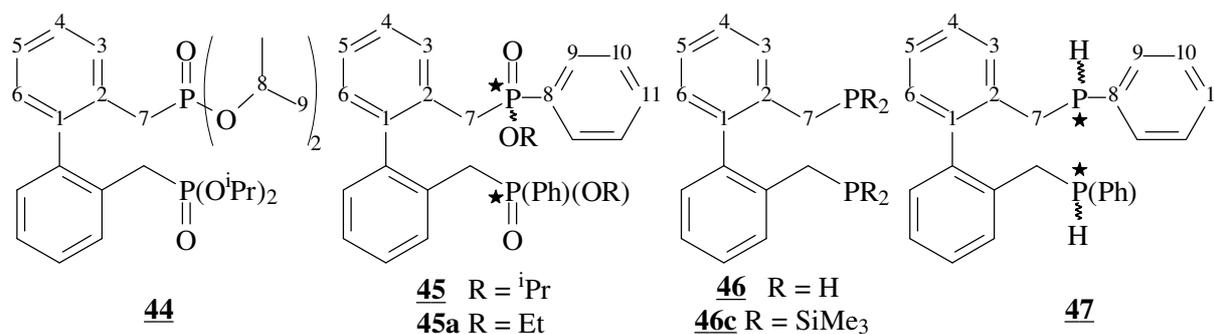


Abbildung 42: Verbindungen mit axialchiralem 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat

Die Zuordnungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale zu den Kohlenstoffatomen C-1 bis C-6 des Biphenylgerüsts lassen sich durch die zum Teil zu beobachtenden $^n\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten und unter Verwendung der von Fujita *et al.* durchgeführten Analyse des ^{13}C -NMR Spektrums von 2,2'-Dimethyl-biphenyl **38**¹³¹ für die Enantiomerengemische von **44**, **46** und **46c** treffen. Das ^{13}C -NMR Signal des Kohlenstoffatoms C-7 dieser Verbindungen wurde zweifelsfrei durch die ^{13}C -DEPT Spektren identifiziert. Die ^{13}C -NMR Resonanzen für die *iso*-Propylgruppen von **44** bzw. der Trimethylsilylgruppen von **46c** sind aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung δC sicher den entsprechenden C-Atomen zuzuordnen.

Die Analyse der ^1H -NMR Spektren von **44**, **46** und **46c** wurde durch die CH-COSY Spektren unterstützt. Die Protonenresonanzen für die H-Atome des Biphenylgerüsts wurden dabei zweifelsfrei den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet. Für die Methylenprotonen H-7/H-7' wurde im Falle von **44** der AB-Teil eines ABX Spinsystems (X = ^{31}P) im ^1H -NMR Spektrum beobachtet. Unter Vernachlässigung der Feinstrukturen im X-Teil von **44** konnte das ABX-Subspektrum analysiert werden⁷¹.

Die Methylenprotonen H-7/H-7' des diprimären Phosphans **46** repräsentieren den AB-Teil eines ABMNX Spinsystems (M, N = PH_2 , X = ^{31}P), während für die H-Atome der Methylengruppen in **46c** das AB-Subspektrum eines ABX Systems (X = ^{31}P) zu beobachten ist.

Die P-chiralen atropisomeren Phosphinate **45/45a** besitzen zwei Chiralitätszentren und eine axiale Chiralität¹³². Damit sind $2^3 =$ acht Stereoisomere [a) bis h), s. Abbildung 43 und Abbildung 44] zu bilden.

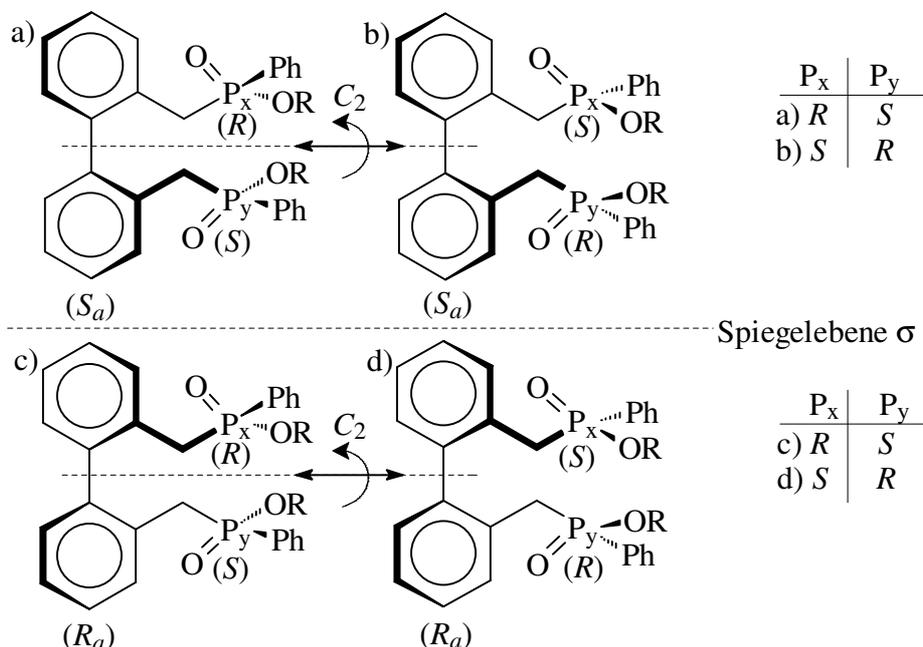


Abbildung 43: Enantiomerenpaar der P-chiralen Phosphinate **45/45a** mit Biphenylrückgrat

Die Stereoisomeren a)/b) und c)/d) lassen sich durch 180° Drehung an der gestrichelten Linie (s. Abbildung 43) ineinander überführen und bilden somit nur ein Enantiomerenpaar $RS_aS[a](SS_aR)[b]/RR_aS[c](SR_aR)[d]$. Dieses Enantiomerenpaar wird in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **45**, **45a** und **47** in Form einer einzigen Resonanz detektiert.

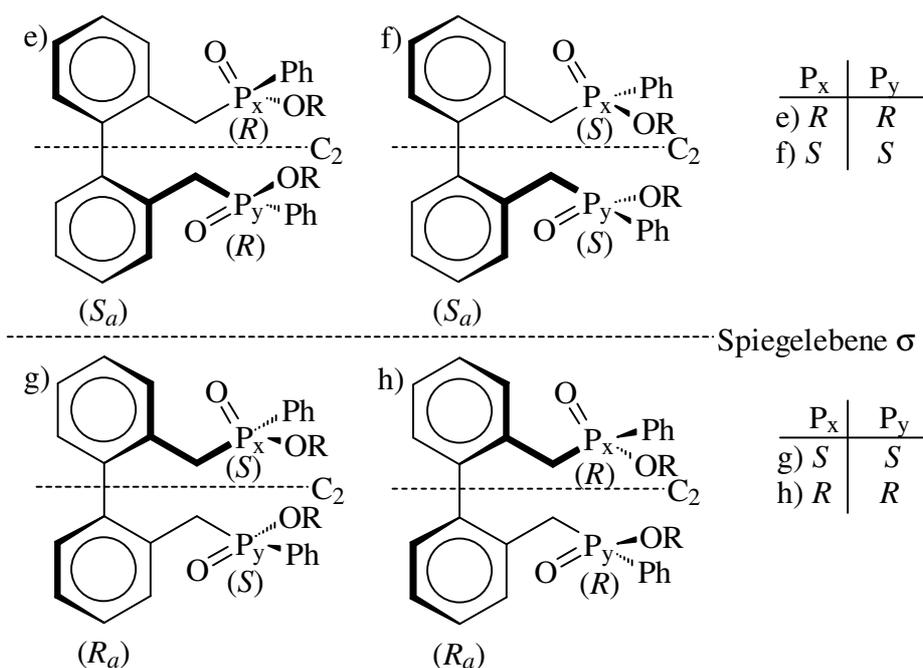


Abbildung 44: C_2 -symmetrische Diastereomere der P-chiralen atropisomeren Phosphinate

Die vier Stereoisomeren e) bis h) (s. Abbildung 44) sind C_2 -symmetrisch. Für die beiden Enantiomerenpaare $RS_aR[e]/(SR_aS)[g]$ und $SS_aS[f]/(RR_aR)[h]$ werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **45/45a** und **47** insgesamt zwei Signale beobachtet. Da die Spiegelebene σ innerhalb der Moleküle fehlt gibt es keine *meso*-Form¹³².

Da die Verbindungen **45/45a** und **47** in Form von Diastereomerenmischungen erhalten werden, sind deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR Spektren nicht mehr zu analysieren. Durch Aufnahme von ^{13}C -DEPT Spektren bei verschiedenen Feldstärken (100.6 MHz und 62.5 MHz) gelang die Zuordnung einiger $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen zu den quarternären Kohlenstoffatomen (C-1, C-2, C-8, s. Abbildung 42). Wegen auftretender Signalkoinzidenzen der bei verschiedenen Feldstärken aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren konnte die Anzahl der anisochronen Kohlenstoffatome der Methylengruppe C-7 bzw. der Alkoxygruppen nicht genau bestimmt werden.

Zur weiteren Identifizierung der isolierten Verbindungen **44**, **45/45a** wurden die Massenspektren aufgenommen. Sie werden im Zuge der Charakterisierung weiterer Phosphanderivate im Kapitel 4.4 S. 89 zusammenfassend behandelt.

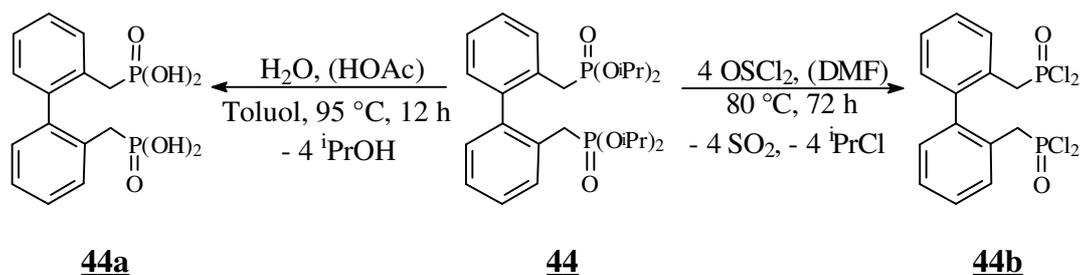
Die Darstellung der PH-funktionellen Phosphane **46** und **47** gelingt bei hohem präparativem Aufwand nur mit geringen Gesamtausbeuten. Das disekundäre Phosphan **47** fällt zudem nur im Gemisch mit dem cyclischen Phosphan **47a** an. Die geringe thermische Stabilität dieser PH-funktionellen Phosphane macht deren Verwendung als Ausgangsmaterial für die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion zum gezielten Aufbau oberflächenaktiver sulfonierter BISBI-Liganden untauglich.

4.3 Phosphane mit Biphenylgerüst durch andere Verfahren

Da die P-H-funktionellen Phosphane **46** und **47** nicht in ausreichender Menge als Ausgangsmaterial herzustellen waren, sollten weitere Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Phosphane mit Biphenylgerüst entwickelt werden.

4.3.1 Darstellung der Derivate **44a** und **44b**

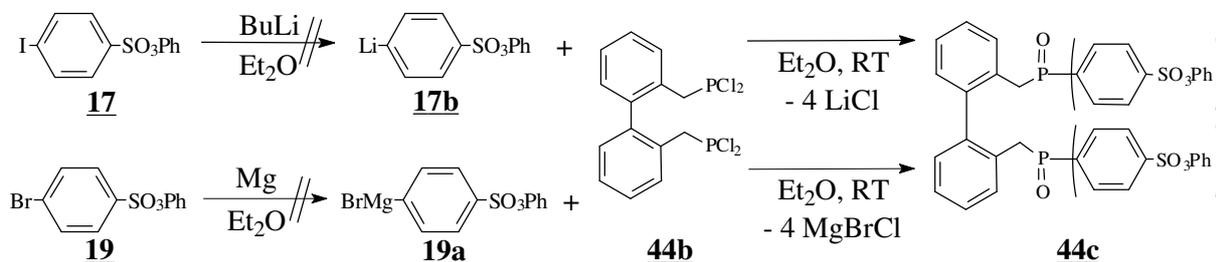
Durch säurekatalysierte Hydrolyse des gut zugänglichen Bisphosphonsäureesters **44** läßt sich die wasserlösliche Diphosphonsäure **44a** nach Gleichung 73 darstellen.



Gleichung 73

Durch Verwendung von Thionylchlorid und katalytischen Mengen an DMF konnte das Bisphosphonsäuredichlorid **44b** nach dem von Maier entwickelten Verfahren¹³³ in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der Kohlenstoffatome in **44a** und **44b** gelang anhand der $^n\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten, der ^{13}C -DEPT Spektren und unter Verwendung der für **44** getroffenen Zuordnung. Die ^1H -NMR Signale lassen sich durch CH-COSY-Spektren zuordnen.

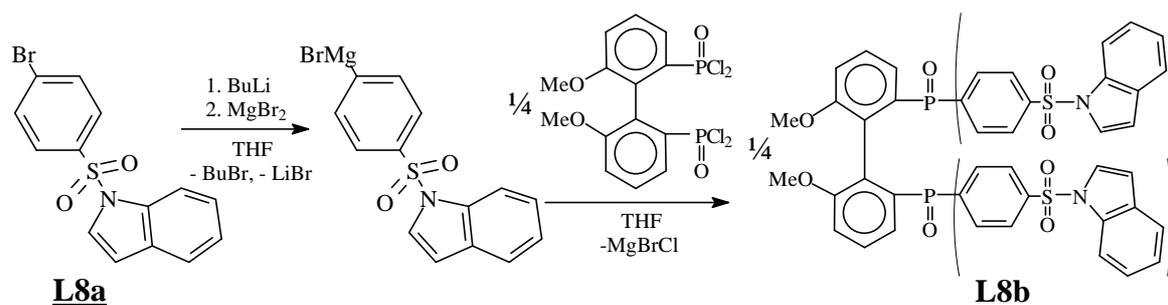
Das Phosphonsäurechlorid **44b** sollte für die Synthese des tertiären Phosphanoxids **44c** mit in *para*-Position sulfonierten Phenylresten eingesetzt werden. Die $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Ph}$ -Gruppe sollte sich durch Umsetzung mit der von **19** abgeleiteten Grignardverbindung **19a** einführen lassen. Dies gelang jedoch nicht, da die Grignardverbindung **19a** nicht zugänglich war.



Gleichung 74

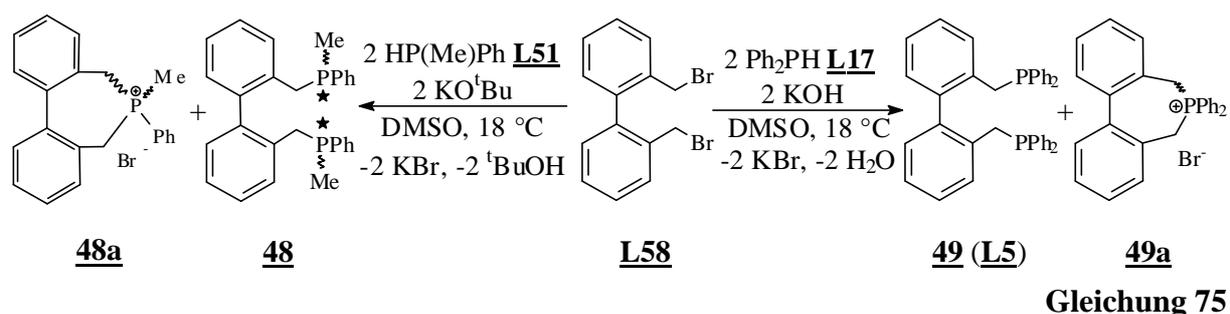
Auch der Versuch, durch Halogenmetallaustausch an **17** mit BuLi die entsprechende Organolithiumverbindung **17b** darzustellen, scheiterte. Offensichtlich deaktiviert die zum Halogenatom *para*-ständige Sulfonsäureestergruppierung die aromatische C-Halogen-Bindung so stark, daß eine Umsetzung der Halogenbenzolsulfonsäureester **17** und **19** vollständig unterbleibt. Die Synthese von **44c** nach diesem Verfahren schied damit aus.

Das von Schmid *et al.* beschriebene Verfahren (Abbildung 45) zur Synthese von **L8b**¹² verwendet anstelle eines 4-Brombenzolsulfonsäureesters das entsprechende -indoyl-amid **L8a**.

Abbildung 45: Synthese von **L8** nach Schmid *et al.*

4.3.2 Darstellung von **48** bis **50** durch nucleophile Phosphinierungsreaktionen

Die Synthese von Phosphanen durch Umsetzung von Alkalimetallphosphiden^{134a} mit Halogenalkanen⁹⁸ bzw. -aromaten^{134b} wurde eingehend untersucht. Durch Umsetzung von Ph_2PH bzw. Methyl-phenylphosphan **L51** im „superbasischen Medium“^{17, 86} mit dem kommerziell erhältlichen 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl **L58** sollten das P-chirale Derivat **48** bzw. BISBI **49** (**L5**) nach Gleichung 75 hergestellt werden.



Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der erhaltenen Reaktionsmischungen zeigen die Bildung weiterer Reaktionsprodukte an.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz bei $\delta\text{P} = -11$ ppm wird dem erwarteten Produkt **49** zugeordnet, während das Signal bei $\delta\text{P} = +35$ ppm dem Nebenprodukt **49a** entspricht, wie der Vergleich mit dem δP -Wert von $[\text{Ph}_2\text{P}^+\text{Bn}_2]\text{Br}^-$ **L64** ($\delta\text{P} = +28$ ppm $[\text{CDCl}_3]$ ¹³⁵) nahelegt.

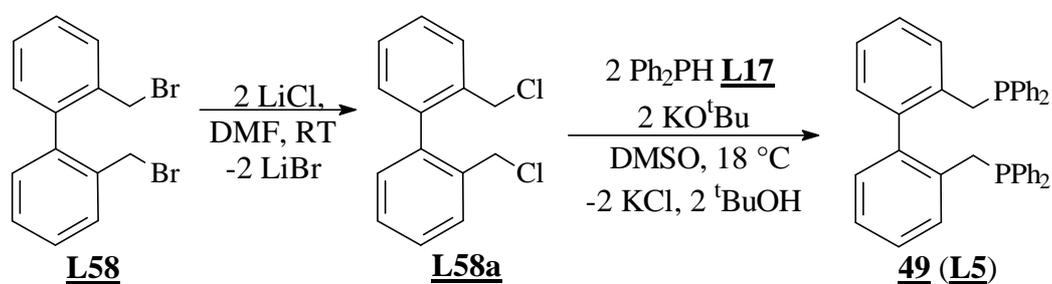
Die relativ große Differenz des zum Vergleich herangezogenen δP -Werts ist hauptsächlich durch die veränderten Bindungswinkel am P-Atom des bei dem Nebenprodukt **49a** gebildeten 7-Rings zu erklären^{100a}.

Das Gemisch an Stereoisomeren des Phosphans **48** konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der nach Gleichung 75 erhaltenen Reaktionsmischung durch das Auftreten von drei Signalen [$\delta\text{P} = -13, -16, -17$ ppm (DMSO- d_6)] nachgewiesen werden. Zusätzlich werden weitere intensitätsschwache $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen im Bereich von $\delta\text{P} = +20$ ppm beobachtet, die dem

Nebenprodukt **48a** durch Vergleich mit $[\text{Ph}_2\text{P}^+\text{Me}_2]\text{I}^-$ **L64a** ($\delta\text{P} = +20.4$ ppm $[\text{CHCl}_3]^{135}$) zugeordnet werden.

Die Nebenprodukte **48a** und **49a** konnten nicht isoliert werden. Eine nähere Charakterisierung durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zur Ermittlung der $^{\text{J}}\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten und Vergleich mit den NMR-Daten geeigneter Modellsubstanzen wie dem 1,1-Diphenylphosphoniumbromid **L65**¹³⁶ war daher nicht möglich.

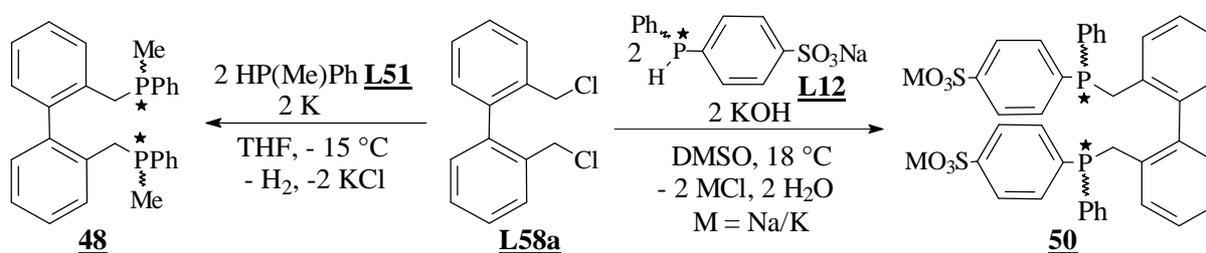
Um die Bildung der Phosphoniumsalze **48a** bzw. **49a** bei der nucleophilen Phosphinierung zurückzudrängen wurde anstelle der Bromverbindung **L58** das analoge 2,2'-Bis(chlormethyl)biphenyl **L58a**¹³⁷ eingesetzt. Diese wurde durch Cl/Br-Halogen austausch mit LiCl ausgehend von **L58** nach Gleichung 76 in guten Ausbeuten dargestellt.



Gleichung 76

Die Zugabe von **L58a** zu einer gekühlten Lösung von KPPH_2 lieferte **49** als Reaktionsprodukt. Nach der Isolierung von **49** gelingt die Identifizierung z. B. durch Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz $\delta\text{P} = -9.0$ ppm $[\text{DMSO}-d_6]$ mit der von Herrmann *et al.* veröffentlichten chemischen Verschiebung für BISBI **L5**⁵ ($\delta\text{P} = -9.8$ ppm $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]^{138}$).

Durch die analoge Umsetzung von **L58a** mit 2 Äquivalenten $\text{KP}(\text{Me})\text{Ph}$ konnte auch das P-chirale BISBI-Derivat **48** nach Gleichung 77 rein dargestellt werden.



Gleichung 77

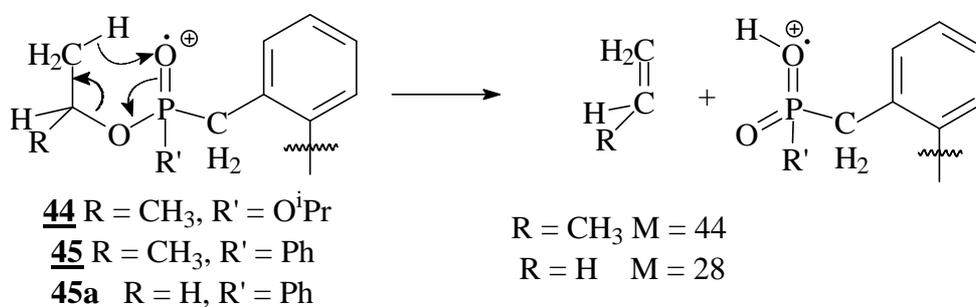
Die δP -Werte der drei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen des chiralen Phosphans **48** (s. **45/45a**, S. 83 ff.) $\delta\text{P} = -26.4; -26.6; -27.4$ ppm lassen sich mit der chemischen Verschiebung δP des strukturell verwandten $\text{BnP}(\text{Me})\text{Ph}$ **L42** [$\delta\text{P} = -30.9$ ppm⁷⁹] vergleichen.

Das wasserlösliche P-chirale BISBIS-Derivat **50** läßt sich nach Gleichung 77 in analoger Weise darstellen. Das bei der Reaktion erhaltene Rohprodukt von **50** enthält jedoch das bei der Reaktion gebildete Alkalimetallchlorid (M= Na/K). Das wasserlösliche Phosphan **50** wurde anhand der drei Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei $\delta\text{P} = -9.0; -8.8; -8.5$ ppm identifiziert.

4.4 Massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen mit Biphenylrückgrat

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Phosphate mit Biphenylrückgrat wurde die Massenspektrometrie zur ergänzenden Charakterisierung insbesondere der P-chiralen Verbindungen **45/45a** und **48** eingesetzt. Durch vergleichende Untersuchung der Fragmentierungsmuster der durch Analyse der NMR-Spektren charakterisierten Verbindungen **44/44a/44b** und **49** sollte die Identität der P-chiralen Biphenylderivate **45/45a** und **48** abgesichert werden. In Abbildung 46 bis Abbildung 48 sind Fragmentierungswege skizziert.

Bei sämtlichen untersuchten Verbindungen konnte das Molekülion M^+ nachgewiesen werden. Dessen relative Intensität ist beim Bisphosphonsäureester **44** und den beiden Bisphosphonsäureestern **45/45a** wegen der McLafferty Umlagerung (Gleichung 78) gering ¹³⁹.



Gleichung 78

Die durch McLafferty Umlagerung hervorgerufene Massendifferenz (mit ① in Abbildung 46 und Abbildung 47 gekennzeichnet) ermöglicht die Bestimmung der Anzahl der entsprechenden Alkoxyresten pro Molekül ¹³⁹. Bei der Umlagerung der Bisphosphonsäureester **44** entsteht die in der Gasphase metastabile freie Bisphosphonsäure **44a** ($m/z = 342$), die intramolekular ein Wassermolekül unter Bildung von **M5** ($m/z = 324$) abspaltet. Diese intramolekulare Wasserabspaltung (mit ② in Abbildung 46 gekennzeichnet) wurde bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Bisphosphonsäure **44a** durch Detektion des Fragmentions **M5** ebenso beobachtet wie im MS-Spektrum von **44**. Da die Bisphosphonsäure **44a** als polare Verbindung nicht verdampfbar ist, bildet sich erst nach dimerisierender Kondensation unter Abspaltung

von vier Wassermolekülen ($2 \times \mathbf{44a} - 4 \times \text{H}_2\text{O} = 2 \times 342 - 4 \times 18 = 612$) ein flüchtiges Produkt **M6** ($m/z = 612$).

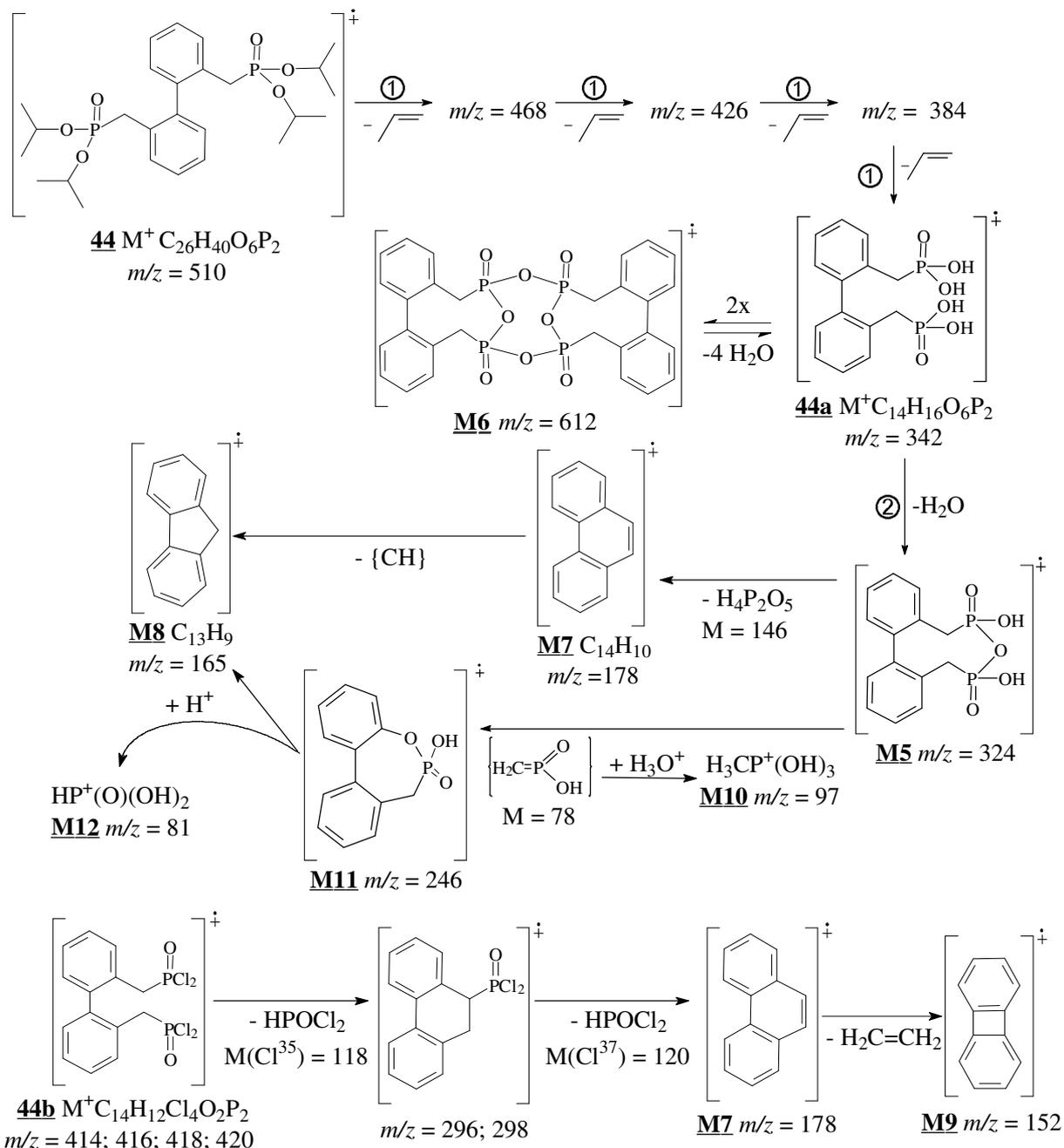


Abbildung 46: Fragmentierung der fünfwertigen Phosphorverbindungen **44/44a/44b**

Der neungliedrige Ring des Fragmentions **M5** bildet unter Abspaltung von Methylendiphosphinsäure ($\text{M} = 78$), die im MS Spektrum von **44** in Form des $\text{H}_3\text{CP}^+(\text{OH})_3$ (**M10**: $m/z = 97$ ¹⁴⁰) nachweisbar ist, den cyclischen Phosphonsäureester **M11** ($m/z = 246$). Charakteristische Fragmentationen für Biphenyle sind das Phenanthrenyl- (**M7**: $m/z = 178$ ¹⁴¹) und das 9-Fluorenylradikalion (**M8**: $m/z = 165$ ¹⁴²), die z. B. durch Abspaltung von Diphosphonsäure

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ($M = 146$) aus **M5** entstehen. Das Biphenylenradikation (**M9**: $m/z = 151$ ¹⁴³) wird z. B. beim Bisphosphonsäurechlorid **44b** durch Abspaltung von Ethen aus **M7** gebildet.

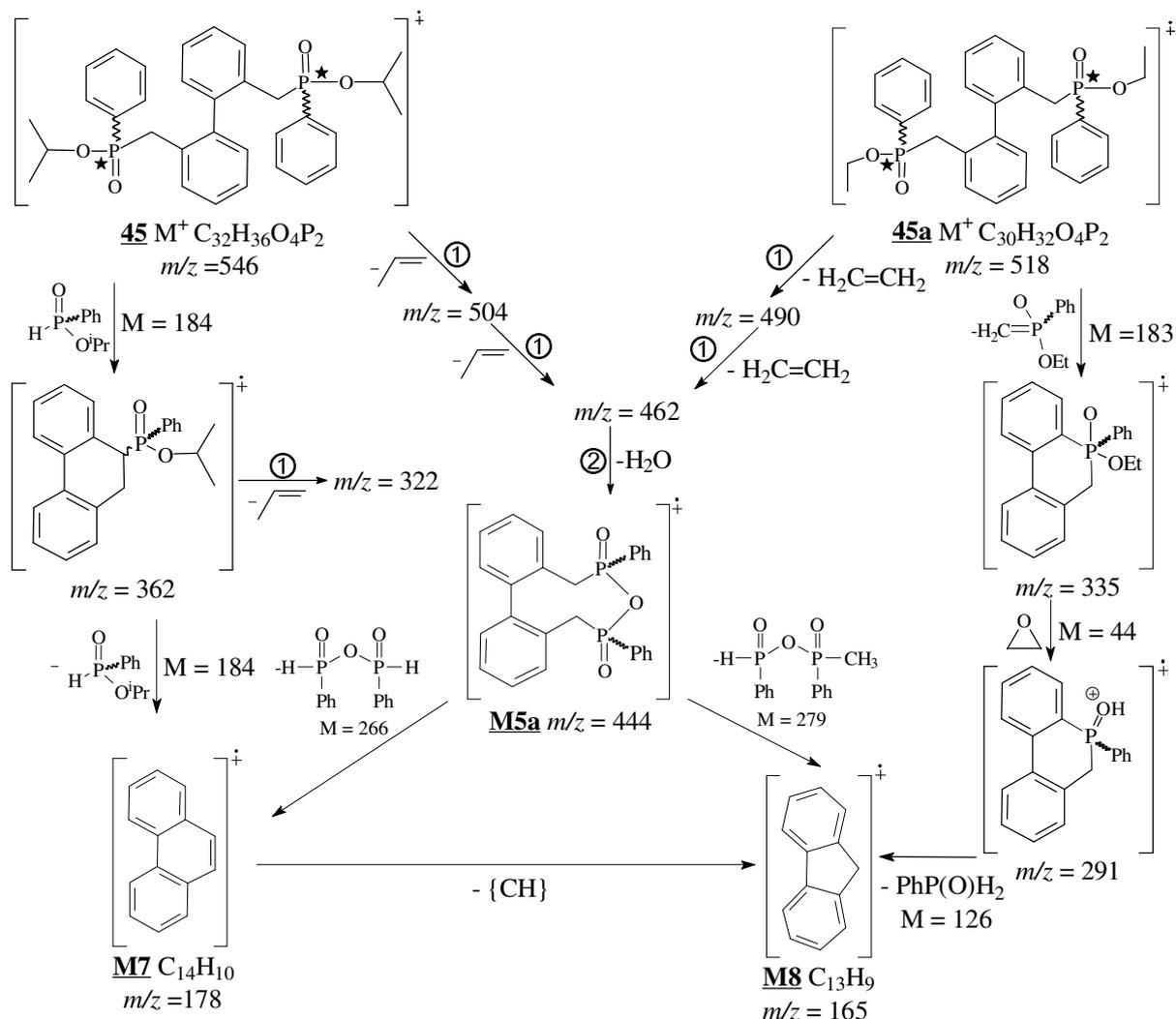


Abbildung 47: Fragmentierung der P-chiralen fünfwertigen Phosphorverbindungen **45/45a**

Aus den beiden Phosphinaten **45/45a** bildet sich unter McLafferty Umlagerungen (①, s. Abbildung 47) die identische metastabile Bisphosphonigsäure ($m/z = 462$), die unter Wasserabspaltung ② als **M5a** ($m/z = 444$) detektiert wird. Unter weiterer Abspaltung von Bisphenylphosphonigsäure ($M = 266$) bzw. dessen Methylderivat ($M = 279$) entstehen **M7** bzw. **M8**.

Bei den Phosphanderivaten **48** und **49** (s. Abbildung 48) überwiegt hingegen die Spaltung der benzyliischen Bindung unter Bildung der Fragmentionen ($m/z = 365$) bzw. ($m/z = 303$).

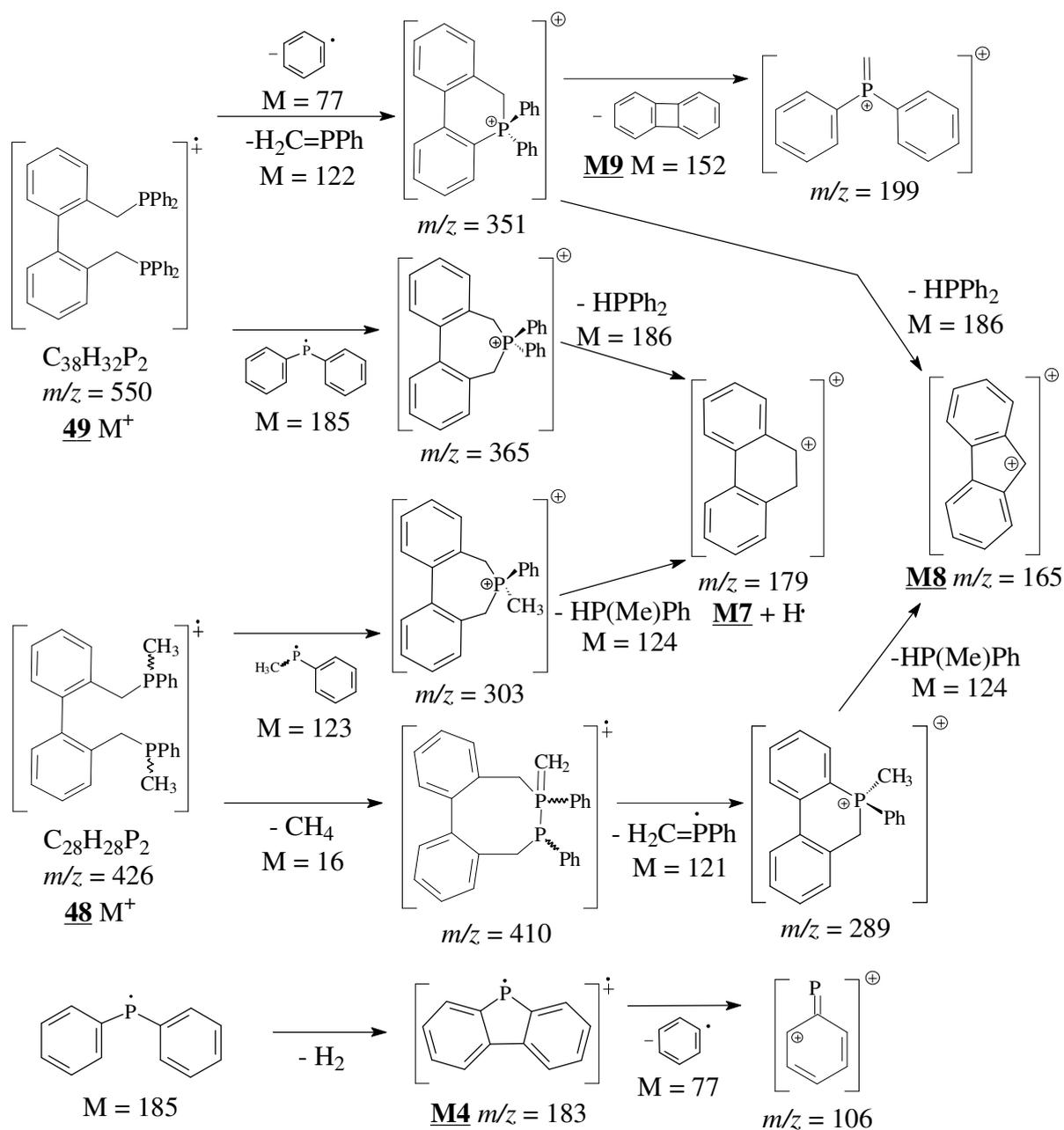


Abbildung 48: Fragmentierung der dreiwertigen Phosphorverbindungen **48** und **49**

Wie bereits im Falle von $BnPMe_2^{144}$ beobachtet werden konnte, spalten die Molekülonen auch Methan ($M = 16$) bei **48** bzw. einen Phenylrest ($M = 77$) bei **49** ab.

5 Tabellen

5.1 Daten der Röntgenstrukturanalysen

5.1.1 Kristallstrukturdaten von 13 und 28a

Tab. 15: Experimentelle Daten der Röntgenstrukturanalysen von 13 und 28a

Verbindung	<u>13</u>	<u>28a</u>
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a [pm]	6.701(2)	9.712(1)
b [pm]	16.698(5)	10.901(2)
c [pm]	10.195(3)	12.068(2)
α [°]	90.00	103.47(1)
β [°]	109.14(2)	106.85(1)
γ [°]	90.00	107.95(1)
Volumen [pm ³]	1077.6(5)	1088.0(3)
Formeleinheiten Z	4	2
F(000)	544	468
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1,610	1.382
Kristallgröße [mm]	0.14x0.26x0.56	0.34x0.24x0.08
Strahlung λ [Å]	MoK α λ = 0.71073	MoK α λ = 0.71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.318	0.369
Scan-Methode	2 θ	2 θ
2 θ - Meßbereich [°]	4.00 bis 50.09	4.20 bis 45.14
hkl- Meßbereich	-7;0;-12 bis 7;19;12	0;-11;-13 bis 10;11;12
Gemessene Reflexe	3791	3114
unabhängige Reflexe	1900	2864
R _{int}	0.0165	0.0241
Beobachtete Reflexe	1679	2864
Parameterzahl	199	271
R1 / wR2	0.0274 / 0.074	0.0361 / 0.079
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.68 / -0.42	0.18 / -0.24

5.2 ³¹P-NMR Daten der dargestellten Verbindungen

Tab. 16: Zusammenfassung der ³¹P{¹H}-NMR Daten von **3** bis **7a**, **10**, **11a**, **25** bis **35a** und **44** bis **50**

Verbindung	Lösungsmittel	δP [ppm]	Verbindung	Lösungsmittel	δP [ppm]
3	D ₂ O	-3.4	32	D ₂ O	-5.8
4	D ₂ O	-4.7	32a	D ₂ O	-5.9
5	DMSO-d ₆	-6.3	33	D ₂ O	-9.1
5a	DMSO-d ₆	-39.1	34	D ₂ O	-8.3
6	DMSO-d ₆	-6.5	34a	D ₂ O	-8.4
6a	DMSO-d ₆	-38.3	35	C ₆ D ₆	65.0
7	DMSO-d ₆	-7.4	35a	C ₆ D ₆	45.0
7a	DMSO-d ₆	-38.9	44	CDCl ₃	26.3
10	D ₂ O	-4.3	44a	DMSO-d ₆	22.9
11a	CDCl ₃	113.0	44b	CDCl ₃	45.3
15	CDCl ₃	-3.5	45	CDCl ₃	38.9; 39.8; 39.9
25	CDCl ₃	-7.3	45a	CDCl ₃	40.6; 41.5; 41.6
26	CDCl ₃	-7.8	46	CD ₂ Cl ₂	-125.5
27	CDCl ₃	-3.5	46a	CD ₂ Cl ₂	-125.8
28	CDCl ₃	-3.3	46c	CD ₂ Cl ₂	-162.3
28a	CDCl ₃	-3.2	47	CD ₂ Cl ₂	-46.7; -43.8; -43.6
29	CD ₂ Cl ₂	-38.4	47a	CD ₂ Cl ₂	6.5
29a	C ₆ D ₆	-42.5	48	CDCl ₃	-27.4; -26.6; -26.4
30	CDCl ₃	-14.4; -14.7	49	CDCl ₃	-9.0
31	CDCl ₃	-25.7	50	D ₂ O	-9.0; -8.8; -8.5

δP-Werte bezogen auf 85 %ige H₃PO₄

5.3 Massenspektrometrische Daten

Tab. 17: Massenspektrometrische Daten von **14** und **15**

<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekilion / Fragmention 14 C ₁₆ H ₁₂ BrNO ₂ S (362.24)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekilion / Fragmention 15 C ₂₈ H ₂₂ NO ₂ PS (467.52)
363	15.5	M ⁺ (⁸¹ Br)	466	100.0	M ⁺
361	12.6	M ⁺ (⁷⁹ Br)	402	48.9	M ⁺ -SO ₂
143	26.2	C ₁₀ H ₇ -NH ₃ ⁺	261	55.0	M ⁺ - H ₂ N-C ₁₀ H ₇
142	100.0	C ₁₀ H ₇ -NH ₂ ⁺	185	30.1	Ph ₂ P ⁺
116	13.3	C ₉ H ₉ ⁺ (143-HCN)	142	71.0	C ₁₀ H ₇ -NH ₂ ⁺
115	84.0	C ₉ H ₈ ⁺ (142-HCN)	115	23.0	C ₉ H ₈ ⁺ (142-HCN)

Tab. 17 (Fortsetzung): Massenspektrometrische Daten von **18**, **21** bis **24** und **26**

<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 18 C ₁₂ H ₇ Cl ₂ IO ₃ S (429.05)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 21 C ₁₃ H ₉ BrO ₄ S (341.17)
430	14.1	M ⁺ (³⁷ Cl ₂)	342	10.0	M ⁺ (⁸¹ Br)
428	28.8	M ⁺ (³⁵ Cl ³⁷ Cl)	340	10.4	M ⁺ (⁷⁹ Br)
426	26.2	M ⁺ (³⁵ Cl ₂)			
267	99.8	I-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺	221	55.3	Br-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺ (⁸¹ Br)
			219	42.7	Br-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺ (⁷⁹ Br)
203	93.5	I-C ₆ H ₅ ⁺	157	82.3	Br-C ₆ H ₅ ⁺ (⁸¹ Br)
			155	84.9	Br-C ₆ H ₅ ⁺ (⁷⁹ Br)
164	12.2	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₅ -OH ⁺ (³⁷ Cl ₂)	121	100.0	2-(OHC)-C ₆ H ₄ -O ⁺
162	20.1	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₅ -OH ⁺ (³⁵ Cl, ³⁷ Cl)	120	68.6	2-(OC)-C ₆ H ₄ -O ⁺
127	17.6	I ⁺	104	16.3	2-(OC)-C ₆ H ₄ ⁺
76	100.0	C ₆ H ₄ ⁺	76	23.0	C ₆ H ₄ ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 22 C ₁₄ H ₁₃ ClO ₃ S (296.76)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 23 C ₁₂ H ₉ IO ₃ S (360.16)
298	19.2	M ⁺ (³⁷ Cl)	360	12.0	M ⁺
296	45.2	M ⁺ (³⁵ Cl)			
177	8.1	³⁷ Cl-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺	267	10.8	I-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺
175	22.3	³⁵ Cl-C ₆ H ₅ SO ₂ ⁺			
122	31.2	C ₉ H ₈ -OH ⁺	203	93.5	I-C ₆ H ₅ ⁺
121	100.0	C ₉ H ₈ O ⁺	127	17.6	I ⁺
113	8.1	³⁷ Cl-C ₆ H ₅ ⁺	93	45.6	C ₆ H ₅ O ⁺
111	26.0	³⁵ Cl-C ₆ H ₅ ⁺			
77	45.6	C ₆ H ₅ ⁺	76	100.0	C ₆ H ₄ ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 24 C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ O ₆ S ₂ (548.21)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 26 C ₃₁ H ₂₅ O ₆ PS ₂ (588.62)
550	57.6	M ⁺ (⁸¹ Br ₂)	589	9.8	M+H ⁺
548	100.0	M ⁺ (⁷⁹ Br ⁸¹ Br)	588	24.0	M ⁺
546	47.4	M ⁺ (⁷⁹ Br ₂)			
313	20.3	C ₁₂ H ₈ ⁸¹ BrO ₃ S	367	6.5	M ⁺ - Ph-O ₃ S -SO ₂
311	19.3	C ₁₂ H ₈ ⁷⁹ BrO ₃ S			
173	70.0	⁸¹ Br-C ₆ H ₄ O ⁺	276	6.2	(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ ⁺
171	70.2	⁷⁹ Br-C ₆ H ₄ O ⁺			
168	19.3	C ₁₂ H ₈ O ⁺	183	13.9	M4 C ₁₂ H ₈ P ⁺
145	14.7	⁸¹ BrO ₂ S	94	12.3	Ph-OH ⁺
143	13.9	⁷⁹ BrO ₂ S			
76	54.3	C ₆ H ₄ ⁺	91	100.0	C ₇ H ₇ ⁺

Tab. 17 (Fortsetzung): Massenspektrometrische Daten von 27 bis 30, 39, 40 und 42

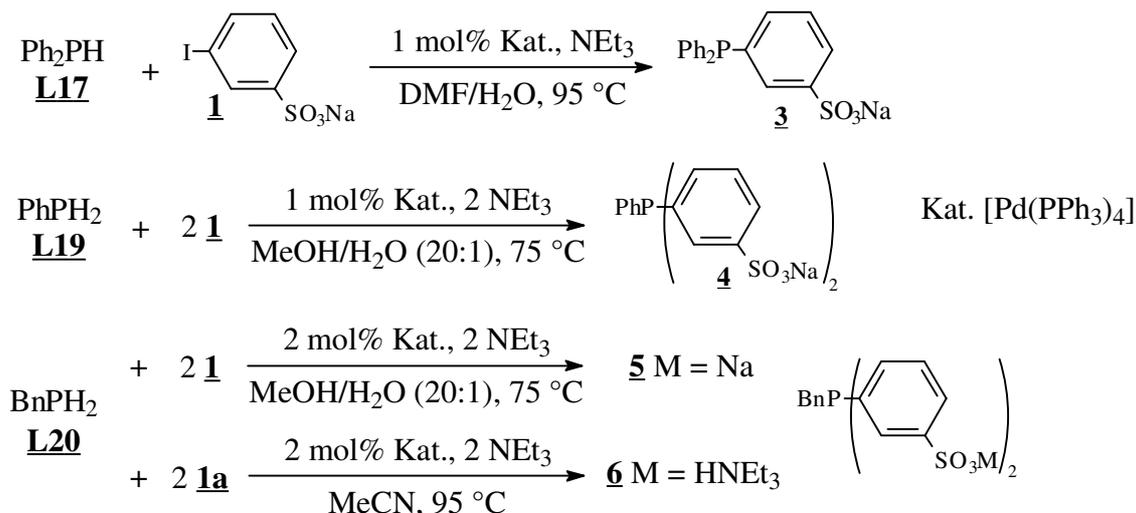
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>27</u> C ₃₀ H ₂₃ O ₆ PS ₂ (574.60)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>28</u> C ₂₄ H ₁₉ O ₃ PS (418.44)
574	100.0	M ⁺	419	24.3	M+ H ⁺
573	73.5	M ⁺ - H	418	100.0	M ⁺
417	15.0	M ⁺ -Ph-O ₃ S			
353	53.1	M ⁺ - Ph-O ₃ S -SO ₂	354	14.4	M ⁺ - SO ₂
261	12.9	(C ₆ H ₄) ₂ PC ₆ H ₅ ⁺	261	30.4	(C ₆ H ₄) ₂ PC ₆ H ₅ ⁺
260	40.1	<u>M2</u> (C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄ ⁺	260	3.6	<u>M2</u> (C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄ ⁺
184	74.5	C ₁₂ H ₉ P ⁺	185	15.8	C ₁₂ H ₁₀ P ⁺
183	77.4	<u>M4</u> C ₁₂ H ₈ P ⁺	183	24.2	<u>M4</u> C ₁₂ H ₈ P ⁺
152	16.5	<u>M9</u> C ₁₂ H ₈ ⁺	94	63.5	Ph-OH ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>28a</u> C ₂₄ H ₁₈ ClO ₃ PS (452.89)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>29</u> C ₁₈ H ₁₅ O ₃ PS (342.34)
454	61.7	<u>M1</u> M ⁺ (³⁷ Cl)	342	64.6	M ⁺
452	98.5	M ⁺ (³⁵ Cl)	341	93.3	M ⁺ -H
390	18.1	M ⁺ (³⁷ Cl)-SO ₂	278	18.6	M ⁺ -SO ₂
388	48.5	M ⁺ (³⁵ Cl)-SO ₂	248	22.9	M ⁺ -Ph-OH
261	42.2	(C ₆ H ₄) ₂ PC ₆ H ₅ ⁺	185	100.0	C ₁₂ H ₁₀ P ⁺
260	100.0	<u>M2</u> (C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄ ⁺	183	91.7	<u>M4</u> C ₁₂ H ₈ P ⁺
183	95.7	<u>M4</u> C ₁₂ H ₈ P ⁺	170	18.2	C ₁₂ H ₁₀ O ⁺
152	22.3	<u>M9</u> C ₁₂ H ₈ ⁺	152	19.7	<u>M9</u> C ₁₂ H ₈ ⁺
130	4.0	³⁷ Cl-C ₆ H ₄ -OH ⁺	109	30.2	C ₆ H ₆ P ⁺
128	12.0	³⁵ Cl-C ₆ H ₄ -OH ⁺	108	15.6	C ₆ H ₅ P ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>30</u> C ₃₉ H ₃₄ O ₆ P ₂ S ₂ (724.8)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>39</u> C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ O ₄ S ₂ (379.3)
450	7.5	C ₂₄ H ₂₀ O ₃ P ₂ S M ⁺ -Ph-O ₃ S- C ₆ H ₄ ⁺ -H ₂ C=C(H)-CH ₂ ⁺	382	18.3	M ⁺ (³⁷ Cl ₂)
			380	72.6	M ⁺ (³⁷ Cl ³⁵ Cl)
357	3.1	PhP(H)-P(Ph)C ₆ H ₄ SO ₂ ⁺	378	100.0	M ⁺ (³⁵ Cl ₂)
			343	73.4	M ⁺ -Cl
293	5.9	PhP(H)-P(Ph)C ₆ H ₄ ⁺	279	82.2	M ⁺ -SO ₂ Cl
94	100.0	Ph-OH+	178	82.2	<u>M7</u> C ₁₄ H ₁₀ ⁺
			165	94.2	<u>M8</u> C ₁₃ H ₉ ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>40</u> C ₂₆ H ₂₂ O ₆ S ₂ (494.6)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention <u>42</u> C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ O ₆ S ₂ (543.5)
494	77.9	M ⁺	546	13.8	M ⁺ (³⁷ Cl ₂)
401	74.2	M ⁺ -O-Ph	564	52.0	M ⁺ (³⁷ Cl ³⁵ Cl)
273	84.4	M ⁺ -O-Ph - 2 × SO ₂	562	60.2	M ⁺ (³⁵ Cl ₂)
178	100.0	<u>M7</u> C ₁₄ H ₁₀ ⁺	178	100.0	<u>M7</u> C ₁₄ H ₁₀ ⁺
165	80.7	<u>M8</u> C ₁₃ H ₉ ⁺	165	63.5	<u>M8</u> C ₁₃ H ₉ ⁺

Tab. 17 (Fortsetzung): Massenspektrometrische Daten von **44** bis **46** und **48**, **49**

<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 44 C ₂₆ H ₄₀ O ₆ P ₂ (510.6)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 44a C ₁₄ H ₁₆ O ₆ P ₂ (342.2)
510	86.0	M ⁺	612	3.5	M6 (2 × M – 4 × H ₂ O) ⁺
468	18.7	M ⁺ -CH ₂ =C(H)CH ₃	306	2.5	(2 × M – 4 × H ₂ O) ²⁺
426	17.3	M ⁺ -2 × CH ₂ =C(H)CH ₃	324	9.3	M5 M ⁺ -H ₂ O
384	22.4	M ⁺ -3 × CH ₂ =C(H)CH ₃	246	18.7	M11 C ₁₃ H ₁₁ O ₃ P ⁺
342	44.1	M ⁺ -4 × CH ₂ =C(H)CH ₃	178	10.6	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺
178	100.0	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 44b C ₁₄ H ₁₂ Cl ₄ O ₂ P ₂ (416.0)
165	100.0	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺	420	1.0	M ⁺ (³⁷ Cl ₄)
			418	3.1	M ⁺ (³⁷ Cl ₃ ³⁵ Cl)
152	10.6	M9 C ₁₂ H ₈ ⁺	416	4.2	M ⁺ (³⁷ Cl ₂ ³⁵ Cl ₂)
			414	3.7	M ⁺ (³⁷ Cl ³⁵ Cl ₃)
			296	3.5	M ⁺ -HP(O)Cl ₂
			178	100.0	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺
97	69.7	M10 [H ₃ C-P(OH) ₃] ⁺	165	31.6	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺
81	55.2	M12 HP ⁺ (O)(OH) ₂	152	9.5	M9 C ₁₂ H ₈ ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 45 C ₃₂ H ₃₆ O ₄ P ₂ (546.6)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 45a C ₃₀ H ₃₂ O ₄ P ₂ (518.5)
546	48.1	M ⁺	518	50.6	M ⁺
444	11.8	M5a M ⁺ -2 × C ₃ H ₆ -H ₂ O	335	92.3	M ⁺ -H ₂ C=P(O)(Ph)(OEt)
322	19.2	364-CH ₂ =C(H)CH ₃	307	43.3	335-H ₂ C=CH ₂
178	100.0	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺	178	72.2	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺
165	55.1	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺	165	100.0	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺
141	58.9	PhP(O)(OH) ⁺	141	59.5	PhP(O)(OH) ⁺
<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 48 C ₂₈ H ₂₈ P ₂ (426.5)	<i>m/z</i>	rel. Int. [%]	Molekülion / Fragmention 49 C ₃₈ H ₃₂ P ₂ (550.6)
425	40.0	(M ⁺ -H)	550	17.5	M ⁺
410	100.0	(M ⁺ -CH ₄)	365	100.0	M ⁺ -PPh ₂
303	58.9	(M ⁺ -PhPMe)	351	14.0	M ⁺ -H ₂ C-PPh ₂
289	38.9	(M ⁺ -H ₂ C-P(Ph)(Me))	199	29.8	H ₂ C=PPh ₂
178	27.4	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺	178	88.0	M7 C ₁₄ H ₁₀ ⁺
165	35.8	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺	165	26.6	M8 C ₁₃ H ₉ ⁺
137	22.9	H ₂ C=P ⁺ (Ph)(Me)	106	31.1	PhP ⁺

6 Zusammenfassung

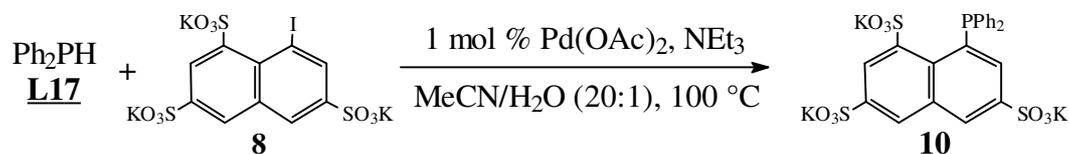
Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurden Arylphosphane mit Phenylsubstituenten, die in *meta*-Position zum P-Atom eine SO₃M-Gruppe tragen, unter Verwendung der Pd(0)-katalysierten P-C-Kupplungsreaktion aufgebaut. Die Reaktionen nach Gleichung 79 verlaufen langsam und sind von der Zersetzung des aktiven Pd-Katalysators unter Bildung von elementarem Palladium bzw. Pd-Phosphiden begleitet.



Gleichung 79

Die vergleichende Umsetzung von **1**, dem Triethylammoniumsalz **1a** und Natrium-4-iodbenzolsulfonat **L11** mit BnPH₂ **L20** bei der Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktion bestätigt den vermuteten Katalysezyklus. Die oxidative Addition des Halogenaromaten an eine Pd(0)-Spezies als erster geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt wird durch eine zum Iodatom *para*-(*meta*-)ständige Sulfonatgruppe beschleunigt (verlangsamt).

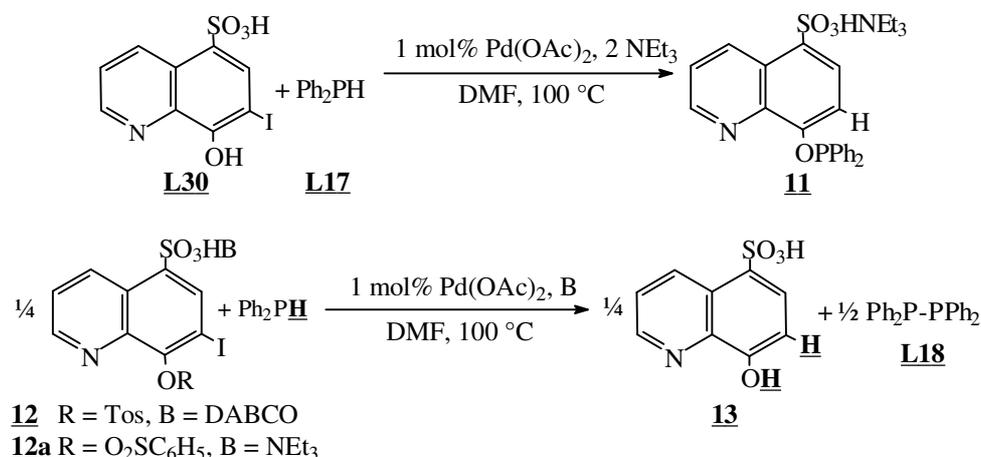
Zur Synthese von wasserlöslichen Diphenyl-naphthylphosphanen durch die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion wurden zwei dreifach sulfonierte Iodnaphthaline **8** und **9** dargestellt. Durch eingehende Analyse von ¹³C- und ¹H-NMR Spektren der Ausgangsverbindungen wurde ein ΔδC(pH)-Inkrementensystem für hochsubstituierte Aminonaphthaline erarbeitet. Ausgehend von der Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen der Muttersubstanzen konnten die chemischen Verschiebungen δC für die Iodnaphthaline **8** und **9** gut abgeschätzt werden.



Gleichung 80

Die Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktionen von **2**, **8** und **9** mit Ph₂PH zeigen, daß höher sulfonierte Iodaromaten sich nur in begrenztem Umfang als Ausgangsmaterialien für die Synthese wasserlöslicher Phosphane einsetzen lassen. Der Einsatz höher sulfonierter Iodaromaten bei diesen Reaktionen wird durch die Verfügbarkeit geeigneter Lösungsmittel beschränkt, in denen sich diese Substrate in ausreichendem Umfang lösen.

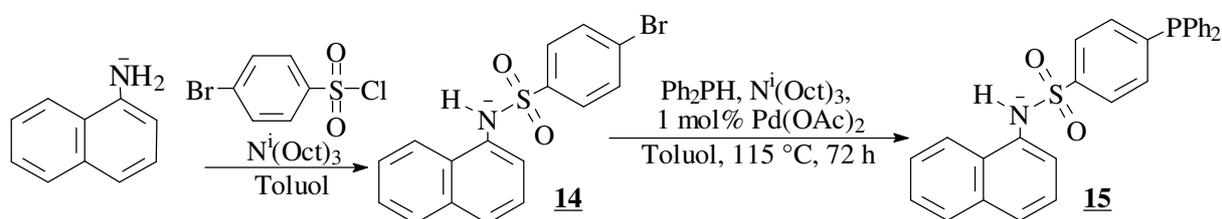
Um zu heterocyclischen sulfonierten P,N-Liganden zu gelangen, wurden **L30** und die davon abgeleiteten 8-Arylsulfonsäure-(7-iodchinolin-5-sulfonat)-ester **12** und **12a** mit Diphenylphosphan nach Gleichung 81 umgesetzt.



Gleichung 81

Bei diesen Reaktionen kommt es zur Enthlogenierung der eingesetzten Substrate **L30**, **12** bzw. **12a** unter Bildung des Phosphinit **11** bzw. von Diphosphan **L18** und der 8-Hydroxychinolinsulfonsäure **13**. Die Struktur von **13** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt.

Der neuartige amphotere P,N-Ligand **15** wurde durch Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion des 4-Brombenzolsulfonsäureamids **14** in hoher Gesamtausbeute erhalten.



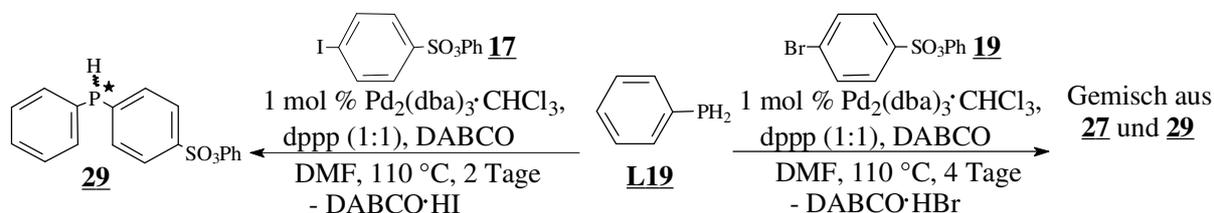
Gleichung 82

Der lipophile Ligand **15** kann sowohl mit wäßriger Ammoniaklösung als auch mit verdünnter Salzsäure aus einer organischen in die wäßrige Phase extrahiert werden und ist somit in der pH-Wert gesteuerten Zweiphasenkatalyse einsetzbar. Dabei werden Katalysatorkomplexe von

Mit dem 4-Chlorphenylester **28a** wurde eine im Vergleich zum Phenylester **28** deutlich höhere Ausbeute erzielt. Der Aufbau von **28a** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden.

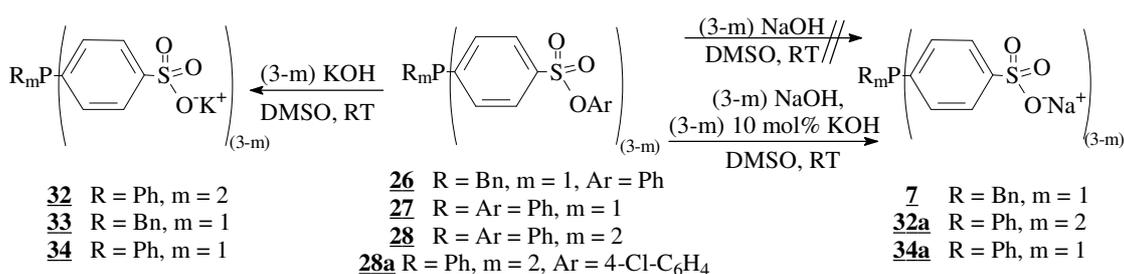
Bei den Pd(0)-assistierten P-C-Kupplungsreaktionen erwiesen sich die Iodaromaten deutlich reaktiver als die entsprechenden Bromverbindungen, wie es das Beispiel der Umsetzung von **17** bzw. **19** mit PhPH₂ (s. Gleichung 85) deutlich macht.

Ausgehend von der Iodverbindung **17** lässt sich die Arylierung des eingesetzten primären Phosphans selektiv zum sekundären Phosphan **29** nach Gleichung 85 durchführen, während die Umsetzung des Bromaromaten **19** aufgrund der längeren Reaktionsdauer zu einem Gemisch von sekundärem (**29**) und tertiärem Phosphan (**27**) führt.



Gleichung 85

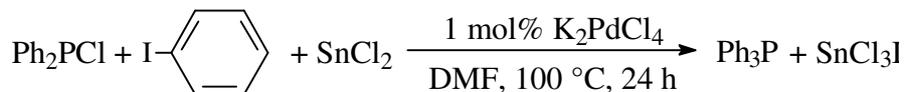
Als Schlüsselschritt zur Darstellung wasserlöslicher sulfonierter Arylphosphane wurden die erhaltenen lipophilen Esterderivate **26** bis **28** und **28a** baseninduziert hydrolysiert. Die in Gleichung 86 gezeigte Darstellung von Kaliumsalzen verläuft im „superbasischen Medium“ KOH/DMSO unter Abspaltung des freien Phenolderivates bereits bei milden Bedingungen.



Gleichung 86

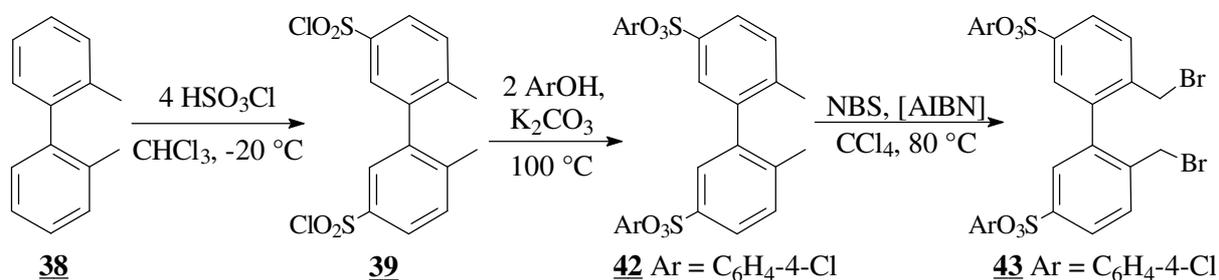
Die Umsetzung mit NaOH/DMSO führt hingegen wegen der zu geringen Nucleophilie des Hydroxidions in diesem Medium nicht zur Esterspaltung. Durch Zugabe von katalytischen Mengen KOH (10 mol% pro Estergruppierung) konnte die Esterspaltung mit ausreichender Reaktionsrate durchgeführt werden. Durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 40 °C kann die Raum-Zeit-Ausbeute weiter gesteigert werden. Nach Ansäuern mit Essigsäure wird das Phenol zusammen mit dem DMSO abdestilliert und das überschüssige Kaliumacetat durch Extraktion mit Ethanol vom Produkt abgetrennt.

Die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion zwischen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ und Iodbenzol lieferte, unter Verwendung von SnCl_2 als Reduktionsmittel, Ph_3P .



Gleichung 87

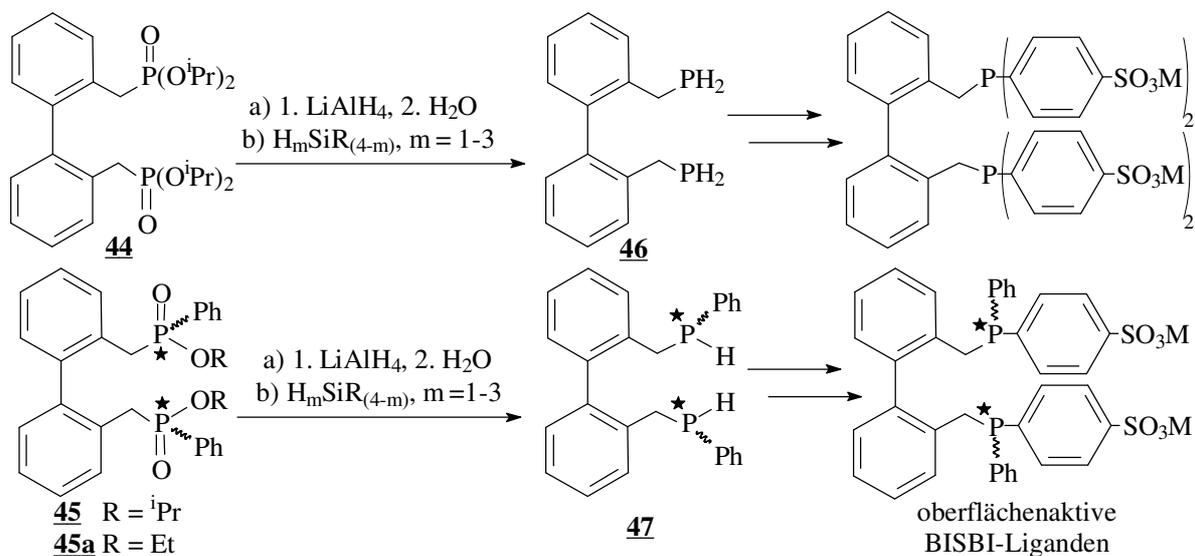
Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die erarbeitete Methode zur Synthese lipophiler, sulfonierter Arylphosphane zur Darstellung wasserlöslicher BISBI-Liganden eingesetzt. Für den Aufbau oberflächenaktiver sulfonierter Derivate des BISBI-Liganden wurden zunächst Verfahren zur Synthese des Disulfonsäureesters **43** nach Gleichung 88 erarbeitet.



Gleichung 88

Die Bildung von Isomergemischen bei der Chlorsulfonierung von **38** und Dibrommethylderivaten bei der Seitenkettenhalogenierung von **42** vereitelten die Reindarstellung von **43**.

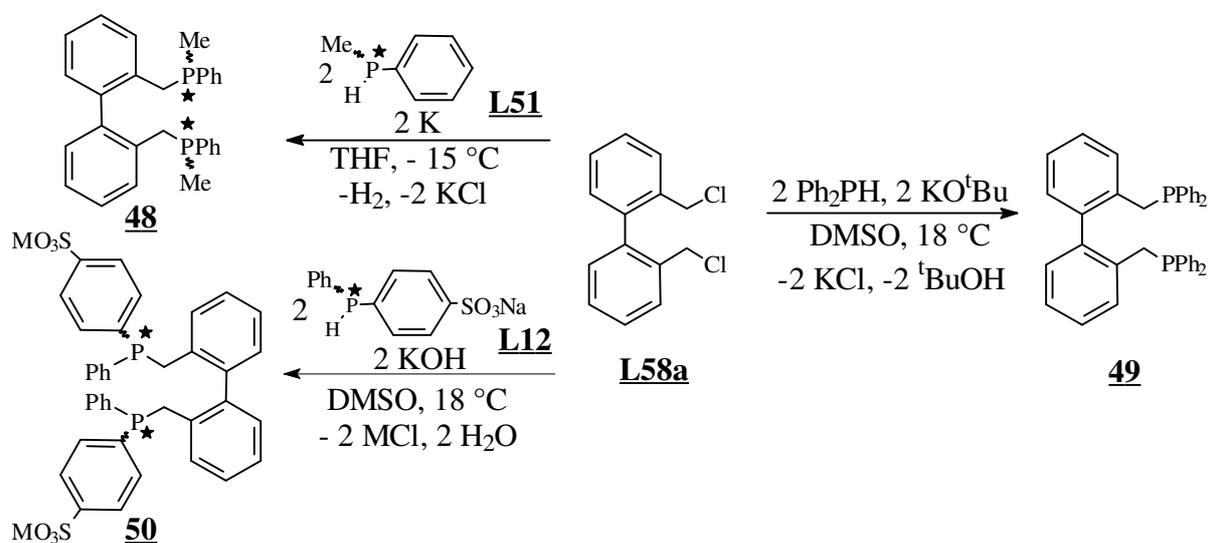
Weiterhin wurden Verfahren zur Synthese des diprimären Phosphans **46** und des disekundären Phosphans **47** mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat entwickelt, die als Ausgangsverbindungen Anwendung finden sollten.



Gleichung 89

Diese PH-funktionalisierten Phosphane **46** und **47** wurden ausgehend vom Phosphonat **44** bzw. den Phosphinaten **45** und **45a** dargestellt (Gleichung 89), die durch Michaelis-Arbusov Reaktion in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Die durchgeführten Reduktionen von **44** bis **45a** mit LiAlH_4 liefern jedoch nur Produktgemische, die durch fraktionierende Vakuumdestillation nicht zu trennen sind. Die alternative Reduktion des Phosphonats **44** bzw. der Phosphinate **45/45a** mit Silanen verlaufen ohne die Spaltung der benzylichen P-C-Bindung, wobei die anschließende Abtrennung des gebildeten Phosphans aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation von thermischen Zersetzungsprozessen begleitet ist. Wegen ihrer zu geringen thermischen Stabilität konnten die PH-funktionellen Phosphane **46** und **47** als Ausgangsverbindungen für die Pd(0)-katalysierte P-C-Kupplungsreaktion nicht eingesetzt werden.

Als alternative Synthese sulfonierter BISBI-Derivate bot sich die Umsetzung von **L58** bzw. **L58a** mit sekundären Phosphanen mit sulfonierten aromatischen Resten im „superbasischen Medium“ an. Wurden die nucleophilen Phosphinierungsreaktionen mit Ph_2PH und $\text{Me}(\text{Ph})\text{PH}$ und **L58** durchgeführt, entstanden Produktgemische mit variierenden Anteilen an Phosphoniumsalzen **48a** bzw. **49a**.



Gleichung 90

Mit der Chlorverbindung **L58a** verlief die Umsetzung dagegen glatt und führte in guten Ausbeuten zu **48** bzw. **49**. Durch Alkylierung des sulfonierten sekundären Phosphans **L12** mit **L58a** bildete sich auch der oberflächenaktive, P-chirale, wasserlösliche BISBI-Ligand **50**. Die vollständige Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Alkalimetallchlorids MCl gelang jedoch nicht.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden, sofern erforderlich, in einer trockenen Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff und mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt bzw. unter Stickstoffatmosphäre gelagert^{145a, b, c}. Die Ausgangsverbindungen wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Riedel de Haen und Lancaster bezogen oder waren Geschenke der Bayer AG. Die Chemikalien wurden gegebenenfalls spektroskopisch untersucht und, falls erforderlich, gereinigt.

7.1.1 Charakterisierung der Verbindungen

- NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der zur Reaktionskontrolle erforderlichen ³¹P-NMR Spektren erfolgte am Jeol FX 90 Q (36.23 MHz). ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR Spektren von isolierten Substanzen wurden am Bruker AMX 400 (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.63 MHz, ³¹P: 161.89 MHz) aufgenommen. Zur Strukturaufklärung wurden ¹³C-DEPT und CH-COSY Spektren verwendet. Die Aufnahme des ¹³C-INADEQUATE Spektrums wurde an einem Bruker AC 250 (¹³C: 62.9 MHz) durchgeführt. Als Referenzsubstanz für die ³¹P-NMR Spektren fand 85 %ige H₃PO₄ (extern) Verwendung. Die ¹H-, ¹³C-NMR Spektren wurden durch die Signale der verwendeten Lösungsmittel referenziert. Die NMR-spektroskopischen Daten sind den Präparationsvorschriften der Verbindungen nachgeordnet. Die angegebene Numerierung der Atompositionen findet sich im Kapitel 8 Liste der dargestellten Verbindungen ab S. 138.

- Massenspektrometrie

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 311 A mit 70 eV bei variabler Temperatur durch Frau J. Köster, Organische Chemie der BUGH Wuppertal.

- Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer 240 B von Herrn Dipl.-Ing. R. Radon, Analytische Chemie der BUGH Wuppertal bzw. durch das mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen durchgeführt.

- Röntgenstrukturanalyse

Die Messung der Reflexintensitäten wurde mit Mo-K α -Strahlung an einem Siemens P4 Diffraktometer von Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer, Anorganische Chemie der BUGH Wuppertal durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde das Programm SHELXTL eingesetzt.

7.2 Darstellung der Ausgangssubstanzen

Folgende Verbindungen wurden kommerziell bezogen: AIBN, Ammoniak, Bariumchlorid, Dinatrium-benzol-1,3-disulfonat, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzylchlorid, 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl, Brom, 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid, NBS, 2-Bromtoluol, BuLi-Lösung (1.6 molar), 4-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid, Calciumchlorid, Chlordiphenylphosphan, 4-Chlorphenol, Chlorsulfonsäure, Chlortrimethylsilan, DABCO, Dowex[®]-X400, 1,3-Dibrompropan, Dichlordiphenylsilan, 2,4-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, Dichlorphenylphosphan, N,N-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylphenol, 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan, Eisen, Essigsäure, Harnstoff, 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure, Iodbenzol, Isoamylnitrit, Kalium, Kaliumacetat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumiodid, Kaliumnitrit, Kalium-*tertiär*-butylat, Kaliumtetrachloropalladat, Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumchlorid, Magnesium, Magnesiumsulfat, Metanilsäure, Methyljodid, 1-Naphthylamin, Natrium, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Natriumiodid, Natriumnitrit, Natriumsulfat, Natriumsulfit, Nickelbromid, 3-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, Palladium(II)acetat, Perchlorsäure, Phenol, Phosphor (weiß), Phosphorylchlorid, Pyridin, 2-Salicylaldehyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Silbernitrat, Tetrachlormethan, Thionylchlorid, 4-Toluolsulfonsäurechlorid, Tributylamin, Triethylamin, Triethylphosphit, Triglyme, Triphenylphosphan, Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroform-Addukt⁸¹, Tris(*iso*-octyl)amin (techn.), Tris(*iso*-propyl)-phosphit, Zinn(II)chlorid, Zink.

Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0)²⁶, Natrium-4-iodbenzolsulfonat **L11**²⁰ und Natrium-4-sulfonatophenyl-phenylphosphan **L12**²¹ wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. P. Machnitzki zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung von Triphenylsilan **L60a**^{125a} und Phenylsilan **L60b**^{125b} danke ich dem Arbeitskreis Prof. Dr. R. Eujen.

7.2.1 Synthese der literaturbekannten Edukte L17, L19, L20, L36b, L36c, L37a, L39a, L39b, L40a, L40b, L51, L53, L57, L58a, L59a, L59b und L63

Diphenylphosphan L17

Chlordiphenylphosphan wurde in Diethylether mit Lithiumaluminiumhydrid zu Diphenylphosphan reduziert.

Ausbeute: 65 % d. Th. (Lit.: 80 % ³¹)

Sdp.: 120 °C / 0.1 mbar

Phenylphosphan L19

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

Ausbeute: 80 % d. Th. (Lit.: k. A. ³¹)

Sdp.: 72 °C / 45 mbar

Benzylphosphan L20

72.0 g (0.32 mol) Benzylphosphonsäurediethylester L57 wurden in Diethylether mit 12.0 g (0.32 mol) LiAlH₄ reduziert.

Ausbeute: 13.2 g, 34 % d. Th. (Lit.: 48 % ³³)

Sdp.: 35 °C / 0.1 mbar

Darstellung der Phenylester L36b und L39a

Das Sulfonsäurechlorid (Einzelheiten s. u.), Phenol und K₂CO₃ wurden auf 90 °C erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde in 40 ml Wasser/CHCl₃ (1:1) gelöst und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde nach Extraktion mit verdünnter Salzsäure über MgSO₄ getrocknet. Das CHCl₃ und überschüssiges Phenol wurden (50 °C, <0.01mbar) abgezogen. Die Ester wurden durch Umkristallisation aus EtOH/H₂O erhalten.

Ansatz: 4-Toluolsulfonsäure
phenylester L36b

5.0 g (26 mmol) 4-Toluolsulfon-
säurechlorid,

3.5 g (37 mmol) Phenol,

4.6 g (33 mmol) Kaliumcarbonat

Ausbeute: 5.2 g, 79 % d. Th. (Lit.: 96 % ¹⁰³)
⁷²)

3-Nitrobenzolsulfonsäure-
phenylester L39a

50.0 g (225.6 mmol) 3-Nitrobenzolsulfon-
säurechlorid,

21.3 g (226 mmol) Phenol,

15.6 g (113 mmol) Kaliumcarbonat

Ausbeute: 57.4 g, 88 % d. Th. (Lit.: k. A.)

Kalium-4-toluolsulfonat L36c

2.5 g (10 mmol) L36b und 0.7 g (10 mmol) KOH (88 %ig) wurden in 50 ml DMSO gelöst und 3 Tage bei RT gerührt. Das Produkt wurde aus H₂O umkristallisiert.

Ausbeute: 1.85 g, 91 % d. Th. (Lit.: k. A. ¹⁰⁴)

4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid L37a

Zu 114 g (0.98 mol) Chlorsulfonsäure wurde unter Eiskühlung innerhalb 3 h eine Lösung von 100 g (0.49 mol) Iodbenzol in 130 ml CHCl₃ zugetropft. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung auf 500 g Eiswasser gegossen. Die Suspension wurde mit 500 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ wurden alle flüchtigen Bestandteile (<0.01 mbar, 50 °C) abgezogen. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation erhalten.

Ausbeute: 106.9 g, 72 % d. Th. (Lit.: 64 % ⁶⁶)

Sdp.: 200 °C / 1·10⁻³ Torr

3-Aminobenzolsulfonsäurephenylester L39b

Zu einer Suspension von 22 g (0.4 mol) Zinkpulver und 50 g (173 mmol) 3-Nitrobenzolsulfonsäurephenylester L39a in 100 ml Ethanol wurden 27 g (63 ml, 0.75 mol) 37 %ige Salzsäure unter mäßigem Sieden des Lösungsmittels zugetropft. Anschließend wurde für 30 min. auf 70 °C erhitzt und nicht umgesetztes Zn heiß abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels (50 °C, <0.1 mbar) wurde der verbliebene Rückstand in 100 ml CHCl₃ aufgenommen, mit 50 ml NaHCO₃ Lösung und zweimal mit 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen (50 °C, <0.1 mbar). Das kristalline Produkt wurde durch Umkristallisation des Rückstandes aus EtOH/H₂O erhalten.

Ausbeute: 35.2 g, 79 % d. Th. (Lit.: 83 % ⁷³)

Benzol-1,3-disulfonsäurechlorid L40a

50 g (142 mmol, 80 %ig) L40 wurden in 165 g (100 ml, 1.1 mol) Phosphorylchlorid, 50 ml Acetonitril und 20 ml Sulfolan suspendiert und für 3 Tage bei 80 °C erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf RT in 500 ml Diethylether unter Eiskühlung eingegossen. Die etherische Phase wurde abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet und der Ether (RT, <0.1 mbar) abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend destilliert.

Ausbeute: 23.9 g, 61 % d. Th. (Lit.: 84 % ⁷⁶)

Sdp.: 145 °C / 1·10⁻³ Torr

1,3-Benzoldisulfonsäurephenylester L40b

10.0 g (37 mmol) 1,3-Benzoldisulfonsäurechlorid L40a, 12.0 g (128 mmol) Phenol und 10.4 g (75 mmol) K_2CO_3 wurden erhitzt. Das Produkt wurde aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 11.8 g, 90 % d. Th. (Lit.: 77 % ⁷²)

Methyl-phenylphosphan L51

Zu 17.5 g (762 mmol) Natrium in ca. 800 ml flüssigem NH_3 wurden 100.0 g (381 mmol) Ph_3P bei $-40\text{ }^\circ C$ zugegeben. Anschließend wurden 54.1 g (381 mmol) Methyljodid zugetropft, 30 min. nachgerührt und nacheinander 17.5 g (762 mmol) Natrium und 20.6 g (385 mmol) NH_4Cl zugegeben. Der Ammoniak wurde bei RT vertrieben und der Rückstand dreimal mit je 250 ml Ether extrahiert. Durch Vakuumdestillation konnte das Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 31.2 g, 66 % d. Th. (Lit.: 77 % ¹⁰²)

Sdp.: $60\text{ }^\circ C / 0.1\text{ mbar}$

Synthese von Bis(triphenylphosphan)-nickel(II)bromid L53

21.0 g (80 mmol) Triphenylphosphan wurden in 400 ml siedendem 2,2-Dimethylethanol gelöst und portionsweise 10.9 g (80 mmol) Nickel(II)bromid-trihydrat zugegeben. Nach Abkühlung auf RT fiel das Produkt in Form von tiefgrün gefärbten Kristallen an.

Ausbeute: 33.3 g, 56 % d. Th. (Lit.: 72 % ¹¹⁵)

Benzylphosphonsäurediethylester L57

40.0 g (0.32 mol) Benzylchlorid wurden mit 96.9 g (0.58 mol) Triethylphosphit auf $150\text{ }^\circ C$ erhitzt. Nach 8 h wurde die entstandene Reaktionsmischung abgekühlt und überschüssiges Triethylphosphit im Vakuum ($50\text{ }^\circ C$, $<0.1\text{ mbar}$) entfernt.

Ausbeute: 72 g, 99 % d. Th. (Lit.: 74 % ¹¹⁹)

2,2'-Bis(chlormethyl)-biphenyl L58a

11.5 g (34 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl und 5.8 g (137 mmol) LiCl wurden für drei Tage in 50 ml DMF bei RT gerührt. Nach Abziehen des DMF ($70\text{ }^\circ C$, $<0.01\text{ mbar}$) wurde der Rückstand mit 60 ml Toluol verrührt und die Lithiumsalze abfiltriert. Das Filtrat wurde von Toluol ($70\text{ }^\circ C$, $<0.01\text{ mbar}$) befreit. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 8.4 g, 98 % d. Th. (Lit.: 80 % ¹¹⁷)

Sdp.: $120\text{ }^\circ C / 1 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Phenylphosphonigsäuredialkylestern

Unter Eiskühlung wurden innerhalb 2.5 h 100 g (559 mmol) Dichlorphenylphosphan zu einer Mischung von 150 ml Pentan, Alkohol und Base (s. u.) zugetropft und 30 min. bei RT nachgerührt. Das Hydrochlorid wurde abgetrennt, mit 200 ml Petrolether gewaschen und mit dem Filtrat vereinigt. Die Produkte wurden als wasserklare Flüssigkeit nach fraktionierender Vakuumdestillation der organischen Phase erhalten.

Ansatz **L59a**

72.0 g (1.2 mol) *Iso*-propanol
145.4 g (1.2 mol) N,N-Dimethylanilin

Ausbeute: **L59a**

92.2 g, 73 % d. Th. (Lit.: k. A. ¹²¹)
Sdp.: 65 - 70 °C / 0.01 mbar

L59b

55.5 g (1.2 mol) Ethanol
136.0 g (1,2 mol) N,N-Dimethylanilin

Ausbeute: **L59b**

71.5 g, 65 % d. Th. (Lit.: 96 % ¹²²)
Sdp.: 85 - 90 °C / 0.1 mbar

Diphenylsilan **L60**

Zu einer Suspension von 13.7 g (360 mmol) LiAlH₄ in 400 ml Diethylether wurden innerhalb von 45 min. 75.9 g (300 mmol) Dichlordiphenylsilan unter mäßigem Sieden des Lösungsmittels zugetropft. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 55 °C für 2 h wurden die anorganischen Salze abfiltriert und anschließend der Diethylether (RT, <0.01 mbar) abgezogen. Der Rückstand wurde schließlich fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 48.1 g, 87 % d. Th. (Lit.: 84 % ¹²⁴)
Sdp.: 81 °C / 1·10⁻³ Torr

Tris(trimethylsilyl)phosphan **L63**

In 800 ml DME wurden 35.0 g (1.13 mol) weißer Phosphor aufgeschmolzen und 101.4 g (57.0 g, 1.46 mol Kalium; 44.4 g, 1.93 mol Natrium) Natrium-Kalium-Legierung innerhalb 1 h zugegeben. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurden 368.0 g (3.39 mol) Chlortrimethylsilan innerhalb 3 h zugetropft und weitere 2 Tage bei 90 °C gerührt. Mit einer Umkehrfritte wurden die festen Bestandteile der entstandenen Reaktionsmischung abgetrennt und das farblose Produkt durch fraktionierende Vakuumdestillation erhalten.

Ausbeute: 155.8 g, 55 % d. Th. (Lit.: 60 % ¹²⁸)
Sdp.: 50 °C / 1·10⁻³ Torr

7.2.2 Umsetzung von Aryldiazoniumsalzen zu den Iodaromaten 1, 2, 8 und 9

Natrium-3-iodbenzolsulfonat 1

50.0 g (289 mmol) Metanilsäure in 2 l Wasser und 80 ml konz. Salzsäure gelöst wurden mit 800 g Eis versetzt, anschließend eine Lösung von 20.0 g (290 mmol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser innerhalb 15 min. zugetropft und 25 min. nachgerührt (Innentemperatur: 6 °C). 45.0 g (300 mmol) Natriumiodid, gelöst in 50 ml Wasser, wurden der entstandenen Reaktionsmischung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, dann eingengt auf ein Volumen von 1.5 l. Nach Zugabe von 40.0 g (1 mol) Natriumhydroxid und weiterem Einengen auf 500 ml wurde die tief rotbraune Lösung mit Aktivkohle geklärt. Durch weiteres Einengen und Zugabe von NaCl kristallisierte das gewünschte Produkt aus.

Ausbeute: 34.5 g, 37 % d. Th. (Lit.: k. A. ²³)

$C_6H_4IO_3SNa \cdot H_2O$: 324.07 g/mol	ber.: C 22.2 %	H 1.9 %
	gef.: C 22.2 %	H 1.9 %

Dinatrium-5-iodbenzol-1,3-disulfonat 2

30.0 g (119 mmol) 5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure wurden in 300 g Eiswasser suspendiert und innerhalb von 45 min. eine wäßrige Lösung von 8.3 g (120 mmol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser zugetropft, wobei die Innentemperatur nicht über 10 °C stieg. Nach Zugabe von 1.0 g (17 mmol) Harnstoff wurden 60 ml einer wäßrigen Lösung, die 18.0 g (120 mmol) Natriumiodid enthielt, hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei 55 °C über Nacht nachgerührt. Nach Abziehen von ca. 350 ml Wasser (70 °C, <100 mbar) fiel nach Abkühlen auf RT eine Salzmasse aus. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle geklärt und nochmals auf die Hälfte des Volumens eingengt. Das Produkt fiel dabei in Form eines schwachgelb gefärbten Feststoffes an.

Ausbeute: 30.0 g, 62 % d. Th. (Lit.: k. A. ²⁴)

Trikalium-1-iodnaphthalin-3,6,8-trisulfonat 8

100 g (230 mmol) 8-Aminonaphthalin-1,3,6-trisulfonsäure wurden mit 39 g (690 mmol) KOH in 3 l Wasser und 1 kg Eis gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 20 g (230 mmol) Kaliumnitrit in 100 ml Wasser wurden 20 ml (230 mmol) konz. Salzsäure langsam zugetropft, ohne daß die Temperatur der Reaktionsmischung 10 °C überstieg. Nach 30 min. wurden 38 g (230 mmol) Kaliumiodid zugegeben und 24 h bei 40 °C unter mäßiger Gasentwicklung nachgerührt. Anschließend wurde soviel Wasser (85 °C, 0.1 mbar) abgezogen bis sich ein Niederschlag bildete. Nach Abkühlen auf RT konnte ein rotgefärbter Feststoff erhalten werden, der

(50 °C) bis auf die Hälfte des Volumens eingengt. Durch tropfenweise Zugabe von Triethylamin wurde gegen Phenolphthalein bis zum Umschlagspunkt titriert. Nach Eindampfen bis zur Bildung eines Kristallbreies konnten nach Abkühlung auf RT farblose Kristalle des Produktes erhalten werden.

Ausbeute: 21.9 g, 88 % d. Th.

$C_{12}H_{20}INO_3S \cdot H_2O$: 403.27 g/mol	ber.: C 35.7 %	H 5.5 %	N 3.5 %
	gef.: C 35.4 %	H 5.9 %	N 3.2 %

Trisilber-1-iodnaphthalin-3,6,8-trisulfonat 8a

25.0 g (38 mmol) des mit Kaliumchlorid verunreinigten Rohproduktes von **8** wurden in 40 ml Wasser gelöst. Unter Zugabe von 19.2 g (113 mmol) Silbernitrat fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und abgedunkelt bei reduziertem Druck (<0.01 mbar, RT) getrocknet. Durch das 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektrum einer ammoniakalischen Lösung des getrockneten Produktes konnte das Vorliegen von reinem Silberchlorid in Form des Diaminkomplexes nachgewiesen werden. Durch Eindampfen des Filtrates wurde ein mit Kaliumnitrat verunreinigtes Rohprodukt von **8a** erhalten.

Rohausbeute: 29.4 g, 90 % d. Th. $C_{10}H_4Ag_3IO_9S_3 \cdot 3 H_2O$: 868.82 g/mol

1-Iodnaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure 8b

Zu einer Lösung von 75.0 g (113 mmol) des erhaltenen Rohproduktes von **8** in 100 ml Wasser wurden 40.0 g (279 mmol) 70%ige Perchlorsäure zugetropft. Das dabei gebildete schwerlösliche Kaliumperchlorat wurde abfiltriert und das Filtrat anschließend im Vakuum (<0.01 mbar, 50 °C) eingengt. Die salzsaure Lösung des Rohproduktes von **8b** zeigte durch Flammenfärbung die unvollständige Entfernung der Kaliumkationen deutlich an.

Rohausbeute: 59.2 g, 96 % d. Th. $C_{10}H_7IO_9S_3 \cdot 3 H_2O$: 868.82 g/mol

7.3 Synthese der Sulfonatoarylphosphane 3-7 und 10

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3 bis 7 und 10

Zu einer Suspension des sulfonierten Iodaromaten, Base und Phosphan in Lösungsmittel (Einzelheiten s. u.) wurde als Präkatalysator $[Pd(PPh_3)_4]$ zugegeben und anschließend erhitzt. Die bei den Umsetzungen gebildeten Phosphane in den Reaktionsmischungen konnten anhand ihrer $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Daten identifiziert werden.

Ansatz 3

8.7 g (27 mmol) **1**
 5.4 g (54 mmol) Triethylamin in 60 ml MeCN
 5.0 g (27 mmol) Diphenylphosphan
 0.32 g (0.26 mmol) [Pd(PPh₃)₄]
 Nach 14 Tagen bei 75 °C unvollständige
 Umsetzung

4

8.7 g (27 mmol) **1**
 5.4 g (54 mmol) Triethylamin in 60 ml MeOH
 1.5 g (14 mmol) Phenylphosphan
 0.16 g (0.14 mmol) [Pd(PPh₃)₄]
 Nach 14 Tagen bei 65 °C unvollständige
 Umsetzung

7

6.8 g (21 mmol) **L11**
 2.1 g (21 mmol) Triethylamin in 20 ml MeOH
 1.3 g (11 mmol) Benzylphosphan
 0.49 g (0.42 mmol) [Pd(PPh₃)₄]
 Nach 6 Tagen bei 75 °C vollständige
 Umsetzung

3a

10.0 g (24 mmol) **2**
 10.5 g (30 mmol) N(ⁱOct)₃ in 40 ml DMAc
 4.4 g (24 mmol) Diphenylphosphan
 0.05 g (0.24 mmol) Pd(OAc)₂
 Nach 4 Tagen bei 120 °C kein Umsatz,
 geringe Menge an Ph₂P-PPh₂

5

6.8 g (21 mmol) **1**
 2.1 g (21 mmol) NEt₃ in 20 ml MeOH
 1.3 g (11 mmol) Benzylphosphan
 0.49 g (0.42 mmol) [Pd(PPh₃)₄]
 Nach 6 Tagen bei 75 °C vollständige
 Umsetzung

10

11.0 g (18 mmol) **8**
 2.0 g (20 mmol) NEt₃ in 60 ml MeCN
 3.3 g (18 mmol) Diphenylphosphan
 0.04 g (0.18 mmol) Pd(OAc)₂
 Nach 4 Tagen bei 100 °C unvollständige
 Umsetzung

Triethylammonium-3-benzylphosphino-bis(benzolsulfonat) 6

Eine Mischung von 8.0 g (21 mmol) **1a**, 1.3 g (11 mmol) Benzylphosphan, 2.1 g (21 mmol) Triethylamin und 0.49 g (0.42 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in 20 ml Acetonitril wurde 6 Tage auf 95 °C erhitzt. Durch die Zugabe von 3.35 g (84 mmol) NaOH wurde das gebildete Produkt **6** in **5** umgewandelt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (50 °C, <0.01 mbar) wurde der verbliebene Rückstand mit 10 ml Aceton über Nacht gerührt. Nach Absetzen der unlöslichen Anteile wurde die überstehende tiefrot gefärbte organische Phase abdekantiert. Dieser Vorgang wurde mit weiteren 10 ml Aceton wiederholt. Das Rohprodukt wurde durch Umfällen des Rückstands aus wenig Wasser mit Diethylether/Toluol gereinigt.

Ausbeute: 1.2 g, 24 % d. Th.

5: C₁₉H₁₅Na₂O₆PS₂: 480.39 g/mol ber.: C 47.5 % H 3.2 %
 gef.: C 46.8 % H 2.9 %

¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ 163.1 [*ipso*-C-7], 145.1 [J_{PC}= 6.4 Hz, *ipso*-C-3], 140.2 [J_{PC}= 14.4 Hz, *ipso*-C-1], 138.6 [J_{PC}= 6.8 Hz, C-5], 138.0 [J_{PC}= 17.7 Hz, C-6], 131.7 [J_{PC}= 6.8 Hz, C-2], 131.6 [C-8], 131.6 [C-4], 130.9 [C-10], 128.6 [C-9], 36.3 [J_{PC}= 12.2 Hz, C-11] ppm.

¹H-NMR (D₂O): δ 7.87 [dd, 1H, H-6], 7.81 [dd, 1H, H-2], 7.55 [tt, 1H, H-5], 7.51 – 7.47 [m, 2H, H-8], 7.29 [t, 1H, H-10], 7.25 – 7.16 [m, 2H, H-9], 7.08 [dd, 1H, H-4], 3.46 [s, 2H, breit, H-11] ppm.

7.4 Darstellung neuartiger P,N-Liganden

7.4.1 Synthese von Derivaten der 5-Chinolinsulfonsäure **11**, **12**, **12a** und **13**

Synthese von **11**

Zu einer Lösung von 12.3 g (27 mmol) 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure, 5.4 g (54 mmol) Triethylamin und 0.06 g (0.27 mmol) Pd(OAc)₂ in 40 ml DMF wurden 5.0 g Diphenylphosphan zugegeben. Nach 5 h Erhitzen der Reaktionsmischung auf 100 °C war die Umsetzung vollständig. Das erhaltene Produkt **11** wurde anhand der ³¹P{¹H}-NMR Resonanz bei δP=+113 ppm identifiziert. Die Zuordnung wurde durch das nach Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung zu beobachtende Hydrolyseprodukt Ph₂P(O)H (δP= +33 ppm) gestützt.

Allg. Arbeitsvorschrift zur Synthese von 8-Arylsulfonsäure-chinolin-estern **12** und **12a**

Zu einer Suspension von 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure in CHCl₃ wurde die doppelte molare Menge an Amin (Einzelheiten s. u.) zugegeben, wobei sich die entstandene Reaktionsmischung tief rot färbte. Unter Kühlung wurde ein Äquivalent des Sulfonsäurechlorides portionsweise zugegeben. Nach 30 min. Rühren unter Wasserkühlung wurde das Reaktionsgemisch weitere 3 h bei RT weitergerührt. Das Aminhydrochlorid fiel aus der Reaktionsmischung aus. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (RT, <0.01 mbar) wurde der verbliebene Rückstand mit 50 ml H₂O suspendiert und 15 min. bis zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde nach Abkühlen abgenutscht und im Vakuum getrocknet (50 °C, <0.01 mbar).

Ansatz: **12** 30.0 g (85 mmol) 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure,
 19.2 g (171 mmol) DABCO in 100 ml CHCl₃
 16.3 g (85 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid

Ausbeute: 33.1 g, 63 % d. Th.

12: C₂₂H₂₄IN₃O₆S₂: 617.47 g/mol ber.: C 42.8 % H 3.9 % N 6.8 %
 gef.: C 42.5 % H 4.6 % N 6.7 %

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆): δ 150.0 [C-2], 148.4 [*ipso*-C-8], 144.9 [*ipso*-C-14], 143.5, [*ipso*-C-5], 141.5 [*ipso*-C-9], 135.6 [C-4], 134.5 [*ipso*-C-11], 133.5 [C-6], 129.4 [C-13], 128.4 [C-12], 125.2 [*ipso*-C-10], 121.9 [C-3], 91.7 [*ipso*-C-7], 43.9 [breit, C-16/C-17], 21.1 [C-15] ppm. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 9.15 [dd, 1H, H-4], δ 8.58 [dd, 1H, H-2], 8.35 [s, 1H, H-6], 7.57 [dd, 1H, H-3], AA'BB' [δH_A= 7.85, 2H {H-12}; δH_B= 7.44, 2H {H-13}, J_{AB}=8.1; J_{AA'}= J_{BB'}= 0 Hz], 3.05 [breit, 12H, H-16/H-17], 2.46 [s, 3H, H-15] ppm, (N-**H**) nicht beobachtet.

Ansatz: **12a** 30.0 g (85 mmol) 8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure,
 17.2 g (171 mmol) Triethylamin in 50 ml CHCl₃
 15.0 g (85 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid

Ausbeute: 36.8 g, 73 % d. Th.

C₂₁H₂₅IN₂O₆S₂: 592.46 g/mol ber.: C 42.6 % H 4.3 % N 4.7 %
 gef.: C 42.4 % H 4.3 % N 5.0 %

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆): δ 150.4 [C-2], 148.4 [*ipso*-C-8], 143.7 [*ipso*-C-5], 141.5 [*ipso*-C-9], 137.4 [*ipso*-C-11], 135.7 [C-4], 134.5 [C-14], 133.6 [C-6], 129.2 [C-13], 128.4 [C-12], 125.3 [*ipso*-C-10], 122.2 [C-3], 92.1 [*ipso*-C-7], 45.8 [C-15, -CH₂-], 8.6 [C-16, -CH₃] ppm. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 9.15 [dd, 1H, H-4], δ 8.57 [dd, 1H, H-2], 8.36 [s, 1H, H-6], 7.61 [dd, 1H, H-3], AA'BB'C [δH_A= 7.98, 2H {H-12}; δH_B= 7.68, 2H {H-13}, δH_C= 7.82, 1H {H-14}, J_{AB}= 8.1; J_{AA'}= J_{BB'}= 0, J_{AC}= 1.0; J_{BC}= 7.6 Hz], 3.05 [q, 6H, H-15], 1.14 [t, 9H, H-16], δ(N-**H**) 8.98 [s, breit, 1H] ppm.

Versuch zur Darstellung von **12b**: Synthese von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure **13**

Eine Suspension von 3.1 g (17 mmol) Diphenylphosphan, 10.0 g (17 mmol) des 4-Toluolsulfonsäureesters **12**, 2.0 g (18 mmol) DABCO und 37 mg (0.17 mmol) Palladium(II)acetat in 40 ml DMF wurde 6 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (50 °C, <0.1 mbar) wurden blaßgelb gefärbte Kristalle des gebildeten Produktes **13** durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser erhalten.

Ausbeute: 0.96 g, 25 % d. Th. (Lit.: k. A. ⁵⁹)

C₉H₇NO₄S: 225.21 g/mol ber.: C 48.0 % H 3.1 % N 6.2 %
 gef.: C 47.4 % H 3.3 % N 6.0 %

7.4.2 Darstellung amphoterer Arylsulfonsäure-(1-naphthyl)amide 14 und 15

4-Brombenzolsulfonsäure-(1'-naphthyl)amid 14

Zu 5.0 g (35 mmol) 1-Naphthylamin und 12.4 g (35 mmol) Tris(*iso*-octyl)amin, gelöst in 30 ml Toluol, wurden portionsweise 8.9 g (35 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid zugegeben. Die Lösung wurde 30 min. bei RT gerührt und schließlich das Lösungsmittel abgezogen (70 °C, <0.1 mbar). Das farblose Produkt wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (10:1) von allen Verunreinigungen getrennt.

Ausbeute: 7.6 g, 60 % d. Th. (Lit.: k. A. ⁶¹)

C₁₆H₁₂BrNO₂S: 362.24 g/mol

m/z = 363, 361 (M⁺, ⁷⁹Br/⁸¹Br)

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆): δ 139.3 [*ipso*-C-4], 133.8 [*ipso*-C-1], 132.1 [C-2], 132.0 [*ipso*-C-5], 129.4 [*ipso*-C-14], 128.7 [C-3], 127.9 [C-8], 126.9 [C-9], 126.4 [*ipso*-C-13], 126.2 [C-11], 126.0 [C-10], 125.4 [C-7], 123.4 [C-6], 122.9 [C-12] ppm.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 8.00 [dd, 1H, H-12], 7.85 [dd, 1H, H-8], 7.76 [d, 1H, H-9], AA'BB' [δH_A = 7.68, 2H {H-2}; δH_B = 7.59, 2H {H-3}, J_{AB} = 8.7; J_{AA'} = J_{BB'} = 0 Hz], 7.44–7.43 [m, 2H, H-10/H-11], 7.38 [t, 1H, H-7], 7.15 [d, 1H, H-6] ppm, (N-H) nicht beobachtet.

4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäure-(1'-naphthyl)amid 15

Zu einer Suspension aus 7.4 g (20 mmol) 14, 7.3 g (20 mmol) Tris(*iso*-octyl)amin und 46 mg (0.2 mmol) Pd(OAc)₂ in 40 ml Toluol wurden 3.8 g (20 mmol) Diphenylphosphan zugegeben. Nach insgesamt 72 h Erhitzen auf 115 °C wurden 820 mg (20 mmol) NaOH zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung (RT, <0.01 mbar) abgezogen. Durch dreimaliges Extrahieren des verbliebenen Rückstands mit jeweils 10 ml Wasser wurde das gebildete NaBr abgetrennt. Anschließend wurde eine Lösung von 2.0 g (50 mmol) NaOH in 10 ml Wasser zugesetzt und das verbliebene Amin durch zweimaliges Extrahieren mit je 20 ml Pentan abgetrennt. Durch Zutropfen von insgesamt 10 ml (115 mmol) konz. Salzsäure wurde das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt und bei 100 °C (<0.01 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 7.82 g, 82 % d. Th.

C₂₈H₂₂NO₂PS: 467.52 g/mol

ber.: C 71.9 % H 4.7 %

m/z = 466 (M⁺)

gef.: C 71.4 % H 4.8 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 144.5 [J_{PC} = 15.3 Hz, *ipso*-C-1], 139.1 [*ipso*-C-4], 135.4 [J_{PC} = 10.2 Hz, *ipso*-C-15], 134.2, [*ipso*-C-5], 133.9 [J_{PC} = 20.4 Hz, C-16], 133.4 [J_{PC} = 18.3 Hz, C-2],

131.2 [*ipso*-C-14], 129.3 [C-18], 129.0 [*ipso*-C-13], 128.7 [J_{PC} = 7.1 Hz, C-17], 128.4 [C-8], 127.4 [C-9], 126.9 [J_{PC} = 6.1 Hz, C-3], 126.5 [C-10], 126.2 [C-11], 125.4 [C-7], 123.6 [C-6], 121.5 [C-12] ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.83 [d, 1H, H-9], 7.81 [d, 1H, H-12], 7.74 [d, 1H, H-8], 7.67 [m, 2H, H-3], 7.50–7.46 [m, 2H, H-6/H-11], 7.43–7.38 [m, 2H, H-7/H-10], 7.37–7.32 [m, 6H, H-17/H-18], 7.27–7.20 [m, 6H, H-2/H-16] ppm, (N-H) nicht beobachtet.

7.5 Darstellung von Arylsulfonsäureestern

7.5.1 Standardverfahren zur Synthese der Arylester 17 bis 21

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Sulfonsäurephenylestern

Das Sulfonsäurechlorid wurde mit einem Überschuß an Phenol (Einzelheiten s. u.) und Kaliumcarbonat sorgfältig gemischt und anschließend auf 100 bis 120 °C erhitzt, bis die CO_2 Entwicklung beendet war. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde die erstarrte Schmelze mit CHCl_3 digeriert und die anorganischen Salze mit Wasser extrahiert. Die Produkte wurden nach Abziehen von CHCl_3 und überschüssigem Phenol (100 °C, <0.01 mbar) erhalten.

Ansatz: 4-Iodbenzolsulfonsäurephenylester <u>17</u>	4-Iodbenzolsulfonsäure(3',5'-dichlorphenyl)ester <u>18</u>
10.0 g (33 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid,	19.0 g (61 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid,
3.3 g (35 mmol) Phenol,	10.0 g (61 mmol) 3,5-Dichlorphenol,
5.7 g (42 mmol) Kaliumcarbonat	4.2 g (30 mmol) Kaliumcarbonat
Ausbeute: 10.6 g, 89 % d. Th. (Lit.: k. A. ⁶⁸)	Ausbeute: 18.3 g, 70 % d. Th.

Die farblosen Produkte wurden nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser erhalten.

18 : $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{IO}_3\text{S}$: 429.05 g/mol	ber.: C 33.6 %	H 1.6 %
m/z = 430, 428, 426 (M^+ , $^{37}\text{Cl}_2/^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}_2$)	gef.: C 33.8 %	H 1.6 %

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 149.6 [*ipso*-C-5], 138.7 [C-3], 135.6 [*ipso*-C-7], 134.5 [*ipso*-C-1], 129.5 [C-2], 127.8 [C-8], 121.2 [C-6], 102.8 [*ipso*-C-4] ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AA'BB' [δH_A = 7.60, 2H {H-3}; δH_B = 7.80, 2H {H-2}, J_{AB} = 8.7 Hz,], AB₂ [δH_A = 7.32, 1H {H-8}; δH_B = 7.01, 2H {H-6}, J_{AB} = 1.5 Hz] ppm.

Ansatz: 4-Brombenzolsulfonsäure-phenylester **19**

86.0 g (337 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid,

66.4 g (706 mmol) Phenol,

47.0 g (340 mmol) Kaliumcarbonat

Ausbeute: 83.4 g, 79 % d. Th. (Lit.: 86 % ⁶⁹)

Die Sulfonsäureester wurden durch Umkristallisation des verbliebenen Rückstands aus Ethanol/Wasser gereinigt.

4-Brombenzolsulfonsäure-(2',4'-dichlorphenyl)ester **20**

10.0 (39 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid,

10.0 g (61 mmol) 2,4-Dichlorphenol,

6.5 g (47 mmol) Kaliumcarbonat

Ausbeute: 11.2 g, 74 % d. Th. (Lit.: 76 %)

Ansatz: 4-Brombenzolsulfonsäure-(2'-formylphenyl)ester **21**

10.0 (39 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid, 6.7 g (55 mmol) 2-Salicylaldehyd und 5.5 g (40 mmol) Kaliumcarbonat wurden 4 h bei 140 °C erhitzt. Das kristalline Produkt wurde durch Umkristallisation aus Ethanol/H₂O erhalten.

Ausbeute: 9.2 g, 67 % d. Th.

21: C₁₃H₉BrO₄S: 341.17 g/mol ber.: C 45.8 % H 2.7 %

m/z= 340, 342 (M⁺, ⁷⁹Br/⁸¹Br)gef.: C 45.6 % H 2.6 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 187.0 [-CHO, C-11], 150.6 [*ipso*-C-5], 135.3 [C-9], 133.5 [*ipso*-C-1], 132.8 [C-2], 130.4 [*ipso*-C-6], 129.8 [C-3], 129.3 [*ipso*-C-4], 129.2 [C-10], 127.8 [C-8], 123.4 [C-7] ppm. ¹H-NMR [CDCl₃]: δ 10.10 [s, -CHO, 1H, H-11], 7.90 [d, 1H, H-10], 7.76–7.71 [m, 4H, H-2/H-3], 7.61 [d, 1H, H-9], 7.43 [d, 1H, H-8], 7.18 [d, 1H, H-7] ppm.

7.5.2 Synthese der Halogenbenzolsulfonsäureester **16**, **17a** und **22**

4-Iodbenzolsulfonsäuremethylester **16**

Eine Lösung von 10.0 g (33 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid und 1.8 g (55 mmol) Methanol wurde im Eisbad gekühlt und anschließend 4.4g (55 mmol) Pyridin zugetropft. Nach 45 min. Nachrühren bei 0 °C wurden 20 g Eis und 15 ml konz. HCl zugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das farblose Produkt wurde im Vakuum (<0.1 mbar, RT) getrocknet.

Ausbeute: 6.1 g, 62 % d. Th. (Lit.: k. A. ⁶⁷)

4-Iodbenzolsulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester **17a**

10.0 g (33 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid und 4.2 g (33 mmol) 4-Chlorphenol wurden in 30 ml CHCl₃ gelöst und unter Wasserbadkühlung innerhalb 5 min. 3.4 g (33 mmol) Tri-

ethylamin zugetropft. Nach 30 min. Nachrühren wurde Lösungsmittel abgezogen (50 °C, <0.01 mbar) und der verbliebene Rückstand mit 50 ml Wasser gerührt. Die wäßrige Phase wurde abdekantiert und das Rohprodukt aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 10.6 g, 81 % d. Th. (Lit.: k. A. ⁶⁸)

4-Chlorbenzolsulfonsäure-(2',6'-dimethylphenyl)ester 22

8.7 g (71 mmol) 2,6-Dimethylphenol wurden zu einer Lösung von 4.8 g (75 mmol) KOH Pulver in 30 ml DMSO gegeben und 20 min. gerührt. Zu der erhaltenen Kaliumphenolat-Lösung wurden unter Eiskühlung 15.0 g (71 mmol) 4-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid innerhalb von 15 min. eingetragen. Die schwach braun gefärbte Reaktionsmischung wurde 10 min. bei RT nachgerührt, bevor 5 ml konz. HCl zugetropft wurden. Schließlich wurden alle flüchtigen Bestandteile (70 °C, <0.01 mbar) abgezogen. Das kristalline, schwach rot gefärbte Produkt wurde nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser in analysenreiner Form erhalten.

Ausbeute: 12.8 g, 61 % d. Th.

C₁₄H₁₃ClO₃S: 296.8 g/mol ber.: C 56.7 % H 4.4 %

m/z= 296, 298 (M⁺ ³⁵Cl/³⁷Cl) gef.: C 56.6 % H 4.4 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 147.4 [*ipso*-C-5], 140.7 [*ipso*-C-1], 135.9 [*ipso*-C-4], 132.0 [*ipso*-C-6], 129.5 [C-2], 129.4 [C-3], 129.3 [C-7], 126.8 [C-8], 17.3 [C-9, -CH₃] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): AA'BB' [δ_{H_A}= 7.97, 2H {H-3}; δ_{H_B}= 7.60, 2H {H-2}; J_{AB}= 8.7; J_{AA'}}= 2.5; J_{BB'}}= 2.0 Hz], δ 7.14–7.07 [m, 3H, H-7/H-8], 2.21 [s, 6H, H-9, -CH₃] ppm.

7.6 Reaktionen von Sulfonsäureestern I: Synthese von 23 und 24

3-Iodobenzolsulfonsäurephenylester 23

5.0 g (18 mmol) 3-Aminobenzolsulfonsäurephenylester **L39b** und 2.1 g (18 mmol) Isoamylnitrit wurden in 20 ml Ethanol gelöst und nach Abkühlung im Eisbad der Lösung auf 0 °C langsam 2.2 g (36 mmol) Eisessig zugetropft. Durch Zugabe von weiteren 20 ml Ethanol wurde der dabei gebildete Niederschlag aufgelöst. Anschließend wurden portionsweise 3.0 g (18 mmol) Kaliumiodid bei mäßiger Stickstoffentwicklung und Rotfärbung der entstanden Reaktionsmischung eingetragen. Die Mischung wurde über Nacht bei RT nachgerührt. Das Produkt wurde in Form eines schwach gelb gefärbten Öls aus der heißen Lösung durch Zugabe von Wasser erhalten.

Ausbeute: 2.0 g 31% d. Th.

25 C₁₂H₉IO₃S: 360.16 g/mol ber.: C 40.0 % H 2.5 %
m/z= 360 (M⁺) gef.: C 39.8 % H 2.6 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 149.4 [*ipso*-C-7], 143.1 [C-4], 136.9 [C-2], 134.1 [*ipso*-C-1], 130.5 [C-5], 129.6 [C-8], 128.5 [C-6], 127.1 [C-10], 122.2 [C-9], 93.9 [*ipso*-C-3] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.18 [s, 1H, H-2], 8.01 [d, 1H, H-4], 7.82 [dd, 1H, H-5], 7.53 [m, 1H, H-6], 7.27-7.23 [m, 3H, H-8/H-10], 7.05 [m, 3H, H-9] ppm.

Darstellung von 1,3-Benzol-bis(sulfonsäure(4'-bromphenyl)ester) **24**

Zu einer Suspension von 0.2 g (4 mmol) Eisenpulver und 5.0 g (13 mmol) 1,3-Benzol-bis(sulfonsäurephenyl)ester **L40b** in 20 ml CCl₄ wurden insgesamt 5.0 g (63 mmol) Brom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung der entstandenen Reaktionslösung wurde die organische Phase mit 30 ml Na₂SO₃ Lösung und zweimal mit 30 ml Wasser extrahiert. Das schwach gelb gefärbte kristalline Produkt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels (50 °C, <0.1 mbar) und nach Umkristallisation des verbliebenen Rückstandes aus Aceton/Wasser erhalten.

Ausbeute: 4.0 g, 56 % d. Th.

C₁₈H₁₂Br₂O₆S₂: 548.21 g/mol ber.: C 39.4 % H 2.2 %
m/z= 546, 548, 550 (M⁺ ⁷⁹Br₂/⁷⁹Br⁸¹Br/⁸¹Br₂) gef.: C 39.0 % H 2.1 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 147.9 [*ipso*-C-5], 137.0 [*ipso*-C-2], 133.6 [C-3], 133.0 [C-7], 130.6 [C-1], 128.2 [C-4], 123.7 [C-6], 121.5 [*ipso*-C-8] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.34 [s, 1H, H-1], 8.11 [m, 2H, H-3], 7.76 [m, 1H, H-4], AA'BB' [δH_A=6.85, m, 4H, {H-6}; δH_B=7.45, m, 4H, {H-7}] ppm.

7.7 Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern

7.7.1 Synthese von **25** bis **29**

Darstellung von 4-Benzylphosphino-bis(benzolsulfonsäuremethylester) **25**

1.85 g (6.2 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäuremethylester **16**, 0.65 g (6.5 mmol) Triethylamin und 0.07 g (0.06 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-Palladium(0) wurden in 20 ml MeCN gelöst. Nach Zugabe von 0.38 g (3.1 mmol) Benzylphosphan wurde die Reaktionsmischung 2 Tage bei 100 °C erhitzt. Das erwartete Phosphan wurde als Hauptprodukt (ca. 75 %) gebildet und konnte nicht von den im Reaktionsgemisch enthaltenen Nebenprodukten abgetrennt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Arylphosphino-benzolsulfonsäureestern

Der Halogenbenzolsulfonsäureester und die Hilfsbase (Einzelheiten s. u.) wurden gelöst und mit einer frisch filtrierten Lösung des Präkatalysators (s.u.) versetzt. Nach Zugabe des entsprechenden Phosphans wurde die Mischung so lange erhitzt, bis die Umsetzung vollständig war. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (130 °C, <0.01 mbar) verblieb ein rot gefärbtes Öl. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (3:1) wurden die Phosphane in Reinform erhalten.

4,4'-Benzylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) 26

Ansatz: 2.23 g (6.2 mmol) 4-Iodobenzolsulfonsäurephenylester,
1.15 g (6.2 mmol) Tributylamin in 15 ml DMAc
3.5 mg (0.06 mmol) Pd₂(dba)₃· CHCl₃, 2.5 mg (0.06 mmol) dppp in 10 ml DMAc
0.38 g (3.1 mmol) Benzylphosphan

Die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 100 °C gerührt. Das Produkt wurde in Form blaß gelb gefärbter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.36 g, 75 % d. Th.

C₃₁H₂₅O₆PS₂·0.5 H₂O: 597.64 g/mol ber.: C 62.3 % H 4.4 %

m/z= 588 (M⁺-0.5 H₂O) gef.: C 62.1 % H 4.4 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 149.5 [*ipso*-C-10], 145.3 [*J*_{PC}= 21.4 Hz, *ipso*-C-9], 136.1 [*ipso*-C-6], 135.1 [*J*_{PC}= 7.1 Hz, *ipso*-C-1], 133.3 [*J*_{PC}= 18.3 Hz, C-7], 129.7 [C-11], 129.2 [*J*_{PC}= 7.1 Hz, C-2], 128.6 [C-4], 128.2 [*J*_{PC}= 7.1 Hz, C-8], 127.3 [C-13], 126.7 [*J*_{PC}= 3.1 Hz, C-3], 122.2 [C-12], 35.2 [*J*_{PC}= 16.3 Hz, C-5] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.81 [m, 4H, H-8], 7.49 [m, 4H, H-7], 7.21 – 7.37 [m, 6H, H-11/H-13], 7.24 – 7.26 [m, 3H, H-3/H-4], 7.05 [m, 2H, H-2], 7.03 [m, 4H, H-12], ABX [δH_A= 3.55, 1H, {H-5}; δH_B 3.47, 1H {H-5} X= ³¹P, J_{AB}= 31 Hz, breit] ppm.

4,4'-Phenylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) 27

Ansatz: 10.0 g (32 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurephenylester,
3.6 g (32 mmol) K OAc
36 mg (0.16 mmol) Pd₂(dba)₃· CHCl₃, 40 mg (0.16 mmol) dppp in 30 ml DMF
3.0 g (16 mmol) Phenylphosphan

Nach 2 Tagen Erhitzen der Mischung auf 110 °C war die Reaktion abgeschlossen. Der verbliebene Rückstand wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, wobei das Phosphan in Form farbloser, luftstabiler Kristalle erhalten wurde.

Ausbeute: 4.2 g, 55 % d. Th.

$C_{30}H_{23}O_6PS_2$: 574.60 g/mol ber.: C 62.7 % H 4.0 %
 $m/z=574$ (M^+) gef.: C 62.4 % H 4.0 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 149.4 [*ipso*-C-9], 144.6 [$J_{PC}=17.3$ Hz, *ipso*-C-8], 144.4 [$J_{PC}=17.3$ Hz, *ipso*-C-1], 136.0 [*ipso*-C-5], 134.3 [$J_{PC}=21.4$ Hz, C-2], 133.7 [$J_{PC}=19.3$ Hz, C-6], 130.3 [C-4], 129.6 [C-10], 129.3 [$J_{PC}=7.1$ Hz, C-3], 128.3 [$J_{PC}=6.1$ Hz, C-7], 127.2 [C-12], 122.2 [C-11] ppm.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.84 [m, 4H, H-7], 7.54 – 7.40 [m, 7H, H-3/H-4/H-6], 7.38 – 7.20 [m, 8H, H-2/H-10/H-12], 7.06 [m, 4H, H-11] ppm.

4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäurephenylester 28

Ansatz: 5.0 g (16 mmol) 4-Brombenzolsulfonsäurephenylester,
 1.8 g (16 mmol) DABCO in 30 ml DMF, 36 mg (0.16 mmol) $Pd(OAc)_2$
 3.0 g (16 mmol) Diphenylphosphan

Der Reaktionsansatz wurde 5 Tage auf 100 °C erhitzt. Durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser wurde das Produkt in Form farbloser, luftstabiler Kristalle erhalten.

Ausbeute: 4.2 g, 63 % d. Th.

$C_{24}H_{19}O_3PS$: 418.45 g/mol ber.: C 68.9 % H 4.6 %
 $m/z=418$ (M^+) gef.: C 67.6 % H 4.7 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 149.5 [*ipso*-C-9], 146.9 [$J_{PC}=17.1$ Hz, *ipso*-C-8], 135.2 [*ipso*-C-5], 135.0 [$J_{PC}=22.4$ Hz, *ipso*-C-1], 133.9 [$J_{PC}=20.3$ Hz, C-2], 133.3 [$J_{PC}=18.3$ Hz, C-6], 129.6 [C-10], 129.5 [C-4], 128.8 [$J_{PC}=7.1$ Hz, C-3], 127.9 [$J_{PC}=6.1$ Hz, C-7], 127.1 [C-12], 122.2 [C-11] ppm.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.80 [m, 2H, H-7], 7.25 – 7.50 [m, 15H, H-2/H-3/H-4/H-6/H-10/H-12], 7.06 [m, 2H, H-11] ppm.

4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester 28a

Ansatz: 7.89 g (20.0 mmol) 4-Iodobenzolsulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester,
1.12 g (10.0 mmol) DABCO in 35 ml DMF, 22 mg (0.1 mmol) Pd(OAc)₂
3.72 g (20.0 mmol) Diphenylphosphan

Die rot gefärbte Reaktionsmischung wurde 8 h auf 110 °C erhitzt. Das Phosphan fiel nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser in Form farbloser, luftstabiler Kristalle an.

Ausbeute: 7.96 g, 88 % d. Th.

C₂₄H₁₈ClO₃PS: 452.89 g/mol ber.: C 63.7 % H 4.0 %

m/z= 454, 452(M⁺ ³⁵Cl/³⁷Cl) gef.: C 63.9 % H 4.1 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 147.9 [*ipso*-C-9], 147.4 [*J*_{PC}= 18.3 Hz, *ipso*-C-8], 135.1 [*J*_{PC}= 11.2 Hz, *ipso*-C-1], 134.5 [*ipso*-C-5], 134.0 [*J*_{PC}= 21.4 Hz, C-2], 133.3 [*J*_{PC}= 18.3 Hz; C-6], 132.8 [*ipso*-C-12], 129.7 [C-10], 129.5 [C-4], 128.8 [*J*_{PC}= 8.1 Hz, C-3], 127.9 [*J*_{PC}= 6.1 Hz, C-7], 123.6 [C-11] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.79 [m, 2H, H-7], 7.49-7.42 [m, 4H, H-4/H-6], 7.42-7.34 [m, 8H, H-2/H-3], AA'BB' [H_A= 7.01, 2H, {H-11}; H_B= 7.31, 4H {H-10}, J_{AB}= 8.7; J_{AA'}}= 2.0; J_{BB'}}= 3.0 Hz] ppm.

4-Phenylphosphino-(benzolsulfonsäurephenylester) 29

Ansatz: 8.0 g (22.0 mmol) 4-Iodobenzolsulfonsäurephenylester,
1.3 g (23.0 mmol) DABCO
128 mg (0.22 mmol) Pd₂(dba)₃, 92 mg (0.22 mmol) dppp in 25 ml DMF
3.0 g (16.0 mmol) Phenylphosphan

Die Umsetzung war nach 2 Tagen Erhitzen auf 110 °C abgeschlossen. Das Produkt wurde durch Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol/Wasser erhalten.

Ausbeute: 3.4 g, 45 % d. Th.

C₁₈H₁₅O₃PS 342.34 g/mol ber.: C 63.2 % H 4.4 % P 9.1 %

m/z= 341 (M-H⁺) gef.: C 62.7 % H 4.4 % P 9.8 %

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ 150.0 [*ipso*-C-9], 145.4 [*J*_{PC}= 16.3 Hz, *ipso*-C-8], 135.2 [*J*_{PC}= 17.3 Hz, C-2], 135.2 [*ipso*-C-5], 133.6 [*J*_{PC}= 16.3 Hz, C-6], 132.6 [*J*_{PC}= 8.1 Hz, *ipso*-C-1], 130.0 [C-10], 129.8 [C-4], 129.3 [*J*_{PC}= 7.1 Hz, C-3], 128.4 [*J*_{PC}= 5.1 Hz, C-7], 127.5 [C-12], 122.6 [C-11] ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.76-7.70 [m, 2H, H-7], 7.61-7.50 [m, 4H, H-2/H-6], 7.43-7.37 [m, 2H, H-3], 7.35-7.24 [m, 5H, H-4/H-10/H-12], 7.04-6.98 [m, 2H, H-11] ppm.

7.7.2 Darstellung von **30** und **31**

1,3-Propandiyl-bis(4'-phenylphosphino-benzolsulfonsäurephenylester) 30 (Methode A)

Ansatz: 5.1 g (14 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäurephenylester,
0.8 g (7 mmol) DABCO, 16 mg (0.07 mmol) Pd(OAc)₂ in 20 ml DMAc
1.8 g (7 mmol) 1,3-Bis(phenylphosphino)-propan

Die Umsetzung war nach 12 h Erhitzen auf 130 °C abgeschlossen. Das Rohprodukt konnte weder durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser noch durch Vakuumdestillation des Rückstands gereinigt werden.

Rohausbeute: 6.5 g, 64 % d. Th.

C₃₉H₃₄O₆P₂S₂: 724.39 g/mol

m/z= 450 (M-Ph-O₃S-C₆H₄⁺-H₂C=C(H)-CH₂⁺)

1,3-Propandiyl-bis(4'-phenylphosphino-benzolsulfonsäurephenylester) 30 (Methode B)

Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung von 2.0 g (6 mmol) 4-Phenylphosphino-(benzolsulfonsäurephenylester) **29** in 20 ml Diethylether wurden langsam 3.6 ml (6 mmol) einer 1.6 molaren ⁿBuLi Lösung in Hexan zugetropft. Nach 30 min. Rühren wurden 60 mg (6 mmol) 1,3-Dibrompropan hinzugefügt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (<0.1 mbar, RT) wurde der verbliebene Rückstand zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Dabei fiel ein braun gefärbtes Öl an, welches Nebenprodukte enthielt, die nicht abgetrennt werden konnten.

Rohausbeute: 4.0 g, 92 % d. Th.

Durch Vergleich mit den literaturbekannten chemischen Verschiebungen δP und δC von dppp **L43** wurde die Identifizierung von **30** abgesichert.

4-(Benzyl-methylphosphino)-benzolsulfonsäure-3',5'-dichlorphenylester 31

4.9 g (39.5 mmol) Benzyl-methylphosphan **L51** wurden zu einer Lösung von 17.0 g (39.5 mmol) 4-Iodbenzolsulfonsäure-3',5'-dichlorphenylester **18**, 4.4 g (39.5 mmol) DABCO und 0.9 g (0.4 mmol) Pd(OAc)₂ in 35 ml DMF zugetropft. Die Lösung wurde für 14 h auf 110 °C erhitzt. Im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der erhaltenen Reaktionsmischung wurde die Resonanz bei δP= -25.7 ppm (ca. 90 %) dem erwarteten Phosphan **31** zugeordnet. Die Isolierung von **31** durch Umkristallisation des nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (<0.01 mbar, 70 °C) des Reaktionsgemisches verbliebenen Rückstands aus EtOH/Wasser gelang nicht.

7.8 Reaktionen von Sulfonsäureestern II: Spaltung der Sulfonsäureester

7.8.1 Synthese von 32, 33 und 34

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Kalium-sulfonatophenylphosphane

Der Sulfonsäurearylester (s. u.) wurde in DMSO gelöst und ein Äquivalent KOH pro Sulfonsäuregruppe zugegeben und bei RT gerührt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR Spektroskopie kontrolliert. Anschließend wurde das Lösungsmittel (50 °C, <0.01 mbar) abgezogen und der verbliebene Rückstand mit CHCl_3 extrahiert, um das Phenol-derivat abzutrennen. Das Rückstand wurde anschließend aus Wasser umkristallisiert.

Kalium-sulfonatophenyl-4-diphenylphosphan 32 aus 28

Ansatz: 2.5 g (6 mmol) 4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäurephenylester 28
0.8 g (12 mmol) KOH in 8 ml DMSO

Nach dreitägigem Rühren bei RT erhielt man eine tiefbraun gefärbte Reaktionsmischung. Durch Umkristallisation des erhaltenen Rückstands aus Wasser wurde das Produkt als farblos, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.14 g, 55 % d. Th. (Lit.: 60 % ⁸⁶)

Kalium-sulfonatophenyl-4-diphenylphosphan 32 aus 28a

Ansatz: 2.54 g (6 mmol) 4-Diphenylphosphino-phenylsulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester 28a
0.66 g (10 mmol) KOH in 8 ml DMSO

Nach 12 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Produkt wurde nach Umkristallisation des erhaltenen Rückstands aus Wasser als farblos, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.30 g, 63 % d. Th. (Lit.: 60 % ⁸⁶)

Dikalium-4,4'-bis(sulfonatophenyl)-benzylphosphan 33

Ansatz: 1.50 g (2.5 mmol) 4-Benzylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) 26
0.33 g (5.0 mmol) KOH (88 %ig) in 8 ml DMSO

Nach 10 Tagen Rühren bei RT war die Hydrolyse des Esters vollständig. Der Rückstand wurde anschließend aus Wasser/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g, 68 % d. Th.

33 C₁₉H₁₅K₂O₆PS₂: 512.61 g/mol

¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ 143.8 [*ipso*-C-9], 141.5 [J_{PC}= 14.3 Hz, *ipso*-C-6], 137.1 [J_{PC}= 7.1 Hz, *ipso*-C-1], 133.7 [J_{PC}= 18.3 Hz, C-7], 129.9 [J_{PC}= 7.1 Hz, C-2], 129.1 [C-3], 126.8 [J_{PC}= 3.1 Hz, C-4], 126.0 [J_{PC}= 6.1 Hz, C-8], 34.6 [J_{PC}= 13.6 Hz, C-5] ppm.

¹H-NMR (D₂O): δ 7.70-6.90 [m, 2H, H-2/H-3/H-4/H-7/H-8], ABX [δH_A=3.20, 1H {H-5}; δH_B=3.17, 1H {H-5}, X=³¹P; breit] ppm.

Dikalium-4,4'-bis(sulfonatophenyl)-phenylphosphan **34**

Ansatz: 2.0 g (3.5 mmol) 4-Phenylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) **27**
0.5 g (8 mmol) KOH (88 %ig) in 5 ml DMSO

Nach 4 Tagen Rühren bei RT war die Hydrolyse des Esters vollständig. Der Rückstand wurde anschließend aus Wasser/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.2 g, 70 % d. Th. (Lit.: 54 % ⁸⁶)

7.8.2 Darstellung von **7**, **32a** und **34a**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Natrium-sulfonatophenyl-arylphosphanen

Der Sulfonsäurearylester (s. u.) wurde in DMSO gelöst und eine Äquivalent an NaOH und 10 Mol% KOH pro Sulfonsäuregruppe zugegeben und bei RT gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäure neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen (50 °C, <0.01 mbar) und der verbliebene Rückstand mit Ethanol extrahiert, um das Phenolderivat und KOAc abzutrennen. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Wasser umkristallisiert.

Dinatrium-4,4'-bis(sulfonatophenyl)-benzylphosphan **7**

Ansatz: 0.6 g (1.0 mmol) 4-Benzylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) **26**
80 mg (2.0 mmol) NaOH,
13 mg (0.2 mmol) KOH (88 %ig) in 5 ml DMSO

Nach 5 Tagen Rühren bei RT war die Hydrolyse des Esters vollständig. Der Rückstand wurde anschließend aus Wasser/Ethanol umgefällt.

Ausbeute: 0.28 g, 54 % d. Th. (Lit.: 30 % ²²)

Natrium-sulfonatophenyl-4-diphenylphosphan 32a

Ansatz: 1.80 g (4.0 mmol) 4-Diphenylphosphino-benzolsulfonsäure-(4'-chlorphenyl)ester 28a

160 mg (4.0 mmol) NaOH,

22 mg (0.4 mmol) KOH (88 %ig) in 5 ml DMSO

Nach 12 h Rühren bei 40 °C wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff nach Umkristallisation des erhaltenen Rückstandes aus Wasser erhalten.

Ausbeute: 1.0 g, 69 % d. Th.

$C_{18}H_{13}Na_2O_6PS_2$: 466.37 g/mol

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D_2O): δ 148.7 [*ipso*-C-8], 137.0 [J_{PC} = 12.2 Hz, *ipso*-C-5], 136.5 [J_{PC} = 11.2 Hz, *ipso*-C-1], 133.2 [J_{PC} = 20.4 Hz, C-2], 132.6 [J_{PC} = 20.4 Hz, C-6], 129.0 [C-4], 128.7 [J_{PC} = 7.1 Hz, C-3], 125.8 [J_{PC} = 7.1 Hz, C-7] ppm.

1H -NMR (D_2O): δ 7.70-7.10 [m, 13H, H-2/H-3/H-4/H-6/H-7] ppm.

Dinatrium-4,4'-bis(sulfonatophenyl)-phenylphosphan 34a

Ansatz: 2.9 g (5 mmol) 4,4'-Phenylphosphino-bis(benzolsulfonsäurephenylester) 27

0.4 g (10 mmol) NaOH,

60 mg (1 mmol) KOH (88 %ig) in 10 ml DMSO

Nach 5 Tagen Rühren bei RT war die Hydrolyse des Esters vollständig. Der Rückstand wurde anschließend aus Wasser/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.3 g, 56 % d. Th. (Lit.: k. A. ²¹)

7.9 Darstellung von Ph_3P durch Sn(II)-vermittelte P-C-Kupplungsreaktion**7.9.1 Synthese von Zinnhalogenid-Phosphan-Komplexen**

In einem NMR-Röhrchen wurden Zinnchlorid (Einzelheiten s. u.) und äquimolare Mengen Phosphan in 1 ml C_6D_6 suspendiert. Die nach 5 min. Erhitzen auf 80 °C erhaltenen Lösungen wurden $^{31}P\{^1H\}$ -NMR spektroskopisch untersucht.

Ansatz: $[Ph_2P-PPh_2]SnCl_4$ L18a

Ph_3PSnCl_4 35

100 mg (0.5 mmol) $SnCl_2$

129 mg (0.5 mmol) $SnCl_4$

116 mg (0.5 mmol) Chlordiphenylphosphan

130 mg (0.5 mmol) Ph_3P

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δP = 81.0 ppm (Ph_2P);
-15.0 ppm (L18); 56.0 ppm $[Ph_2P-PPh_2]SnCl_4$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δP = 65.0 ppm Ph_3P $SnCl_4$

Ansatz:

72 mg (0.4 mmol) SnCl₂

110 mg (0.5 mmol) Ph₂PCl

100 mg (0.4 mmol) Ph₃P

130 mg (0.5 mmol) Ph₃P

³¹P{¹H}-NMR: δP= -4.7 ppm (Ph₃P)

³¹P{¹H}-NMR: δP= 81.0 ppm (Ph₂PCl);

-4.7 ppm (Ph₃P)

Synthese von Ph₃P durch Sn(II)-vermittelte P-C-Kupplungsreaktion von Ph₂PCl

5.0 g (22.7 mmol) Chlordiphenylphosphan, 8.6 g (45.4 mmol) SnCl₂, 4.6 g (22.7 mmol) Iodbenzol und 0.7 g (0.2 mmol) K₂PdCl₄ in 40 ml Triglyme wurden 12 h bei 100 °C erhitzt. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der erhaltenen Reaktionsmischung zeigt neben den intensitätsschwachen Signalen des Ph₂PCl (δP= 81.0 ppm) und Ph₂P-PPh₂ (δP= -15.0 ppm) weitere Resonanzen bei δP= 45.2 ppm und δP= 39.1 ppm, die Ph₃PSnCl₃I **35a** bzw. Ph₂PI **L54** zugeordnet werden. Als Hauptprodukt (ca. 50 %) der Umsetzung wurde Ph₃P (δP= -1.0 ppm) durch anschließende Zugabe von Triphenylphosphan zur NMR-Probe identifiziert.

7.10 Darstellung von 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureestern

7.10.1 Darstellung von 3-Brom-4-toluolsulfonsäurephenylester **37**

3-Brom-4-toluolsulfonsäurechlorid **36**

Zu 297 g (2.55 mol) Chlorsulfonsäure wurde unter Eiskühlung innerhalb von 4 h 146 g (0.85 mol) 2-Bromtoluol zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und mit 300 ml CHCl₃ das entstandene Produkt extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 100 ml Wasser, 100 ml gesättigter NaHCO₃ Lösung extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt aus CHCl₃/Pentan umkristallisiert, ohne dabei das isomere Sulfonsäurechlorid **36a** abzutrennen.

Rohausbeute: 73.5 g, 32 % d. Th. (Lit.: k. A. ¹¹³)

3-Brom-4-toluolsulfonsäurephenylester **37**

73 g (271 mmol) des erhaltenen Isomerengemisches der Sulfonsäurechloride **36/36a** wurden mit 49 g (521 mmol) Phenol und 49 g (352 mmol) K₂CO₃ vermischt und 1 h bei 100 °C gerührt. Nach Beendigung der CO₂ Entwicklung wurde die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser und 350 ml CHCl₃ gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen (50 °C, <0.01 mbar) und schließlich überschüssiges Phenol (90 °C, <0.01 mbar)

abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde mehrfach aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, wobei ein Gemisch der zwei isomeren Ester **37/37a** erhalten wurde.

Rohausbeute: 70.0 g, 79 % d. Th., C₁₃H₁₁BrO₃S: 327.19 g/mol

7.10.2 Synthese der 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäureester **40** und **42**

2,2'-Dimethyl-biphenyl **38**

Zu 24.3 g (1.00 mol) Magnesiumpulver in 100 ml Diethylether wurde innerhalb von 2 h eine Lösung von 150.0 g (0.88 mol) 2-Bromtoluol in 500 ml Diethylether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Grignard-Lösung wurde zu einer Mischung von 142.0 g (0.83 mol) 2-Bromtoluol und 9.0 g (0.01 mol) Bis(triphenylphosphan)-nickel(II)-bromid in 100 ml Diethylether innerhalb von 90 min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 36 h am Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf RT 100 ml Wasser zugetropft. Danach wurden vorsichtig 300 ml einer 6 m HCl zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ wurde das farblose Produkt durch fraktionierte Destillation erhalten.

Ausbeute: 139.5 g, 90 % d. Th. (Lit.: 83 %¹¹⁴)

Sdp.: 60 °C, <0.01 mbar

6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-disulfonsäurechlorid **39**

10.0 g (55 mmol) 2,2'-Dimethyl-biphenyl **38** wurden in 20 ml CHCl₃ gelöst und innerhalb von 30 min. zu 25.6 g (220 mmol) Chlorsulfonsäure bei -20 °C zugetropft. Nach 20 min. Nachrühren bei RT wird die Reaktionsmischung anschließend auf 100 ml Eiswasser gegossen. Das braun gefärbte Rohprodukt wurde mit 100 ml CHCl₃ extrahiert und die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wurden alle flüchtigen Bestandteile (30 °C, <0.1 mbar) abgezogen und das farblose Produkt schließlich durch Umkristallisation aus CHCl₃/Pentan erhalten.

Ausbeute: 10.5 g, 46 % d. Th.

C₁₄H₁₂Cl₂O₄S₂·HCl: 415.73 g/mol ber.: C 40.5 % H 3.2 %

m/z= 378, 380, 382 (M⁺-HCl, ³⁵Cl/³⁷Cl) gef.: C 39.6 % H 3.1 %

¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃): δ 144.9 (*ipso*-C-1), 142.5 (*ipso*-C-3), 140.5 (*ipso*-C-6), 132.0 (C-5), 127.6 (C-2), 127.0 (C-4), 20.5 (C-7, -CH₃) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.05 (dd, 2H, H-4), 7.86 (d, 2H, H-2), 7.65 (d, 2H, H-5), 2.26 (s, 6H, H-7, -CH₃) ppm.

Synthese der 6,6'-Dimethyl-biphenyl-3,3'-bis(sulfonsäurearylester) **40** und **42**

Das isomerenreine Sulfonsäurechlorid **39** wurde sorgfältig mit Phenol (Einzelheiten s. u.) und Kaliumcarbonat 2 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit HCl angesäuert und von überschüssigem Phenol (80°C, <0.01 mbar) befreit. Das verbliebene Rohprodukt wurde anschließend aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ansatz: 6,6'-Dimethyl-biphenyl- 3,3'-bis(sulfonsäurephenylester) 40	6,6'-Dimethyl-biphenyl- 3,3'-bis(sulfonsäure-4'-chlorphenylester) 42
10.0 g (25 mmol) 39	10.0 g (25 mmol) 39
10.0 g (106 mmol) Phenol	13.7 g (106 mmol) 4 -Chlorphenol
6.9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat	6.9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat
Ausbeute: 9.4 g, 75 % d. Th.	Ausbeute: 10.9 g, 80 % d. Th.
40 C ₂₆ H ₂₂ O ₆ S ₂ : 494.58 g/mol	ber.: C 63.1 % H 4.5 %
m/z= 494 (M ⁺)	gef.: C 62.4 % H 4.4 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 149.5 (*ipso*-C-8), 143.0 (*ipso*-C-3), 139.8 (*ipso*-C-1), 132.7 (*ipso*-C-6), 131.1 (C-5), 129.7 (C-9), 129.0 (C-2), 127.8 (C-4), 127.2 (C-11), 122.2 (C-10), 19.8 (C-7, -CH₃) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.82 (dd, 2H, H-4), 7.48 (d, 2H, H-5), 7.38 (d, 2H, H-2), 7.30 bis 7.20 (m, 6H, H-9/H-11), 7.01 (dt, 4H, H-10), 2.06 (s, 6H, H-7, -CH₃) ppm.

42 C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ O ₆ S ₂ : 543.46 g/mol	ber.: C 55.4 % H 3.6 %
m/z= 543 (M ⁺)	gef.: C 54.8 % H 3.7 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 147.8 (*ipso*-C-8), 143.5 (*ipso*-C-5), 139.9 (*ipso*-C-1), 133.0 (*ipso*-C-11), 132.3 (*ipso*-C-2), 131.4 (C-3), 129.8 (C-9), 129.1 (C-6), 128.0 (C-4), 123.6 (C-10), 20.0 (C-7, -CH₃) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.51 (dd, 2H, H-4), 7.30 (d, 2H, H-3), AA'BB' [δH_A= 7.16, 4H, {H-10}; δH_B= 6.99, 4H, {H-9}, J_{AB}= 8.9; J_{AA'}}= J_{BB'}}= 0.0 Hz], 6.78 (d, 2H, H-6), 2.08 (s, 6H, H-7, -CH₃) ppm.

7.10.3 Seitenkettenhalogenierung der Sulfonsäureester **40** und **42**

Der isomerenreine Sulfonsäureester (Einzelheiten s. u.) wurde in CCl₄ gelöst. Nach Zugabe von 2 Äquivalenten NBS und 0.01 mmol AIBN wurde die Suspension auf 80 °C erhitzt. Stündlich wurden jeweils weitere 0.01 mmol AIBN zugegeben, bis sich das eingesetzte NBS vollständig umgesetzt hatte. Das auf der Reaktionsmischung schwimmende Succinimid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel (70 °C, <0.1 mbar) abgezogen.

Ansatz: 6,6'-Bis(brommethyl)-biphenyl-
3,3'-bis(sulfonsäurephenylester) **41**

4.95 g (10 mmol) **40**

3.56 g (20 mmol) NBS in 10 ml CCl₄

Rohausbeute: 5.87 g, 90 % d. Th.

41 C₂₆H₂₀Br₂O₆S₂: 652.36 g/mol

6,6'-Bis(brommethyl)-biphenyl-
3,3'-bis(sulfonsäure-4'-chlorphenylester) **43**

5.44 g (10 mmol) **42**

3.56 g (20 mmol) NBS in 10 ml CCl₄

Rohausbeute: 6.86 g, 95 % d. Th.

43 C₂₆H₁₈Br₂Cl₂O₆S₂: 721.75 g/mol

Die Rohprodukte enthielten im Falle von **41** das kernhalogenierte Produkt **41a** und **43** das Dibrommethylderivat **43a**, die nicht durch Umkristallisation abgetrennt werden konnten.

7.11 Darstellung PH-funktioneller Phosphane mit 2,2'-Bis(methylen)-biphenyl-Rückgrat

7.11.1 Synthese der Ausgangsverbindungen **44**, **44a**, **44b**, **45** und **45a**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **44**, **45** und **45a**

2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl wurde mit Tris(*iso*-propyl)-phosphit bzw. Phenylphosphonigsäureester **L59a/L59b** (s. u.) in einem Kolben mit Destillationsbrücke auf 120 °C erhitzt. Das entstandene Alkylbromid ging dabei in den Vorlagekolben über. Zur weiteren Reinigung wurde das überschüssige Phosphit bzw. der Phosphonigsäureester im Vakuum abgezogen.

Biphenyl-2,2'-bis(methyl-phosphonsäure-diisopropylester) **44**

Ansatz: 45.5 g (134 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl

76.0 g (90 ml, 365 mmol) Tris(*iso*-propyl)-phosphit

Ausbeute: 68.3 g, 99 % d. Th.

C₂₆H₄₀O₆P₂: 510.6 g/mol

ber.: C 61.2 % H 7.9 %

m/z= 510 (M⁺)

gef.: C 61.8 % H 8.2 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 141.0 [J_{PC}= 9.2 Hz, *ipso*-C-1], 130.6 [J_{PC}= 7.1 Hz, *ipso*-C-2], 130.9 [C-5], 130.0 [J_{PC}= 5.1 Hz, C-3], 127.6 [J_{PC}= 3.1 Hz, C-6], 126.5 [J_{PC}= 3.1 Hz, C-4], 70.6 [J_{PC}= 7.1 Hz, C-8], 70.2 [J_{PC}= 7.1 Hz, C-8], 42.1 [J_{PC}= 4.0 Hz, C-7], 24.0; 23.7 [J_{PC}= 5.0; 4.0 Hz, C-9] ppm.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.63-7.25 (m, 8H, H-3/H-4/H-5/H-6), 4.54 [m, 4H, H-8], ABX [δH_A= 2.91, 2H, {H-7}; δH_B= 2.83, 2H, {H-7}; X= ³¹P; J_{AB}=15.3 Hz], 1.21; 1.20; 1.15; 1.02 [d, 24H, H-9] ppm.

Biphenyl-2,2'-bis[methyl-(phenyl-phosphinsäure-*iso*-propylester)] 45

Ansatz: 3.4 g (10 mmol) 2, 2'-Bis(brommethyl)-biphenyl

9.6 g (40 mmol) Phenylphosphonigsäurediisopropylester

Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (120 °C, <0.01 mbar) wurde der verbliebene Rückstand in 2-Propanol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70 °C (<0.01 mbar) getrocknet und als farbloses viskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 4.2 g, 67 % d. Th.

45 C₃₂H₃₆O₄P₂: 546.58 g/mol ber.: C 70.3 % H 6.6 %

m/z= 546 (M⁺) gef.: C 69.4 % H 6.4 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 140.1; 140.0 [J_{PC}= 7.1; 7.1 Hz, *ipso*-C-1], 131.8; 131.7; 130.5; 130.4 [J_{PC}= 12.1; 7.1; 13.2; 6.1 Hz, *ipso*-C-8], 129.0; 128.9 [J_{PC}= 14.2; 14.2 Hz, *ipso*-C-2], 69.2 [J_{PC}= 7.1 Hz, C-12], 34.6; 34.4; 33.6; 33.4 [J_{PC}= 24.4; 19.3; 27.5; 16.3 Hz, C-7], 24.8; 23.9; 23.2 [J_{PC}= 0.0; 3.1; 3.1 Hz, C-13] ppm. Zuordnung [C-3/C-4/C-5/C-6/C-9/C-10/C-11] unsicher. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.49-6.80 (m, 18H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-9/H-10/H-11), 4.58-4.45; 4.37-4.16 [m, 2H, H-12], 2.96-2.52 [m, 4H, H-7], 1.28-0.84 [m, 12H, H-13] ppm.

Biphenyl-2,2'-bis[methyl-(phenyl-phosphinsäure-ethylester)] 45a

Ansatz: 3.4 g (10 mmol) 2,2' -Bis(brommethyl)-biphenyl

8.0 g (40 mmol) Phenylphosphonigsäurediethylester

Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile (140 °C, <0.01 mbar) wurde der verbliebene Rückstand in Ethanol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde nach Trocknung bei 70 °C im Vakuum (<0.01 mbar) in Form eines farblosen viskosen Öls erhalten.

Ausbeute: 3.6 g, 70 % d. Th.

C₃₀H₃₂O₄P₂: 518.53 g/mol ber.: C 69.5 % H 6.2 %

m/z= 518 (M⁺) gef.: C 68.8 % H 6.2 %

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 140.5; 140.4 [J_{PC}= 7.1; 7.1 Hz, *ipso*-C-1], 131.1; 131.0 [J_{PC}= 3.1; 4.1 Hz, *ipso*-C-8], 129.5; 129.4 [J_{PC}= 7.1; 8.1 Hz, *ipso*-C-2], 129.1; 129.0 [J_{PC}= 8.1; 6.1 Hz, *ipso*-C-8], 60.5 [J_{PC}= 7.1 Hz, C-12], 34.5; 34.3; 33.5; 33.4 [J_{PC}= 25.4; 17.3; 26.5; 17.3 Hz, C-7], 16.2; 16.1 [J_{PC}= 7.1; 6.1 Hz, C-13] ppm. Zuordnung [C-3/C-4/C-5/C-6/C-9/C-10/C-11] unsicher. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.58-6.97 (m, 18H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-9/H-10/H-11), 4.04-3.86; 3.84-3.60 [m, 4H, H-12], 3.12-2.68 [m, 4H, H-7], 1.30-1.05 [m, 6H, H-13] ppm.

Darstellung von 2,2'-Biphenyl-bis(methylphosphonsäure) 44a

1.1 g (2.2 mmol) 44 wurden mit 10 ml Wasser, 10 ml Toluol und 1 ml Essigsäure für 12 h auf 95 °C erhitzt. Dabei wurde das bei der Reaktion gebildete Isopropanol abdestilliert. Nach Reaktionskontrolle wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum (95 °C, <0.1 mbar) abgezogen.

Ausbeute: 0.75 g, 99 % d. Th.

$C_{14}H_{16}O_6P_2 \cdot H_2O$: 360.2 g/mol ber.: C 46.7 % H 5.1 %

$m/z = 612$ ($[2 \times M - 4 \times H_2O]^+$) gef.: C 47.0 % H 4.8 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6): δ 141.3 [$J_{PC} = 8.1$ Hz, *ipso*-C-1], 132.7 [$J_{PC} = 7.1$ Hz, *ipso*-C-2], 130.9 [C-5], 130.7 [$J_{PC} = 4.1$ Hz, C-3], 127.6 [C-6], 126.3 [C-4], 32.5 [$J_{PC} = 133.3$ Hz, C-7] ppm.

1H -NMR (DMSO- d_6): δ 9.76 [breit, 4H, P(O)(OH) $_2$], 7.60 - 7.14 [m, 8H, H-3/H-4/H-5/H-6], ABX [$\delta H_A = 2.85$, 2H, {H-7}; $\delta H_B = 2.78$, 2H {H-7}; X = ^{31}P ; $J_{AB} = 15.3$ Hz, $J_{AX} = 21.3$ Hz, $J_{BX} = 21.9$ Hz] ppm.

Biphenyl-2,2'-bis(methylphosphonsäurechlorid) 44b

5.0 g (10 mmol) 44 wurden in 50 ml Thionylchlorid gelöst und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden 0.3 g (4 mmol) DMF zugetropft und für 72 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen (50 °C, <0.1 mbar). Das schwach gelb gefärbte Rohprodukt wurde anschließend in 5 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 20 ml n-Pentan ausgefällt. Durch Abkühlen (-35 °C) der Suspension wurde die flüssige organische Phase vom Produkt durch Abdekantieren abgetrennt.

Ausbeute: 3.6 g, 87 % d. Th.

$C_{14}H_{12}Cl_4O_2P_2$: 416.0 g/mol ber.: C 40.4 % H 2.9 %

$m/z = 414, 416, 418, 420$ (M^+ , $^{35}Cl/^{37}Cl$) gef.: C 40.5 % H 3.0 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl $_3$): δ 140.5 [$J_{PC} = 11.2, 2.0$ Hz, *ipso*-C-1], 131.4 [$J_{PC} = 4.1, 2.0$ Hz, C-6], 131.1 [$J_{PC} = 6.1$ Hz, C-3], 129.0 [$J_{PC} = 5.1$ Hz, C-5], 128.9 [$J_{PC} = 5.1$ Hz, C-4], 127.0 [$J_{PC} = 11.2$ Hz, *ipso*-C-2], 47.4 [$J_{PC} = 95.6$ Hz, C-7] ppm.

1H -NMR (CDCl $_3$): δ 7.72 - 7.42 [m, 8H, H-3/H-4/H-5/H-6], ABX, [$\delta H_A = 3.95$, 2H, {H-7}; $\delta H_B = 3.74$, 2H, {H-7}; X = ^{31}P ; $J_{AB} = 15.3$ Hz, $J_{AX} = 17.3$ Hz, $J_{BX} = 18.0$ Hz] ppm.

7.11.2 Reduktionsversuche zur Darstellung von **46** und **47**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion mit LiAlH₄

Der Phosphonsäure- bzw. Phosphonigsäureester (Einzelheiten s. u.) wurde in Diethylether gelöst. Anschließend wurde die zur Reduktion benötigte Menge einer 1 M LiAlH₄ Lösung zuge tropft, wobei der Ether mäßig unter Rückfluß siedete. Die Reaktionsmischung wurde 30 min. unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf RT mit einer 2 M HCl neutralisiert. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile (RT, <0.01 mbar) abgezogen.

2,2'-Bis(phosphino-methyl)-biphenyl 46	2,2'-Bis(phenyl-phosphino-methyl)-biphenyl 47
17.0 g (33 mmol) 44 in 50 ml Et ₂ O	a) 2.1 g (4 mmol) 45 bzw. b) 2.0 g (4 mmol) 45a in 10 ml Et ₂ O
50 ml (50 mmol) 1 M LiAlH ₄ Lösung	jeweils 4 ml (4 mmol) 1 M LiAlH ₄ Lösung
Rohausbeute: 8.0 g, 98 % d. Th.	Rohausbeute: a) 1.35 g, 88 % d. Th. b) 1.27 g, 83 % d. Th.

46 C₁₄H₁₆P₂: 246.22 g/mol

47 C₂₆H₂₄P₂: 398.42 g/mol

Das verbliebene Rohprodukt von **46** zeigte im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum zwei Signale bei δP= -125.6 ppm und δP= -125.7 ppm, die **46** und **46a** zugeordnet wurden. Die anschließende Vakuumdestillation des Rohproduktes führte zur thermischen Zersetzung des Phosphans **46** unter Bildung des cyclischen Diphosphans **46b** (δP= +6.5 ppm).

Die nach Neutralisation mit 2 M HCl erhaltenen Reaktionsmischungen zeigten im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum neben den drei Resonanzen für das erwartete Produkt **47** ein weiteres Signal bei δP= -124.8 ppm, welches unter Protonenkopplung eine Triplet-Feinstruktur aufwies und dem PhPH₂ zugeordnet wurde. Die Vakuumdestillation des nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbliebenen Rohproduktes von **47** führte bei Temperaturen oberhalb 100 °C zur Bildung von weiterem PhPH₂. Im Destillationsrückstand konnte als Nebenprodukt der thermischen Zersetzung von **47** das cyclische Phosphan **47a** im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum bei δP=+6.5 ppm) detektiert werden.

7.11.3 Synthese von **46** durch Hydrolyse von **46c**

2,2'-bis[di(trimethylsilyl)-phosphino]-methyl-biphenyl **46c**

Zu einer Lösung von 6.75 g (27.0 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan **L63** in 50 ml DME wurden bei -30 °C 16.8 ml (27.0 mmol) ⁿBuLi Lösung in Hexan zugetropft und 2 Tage bei

RT nachgerührt. Anschließend wurden 4.60 g (13.5 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-biphenyl in 20 ml DME hinzugefügt und für weitere 12 h bei RT gerührt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und die organische Phase im Vakuum (50 °C, <0.1 mbar) getrocknet. Der verbliebene Rückstand wurde mit 50 ml Toluol suspendiert und filtriert. Das Produkt wurde durch Abziehen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats (30 °C, >0.1 mbar) erhalten.

Ausbeute: 11.6 g, 80 % d. Th.

$C_{26}H_{48}P_2Si_4$: 534.95 g/mol

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 140.9 [J_{PC} = 4.0 Hz, *ipso*-C-1], 140.4 [J_{PC} = 8.1 Hz, *ipso*-C-2], 130.7 [C-5], 129.7 [J_{PC} = 11.2 Hz, C-4], 127.2 [C-3], 125.5 [J_{PC} = 2.0 Hz, C-6], 18.3 [J_{PC} = 11.0 Hz, C-7], 0.74 [J_{PC} = 8.1 Hz, C-8] ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 7.55-7.19 [m, 8H, H-3/H-4/H-5/H-6], 2.95-2.78 [m, 4H, H-7], 0.14 [d, 36H, H-8; J_{PH} = 7.4 Hz] ppm.

2,2'-Bis(phosphinomethyl)-biphenyl 46

11.0 g (21 mmol) Biphenyl-2,2'-bis(methylen-bis(trimethylsilyl)-phosphan) **46c** wurden mit 20 ml Ethanol und 5 ml Wasser versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der entstandenen Reaktionsmischung im Vakuum (50 °C, >0.01 mbar) abgezogen, wobei das Produkt als farbloses Pulver erhalten wurde.

Ausbeute: 4.3 g, 84 % d. Th.

$C_{14}H_{16}P_2$: 246.22 g/mol ber.: C 68.3 % H 6.6 %

m/z = 246 (M^+) gef.: C 67.9 % H 6.4 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 140.7 [*ipso*-C-1], 139.6 [*ipso*-C-2], 130.4 [C-5], 128.9 [J_{PC} = 4.0 Hz, C-4], 128.1 [C-3], 125.8 [C-6], 18.3 [J_{PC} = 11.2 Hz, C-7] ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 7.39-7.16 [m, 8H, H-3/H-4/H-5/H-6], 2.9 [m, 4H, { PH_2 }; J_{PH} = 191 Hz], 2.82-2.62 [m, 4H, H-7] ppm.

7.12 Darstellung der Phosphane 48 bis 50 durch nucleophile Phosphinierung

2,2'-Bis[(methyl-phenyl-phosphino)-methyl]-biphenyl 48

4.0 g (32 mmol) Methyl-phenylphosphan wurden in 20 ml THF gelöst und 1.5 g (32 mmol) Kalium zugegeben. Die entstandene rot gefärbte Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Kalium abgetrennt und auf -15 °C abgekühlt. Innerhalb von 45 min. wurde eine Lösung

gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile (70 °C, <0.01 mbar) wurden abgezogen und der verbliebene Rückstand mit 25 ml Toluol suspendiert. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert, das Filtrat im Vakuum (50 °C, <0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 6.3 g, 92 % d. Th.

$C_{28}H_{28}P_2$: 426.47 g/mol ber.: C 78.9 % H 6.6 %

$m/z = 426 (M^+)$ gef.: C 78.2 % H 6.4 %

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3OD): δ 142.5; 142.3 (*ipso*-C-1), 141.6; 141.5 (*ipso*-C-2), 138.2; 138.1; 137.8; 137.7 (*ipso*-C-8), 38.2; 38.1; 37.6; 37.5 (C-7), 12.2; 11.9; 11.6 (C-12, -CH₃) ppm. Zuordnung [C-3/C-4/C-5/C-6/C-9/C-10/C-11] unsicher.

1H -NMR (CD_3OD): δ 7.70-6,78 (m, 18H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-9/H-10/H-11), 2.88-2,55 (m, 4H, H-7), 1.16; 1.03 (d, 6H, H-12, -CH₃) ppm.

2,2'-Bis[(diphenylphosphino)-methyl]-biphenyl 49

0.74 g (4.0 mmol) Diphenylphosphan wurden in 20 ml DMSO gelöst und 0.45 g (4.0 mmol) Kalium-*tertiär*-butylat zugegeben. Die entstandene tief rot gefärbte Reaktionsmischung wurde auf 15 °C abgekühlt, wobei ein rot gefärbter Niederschlag anfiel. Zu dieser Suspension wurde innerhalb 45 min. eine Lösung von 0.50 g (2.0 mmol) **L58a** in 20 ml DMSO zugetropft, wobei die Innentemperatur nicht über 21 °C anstieg. Die entstandene schwach gelb gefärbte Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile (70 °C, <0.01 mbar) abgezogen und der verbliebene Rückstand mit 25 ml Toluol suspendiert. Der in Toluol unlösliche farblose Rückstand (KCl) wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum (70 °C, <0.01 mbar) vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1.04 g, 95 % d. Th. (Lit.: 84.5 %⁵)

Dinatrium-2,2'-bis[(4'-sulfonatophenyl-phenyl-phosphino)-methyl]-biphenyl 50

2.5 g (8.7 mmol) Natrium-4-phenylphosphino-benzolsulfonat **L12** wurden in 20 ml DMSO gelöst und 0.6 g (8.7 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde auf 18 °C abgekühlt und eine Lösung von 1.1 g (4.4 mmol) **L58a** in 5 ml DMSO zugetropft. Die gelb gefärbte Reaktionsmischung wurde bei RT nachgerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile (70 °C, <0.01 mbar) abgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt enthält das ebenfalls wasserlösliche KCl, welches nicht vom Produkt abgetrennt werden konnte.

Rohausbeute: 3.1 g, 94 % d. Th.

50 $C_{38}H_{30}Na_2O_6P_2S_2$: 754.69 g/mol

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D_2O): δ 146.4; 146.2; 145.8; 145.7 (*ipso*-C-11), 142.9; 142.8; 142.4; 142.3 (*ipso*-C-12), 141.5; 141.3 (*ipso*-C-1), 138.8; 138.7; 138.4; 138.3 (*ipso*-C-8), 136.4; 136.2 (*ipso*-C-2), 34.2; 34.0; 33.6; 33.5 (C-7) ppm. Zuordnung [C-3/C-4/C-5/C-6/C-9/C-10/C-13/C-14/C-15] unsicher

1H -NMR (D_2O): δ 7.70-6,78 (m, 26H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-9/H-10/H-13/ H-14/H-15), 2.62-2,37 (m, 4H, H-7) ppm.

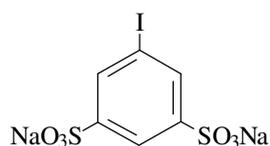
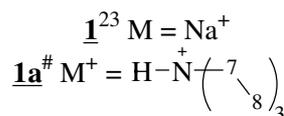
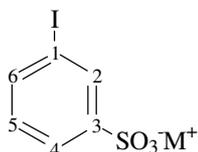
8 Liste der dargestellten Verbindungen

neu, in Substanz isoliert;

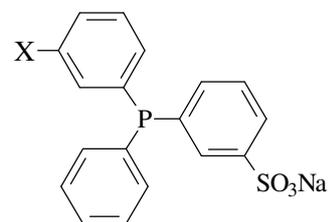
* neu, NMR-spektroskopisch untersucht;

x literaturbekannt, durch neues Verfahren synthetisiert;

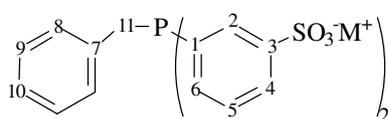
o literaturbekannt, NMR-spektroskopisch untersucht



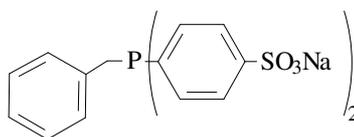
2²⁴



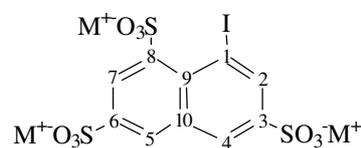
3^o X = H
4^o X = SO₃Na



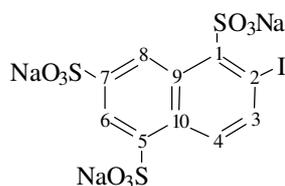
5[#] M = Na⁺
6^{*} M = [HNEt₃]⁺



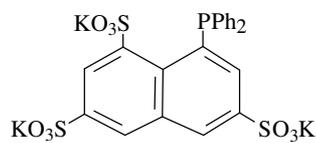
7^x



8^{*} M = K⁺
8a^{*} M = Ag⁺
8b^{*} M = H⁺



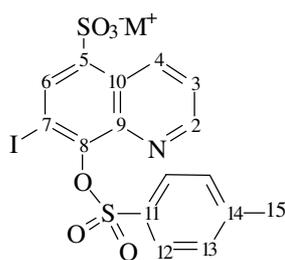
9^{*}



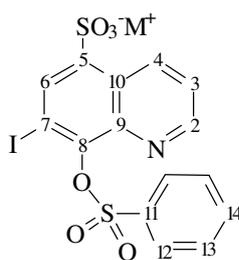
10^{*}



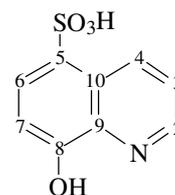
11^{*} M = [HNEt₃]⁺



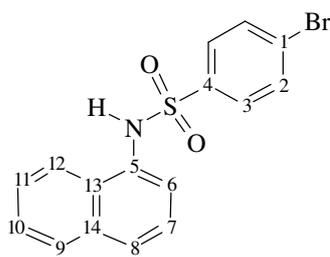
12[#] M⁺ = H-N⁺(16,17)₃



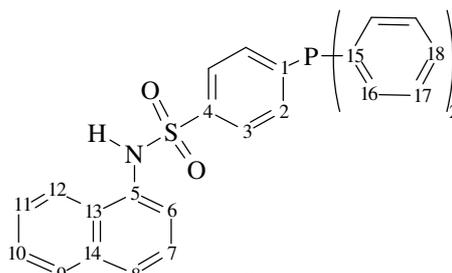
12a[#] M⁺ = H-N⁺(15,16)₃



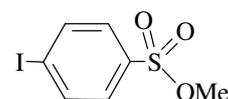
13^x



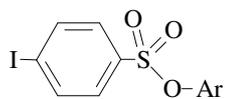
14^x



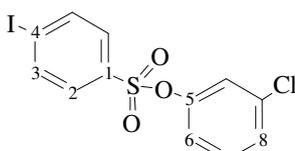
15[#]



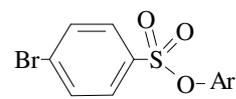
16⁶⁷



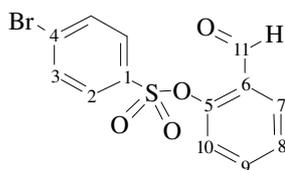
17⁶⁸ Ar = Ph
17a⁶⁸ Ar = C₆H₄-4-Cl



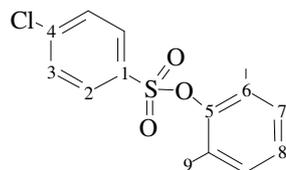
18[#]



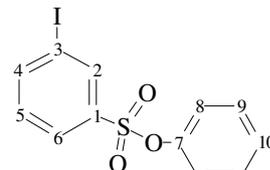
19⁶⁹ Ar = Ph
20⁷⁰ Ar = C₆H₃-2,4-Cl₂



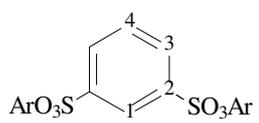
21[#]



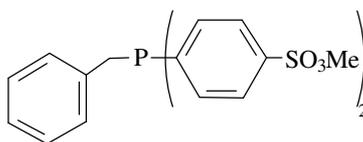
22[#]



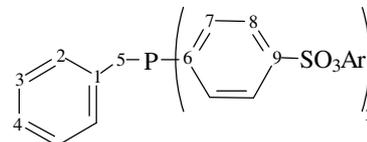
23[#]



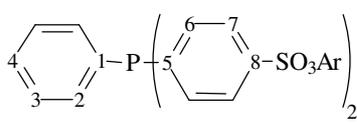
24[#] Ar = -5-6-7-8-Br



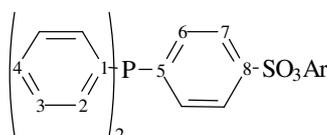
25^{*}



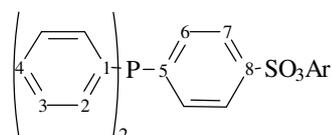
26[#] Ar = -10-11-12-13



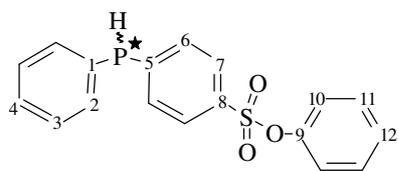
27[#] Ar = -9-10-11-12



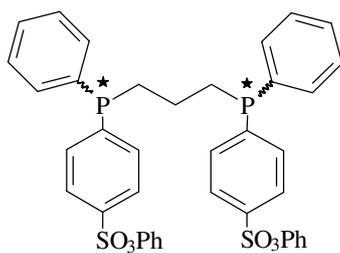
28[#] R = -9-10-11-12



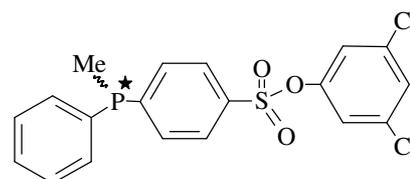
28a[#] R = -9-10-11-12-Cl



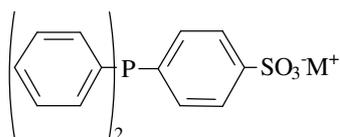
29[#]



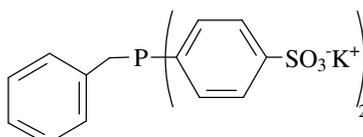
30^{*}



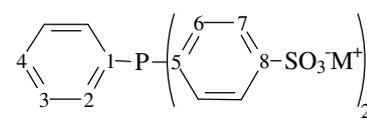
31^{*}



32^x M⁺ = K⁺
32a^x M⁺ = Na⁺



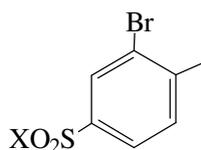
33[#]



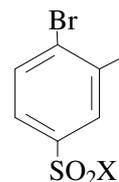
34^x M⁺ = K⁺
34a^x M⁺ = Na⁺



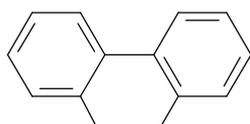
35*



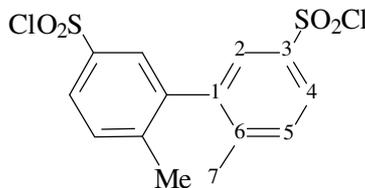
36° X = Cl
37* X = OPh



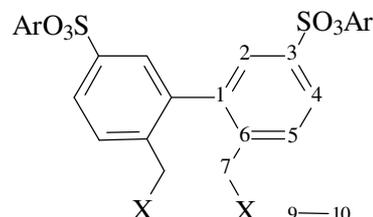
36a* X = Cl
37a* X = OPh



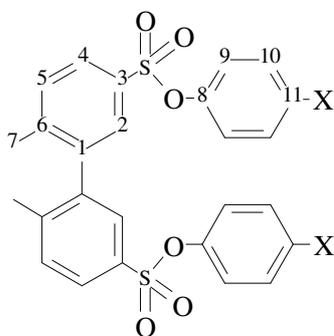
38¹¹⁴



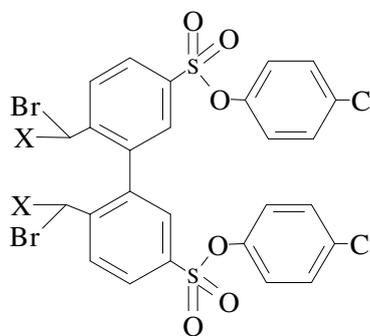
39[#]



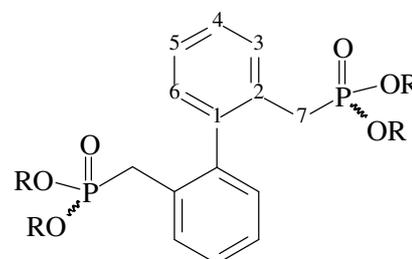
40[#] X = H, Ar =
41^{*} X = Br, Ar = Ph



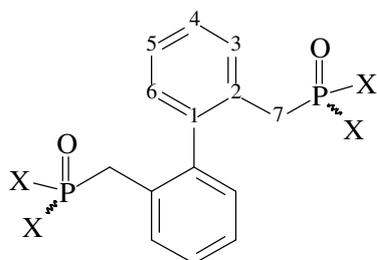
41a* X = Br
42[#] X = Cl



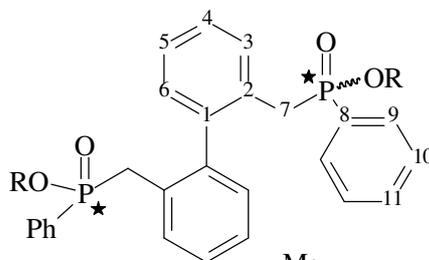
43* X = H
43a* X = H/Br



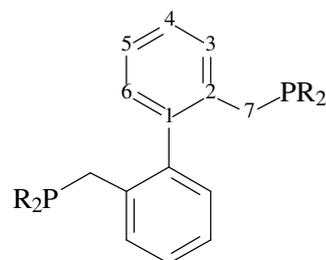
44[#] R =



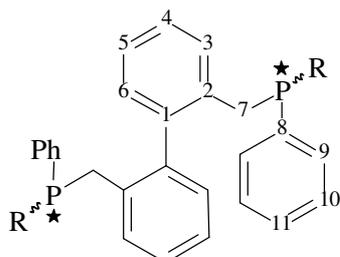
44a[#] X = OH
44b[#] X = Cl



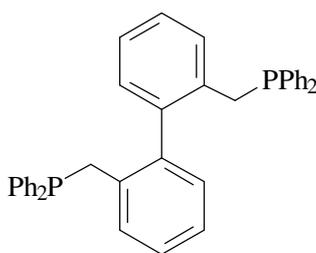
45[#] R =
45a[#] R =



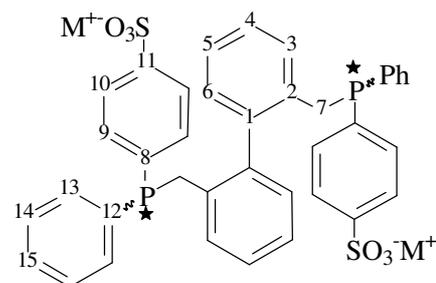
46[#] R = H
46c[#] R =



47[°] R = H
48[#] R = Me (C-12)



49^x



50^{*}

9 Literaturverzeichnis

- ¹ R. Noyori, S. Hashigushi in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio (1996), S. 553 ff.
- ² H. Alper, N. Hamel, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 2803
- ³ R. Schmid, E. A. Broger, M. Cereghetti, Y. Crameri, J. Foricher, M. Lalonde, R. K. Müller, M. Scalone, G. Schoettel, U. Zutter, *Pure & Appl. Chem.* **68** (1996), 131
- ⁴ A. Buhling, J. W. Elgersma, S. Nkrumah, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996), 2143
- ⁵ T. A. Puckette, T. J. Devon, G. W. Phillips, J. L. Stavinoha, US-Patent 4,879,416, Eastman Kodak Company (7.11.1989), [Chem. Abstr. **112** (1990), 217269k]
- ⁶ K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988), S. 142 f.
- ⁷ W. A. Herrmann, Ch. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **73** (1992), 191
- ⁸ a) E. G. Kuntz, Fr. Pat. FR 2.314.910, Rhône-Poulenc Ind., (20.6.1975) [Chem. Abstr. **87** (1977), 101944u]
b) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990), 85
- ⁹ a) L. Bexton, B. Cornils, D. Kupies, Dt. Pat. DE 34 31 643, Ruhrchemie AG, (29.8.84) [Chem. Abstr. **105** (1986), 117009n]
b) S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* (1958), 276
- ¹⁰ H. Ding, J. Kang, B. E. Hanson, Ch. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **A124** (1997), 21
- ¹¹ B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **66** (1991), 143
- ¹² cf. [3], 136
- ¹³ V. O. Illi, *Synthesis* (1979), 136
- ¹⁴ C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 5535

-
- ¹⁵ a) T. E. Müller, S. Wing-Kin Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. Wing-Wah Yam, *J. Organomet. Chem.* **484** (1994), 209
b) T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.* **551** (1998), 313
- ¹⁶ H. Zorn, H. Schindlbauer, H. Hagen, *Chem. Ber.* **98** (1965), 2431
- ¹⁷ F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, S. Nagel, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **35** (1996), 4103
- ¹⁸ M. Kühnel, *Diplomarbeit*, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (1995), 18
- ¹⁹ W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975), 7006
- ²⁰ I. Lukashewitsch, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **112** (1957), 872
- ²¹ O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **522** (1996), 69
- ²² O. Herd, *Dissertation*, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (1999), S. 98ff.
- ²³ A. C. Langmuir, *Chem. Ber.* **28** (1895), 93
- ²⁴ C. M. Suter, P. H. Scrutchfield, *J. Org. Chem.* **1** (1936), 189
- ²⁵ a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1992), S. 412
b) cf. [25a], S. 514
- ²⁶ D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **13** (1972), 121
- ²⁷ a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **107** (1995), 1456
b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 5969
- ²⁸ a) M. Hingst, *Dissertation*, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (2000)
b) M. Tepper, *Dissertation*, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (2000)
c) P. Machnitzki, *Dissertation*, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal (1999)
- ²⁹ a) W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrman, *Angew. Chem.* **107** (1995), 893
b) H. Bahrman in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol.

-
- 2, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio (1996), S. 644 ff.
- ³⁰ A. A. Muratova, O. B. Sobanova, E. G. Yarkova, A. S. Khramov, A. N. Pudovik, *Zh. Obsh. Khimi* **50** (1980), 275
- ³¹ R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982), 674
- ³² P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971), 287
- ³³ L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **91** (1958), 1583
- ³⁴ B. Prager, P. Jacobsen, P. Schmidt, D. Stern, *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Bd. 11, 4. Aufl., Verlag J. Springer, Berlin (1928), S. 185ff, S. 213 ff
- ³⁵ G. Schiemann, W. Gueffroy, W. Winkelmüller, *Liebigs Ann. Chem.* **487** (1931), 270
- ³⁶ H. Cerfontain, Y. Zou, B. H. Bakker, F. Van de Griendt, *Can. J. Chem.* **72** (1994), 1966
- ³⁷ H. Goldstein, T. Blezinger, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **20** (1937), 218
- ³⁸ L. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968), 67
- ³⁹ a) P. Mohan, A. Wickramasinghe, S. Verma, *J. Chromatogr. Sci.*, **31** (1993), 216
b) H. Behre, H.-U. Blank, G. Marzolph, W. Streicher, Dt. Pat. DE 3.531.923, Bayer AG, (7.9.1985) [Chem. Abstr. **107** (1987), 41700z]
- ⁴⁰ H. Koepernik, R. Borsdorf, *J. Prakt. Chem.* **325** (1983), 1002
- ⁴¹ F. Allisson, G. Brunner, H. E. Fierz-David, *Helv. Chim. Acta* **35** (1952), 2139
- ⁴² L. H. Lajunen, K. Räisänen, *Acta Chem. Scand.* **A31** (1977), 700
- ⁴³ a) L. Ernst, *Z. Naturforsch.* **30b** (1975), 794
b) L. Ernst, *Chem. Ber.* **108** (1975), 2030
c) L. Ernst, *Z. Naturforsch.* **30b** (1975), 788
d) L. Ernst, *J. Magn. Resonance* **20** (1975), 544
- ⁴⁴ a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1984), S. 66 ff., S. 495 f.
b) cf. [44], S. 479
c) cf. [44], S. 284 ff.
d) cf. [44], S. 309 f.

-
- e) cf. [44], S. 287
- f) cf. [44], S. 310
- g) cf. [44], S. 455
- h) cf. [44], S. 347
- ⁴⁵ L. Ernst, J. Magn. Resonance **22** (1976), 279
- ⁴⁶ K. Nishimoto, J. Phys. Chem. **67** (1963), 1443
- ⁴⁷ B. Mechin, J. C. Richer, S. Odier, Org. Magn. Reson. **14** (1980), 79
- ⁴⁸ C. Basoli, C. Botteghi, M. A. Cabras, G. Chelucci, M. Marchetti, J. Organomet. Chem. **488** (1995), C20
- ⁴⁹ cf. [29b], S. 1122
- ⁵⁰ a) I. Tóth, B. E. Hanson, Tetrahedron Asymm. **1** (1990), 895
b) I. Tóth, B. E. Hanson, M. E. Davis, Tetrahedron Asymm. **1** (1990), 913
- ⁵¹ a) J. P. Phillips, J. F. Deye, Anal. Chim. Acta **17** (1957), 231
b) J. C. Tomkinson, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. (1958), 1153
- ⁵² T. J. Hall, J. H. Hargis, J. Org. Chem. **51** (1986), 4185
- ⁵³ M. Sommovigo, M. Pasquali, P. Leoni, U. Englert, Inorg. Chem. **33** (1994), 2686
- ⁵⁴ P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto (1982), S. 259
- ⁵⁵ a) S. von Niementowski, E. Sucharda, Chem. Ber **49** (1916), 12
b) K. Matsumura, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 810
- ⁵⁶ W. Cabri, S. de Bernardinis, F. Francalanci, S. Penco, R. Santi, J. Org. Chem. **55** (1990), 350
- ⁵⁷ C. J. Cavallito, T. H. Haskell, J. Am. Chem. Soc. **66** (1944), 1927
- ⁵⁸ L. L. Merritt Jr., B. Duffin, Acta Cryst. **B26** (1970), 734
- ⁵⁹ H. Gershon, M. W. McNeil, J. Org. Chem. **36** (1971), 3494
- ⁶⁰ a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986), S. 560

- b) cf. [60a], S. 201
c) cf. [60a], S. 315
- ⁶¹ C. S. Marvel, F. E. Smith, J. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 2696
- ⁶² C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdar, Synth. Comm. **21** (1991), 495
- ⁶³ R. E. Robertson, Can. J. Chem. **35** (1957), 613
- ⁶⁴ P. Krishnan, S. Sundaram, N. Venkatasubramanian, Indian J. Chem. **B20** (1981), 731
- ⁶⁵ S. Shashidhar, M. V. Bhatt, J. Chem. Soc. Commun. (1987), 4
- ⁶⁶ H. Zinner, H. Brenken, W. Braun, I. Falk, E. Fechtner, E. Hähner, Liebigs Ann. Chem. **622** (1959), 133
- ⁶⁷ C. Willgerodt, M. Klinger, J. Prakt. Chem. **85** (1912), 191
- ⁶⁸ M. H. Goghari, A. R. Parikh, J. Inst. Chem. (India) **48** (1976), 73) [Chem. Abstr. **85** (1976), 177001g]
- ⁶⁹ V. C. Sekera, J. Am. Chem. Soc. **55** (1933), 421
- ⁷⁰ N. Neeman, A. Modiano, Y. Shor, J. Org. Chem. **21** (1956), 671
- ⁷¹ J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig (1966), S. 280 ff.
- ⁷² F. E. Arnold, S. Cantor, C. S. Marvel, J. Poly. Sci. A-1 **5** (1967), 553
- ⁷³ R. K. Bentley, F. G. Holliman, J. Chem. Soc. C (1970), 2447
- ⁷⁴ R. Pütter in *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 10/3, E. Müller (Hrsg.), Houben-Weyl, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1965), S. 8 ff.
- ⁷⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1991), S. 153 ff.
- ⁷⁶ H. Suzuki, N. Yazawa, Y. Yoshida, O. Furusawa, Y. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63** (1990), 2010
- ⁷⁷ H. A. Mauthen, J. Chem. Research M (1994), 2201
- ⁷⁸ E. M. Chen, R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967), 428

-
- ⁷⁹ N. C. Payne, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **58** (1980), 15
- ⁸⁰ a) F. Muth in *Methoden der Organischen Chemie*, **Bd. 10/3**, E. Müller (Hrsg.), Houben-Weyl, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1965), S. 676 f.
b) D. Klamann, E. Fabienke, *Chem. Ber.* **92** (1959), 712
- ⁸¹ T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974), 253
- ⁸² K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965), 84
- ⁸³ a) L. Kollár, R. Skoda-Földes, S. Mahó, Z. Tuba, *J. Organomet. Chem.* **453** (1993), 159
b) R. Skoda-Földes, L. Bánffy, J. Horváth, Z. Tuba, L. Kollár, *Monsh. Chem.* **131** (2000), 1363
- ⁸⁴ a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* (1964), 3799
b) C. P. Brock, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* **B29** (1973), 2426
- ⁸⁵ a) S. K. Arora, M. Sundaralingam, *Acta Cryst.* **B27** (1971), 1293
b) C. S. Huber, *Acta Cryst.* **B25** (1969), 1140
- ⁸⁶ O. Herd, A. Heßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **475** (1994), 99
- ⁸⁷ P. L. Johnson, C. J. Cheer, J. P. Schaefer, V. J. James, F. H. Moore, *Tetrahedron* **28** (1972), 2893
- ⁸⁸ M. Calleri, J. C. Speakman, *Acta Cryst.* **17** (1964), 1097
- ⁸⁹ R. Benassi, M. L. Schenetti, F. Taddei, P. Vivarelli, P. Dembech, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1974), 1338
- ⁹⁰ C. Chatgililoglu, M. Guerra, B. Pelli, P. Traldi, *Org. Mass. Spec.* **24** (1989), 455
- ⁹¹ S. Kozuka, H. Takahashi, S. Tamagaki, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970), 1408
- ⁹² a) D. H. Williams, R. S. Ward, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968), 966
b) B. Zeeh, J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* (1969), 111
- ⁹³ *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 3, F. W. McLafferty, D. B. Stauffer (Hrsg.), 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1989), S. 2361-1-4

-
- ⁹⁴ a) C. W. Kohlpaintner, B. E. Hanson, H. Ding, Patent WO97 39.005, Celanese Intl. Corp., (23.10.1997) [Chem. Abstr. **127** (1997), 358957e]
b) L. Lecomte, D. Sinou, J. Mol. Catal. **52** (1989), L21
c) J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991), 1684
- ⁹⁵ W. A. Herrmann, Ch. W. Kohlpaintner, Angew. Chem. **105** (1993), 1588
- ⁹⁶ L. Lecomte, D. Sinou, Phosphorus, Sulfur and Silicon **53** (1990), 239
- ⁹⁷ R. W. Eckl, T. Priermeier, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **532** (1997), 243
- ⁹⁸ K. Issleib, D. Jacob, Chem. Ber. **94** (1961), 107
- ⁹⁹ K. Sommer, Z. anorg. allg. Chem. **376** (1970), 37
- ¹⁰⁰ a) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1993), S. 10
b) cf. [100a], S. 12 f.
- ¹⁰¹ A. Spencer, J. Organomet. Chem. **270** (1984), 115
- ¹⁰² N. K. Roberts, S. B. Wild, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979), 6254
- ¹⁰³ E. C. Taylor, G. W. Mc Lay, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968), 2422
- ¹⁰⁴ E. S. Lewis, D. D. Hu, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984), 3292
- ¹⁰⁵ C. A. Bunton, V. A. Welch, J. Chem. Soc. (1956), 3240
- ¹⁰⁶ A. Klemenc, Monatsh. Chem. **10** (1917), 553
- ¹⁰⁷ N. K. Gusarova, S. F. Malyseva, Zh. Obsh. Khim. **60** (1990), 828
- ¹⁰⁸ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. Weast (Hrsg.), 53. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland (1972), S. B-120
- ¹⁰⁹ F. Y. Kwong, A. S. C. Chan, K. S. Chan, Tetrahedron **56** (2000), 8893
- ¹¹⁰ V. D. Romanenko, V. I. Tovstenko, L. N. Markovski, Synthesis **10** (1980), 823
- ¹¹¹ K. H. A. Ostoja Starzewski, P. S. Pregosin, H. Rüegger, Helv. Chim. Acta **65** (1982), 785
- ¹¹² a) J. F. Knifton, J. Organomet. Chem. **188** (1980), 223
b) T. F. Murray, J. R. Norton, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979), 4107

-
- ¹¹³ a) E. H. Huntress, F. H. Carten, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940), 511
b) H. Hübner, J. Post, Ann. Chem. **169** (1873), 21
- ¹¹⁴ M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63** (1990), 80
- ¹¹⁵ L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1958), 719
- ¹¹⁶ cf. [44a], S. 295
- ¹¹⁷ N. Maigrot, J.-P. Mazaleyrat, Synth. Commun. **3** (1985), 317
- ¹¹⁸ F. Bitterer, O. Herd, M. Kühnel, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, J. Hahn, S. Nagel, N. Rösch, Inorg. Chem. **37** (1998), 6408
- ¹¹⁹ B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, I. G. E. Wilding, J. Chem. Soc. (1948), 699, [Chem. Abstr. **42** (1946), 6741]
- ¹²⁰ L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, V. G. Toscano, Chem. Ber. **95** (1962), 581
- ¹²¹ Arbusow, Kamai, Belorossowa, Zh. Obshch. Khim. **15** (1945), 766
- ¹²² R. Boetzel, G. Hägele, J. Fluorine Chem. **68** (1994), 11
- ¹²³ H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, Chem. Ber. **98** (1965), 1681
- ¹²⁴ K. Sukata, J. Org. Chem. **53** (1988), 4867
- ¹²⁵ a) H. Westermarck, Acta Chem. Scand. **9** (1955), 947
b) E. Buncel, R. D. Gordon, T. K. Venkatachalam, J. Organomet. Chem. **507** (1996), 81
- ¹²⁶ S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, Tetrahedron Asymm. **5** (1994), 511
- ¹²⁷ E. Soulier, J.-J. Yaouanc, P. Laurent, H. des Abbayes, J.-C. Clément, Eur. J. Org. Chem. **20** (2000), 3497
- ¹²⁸ G. Becker, W. Hölderich, Chem. Ber. **108** (1975), 2484
- ¹²⁹ G. Fritz, W. Hölderich, Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976), 104
- ¹³⁰ F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. DiGiorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, J. Am. Chem. Soc. **68** (1946), 475
- ¹³¹ K. Fuji, T. Yamada, E. Fujita, Org. Magn. Reson. **17** (1981), 250
- ¹³² R. S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. **78** (1966), 413

-
- ¹³³ L. Maier, Phosphorus, Sulfur and Silicon **47** (1990), 465
- ¹³⁴ a) K. Issleib, A. Tzschach, Chem. Ber. **92** (1959), 1118
b) K. Issleib, A. Tzschach, H.-U. Block, Chem. Ber. **101** (1968), 2931
- ¹³⁵ H.-J. Cristau, Y. Ribeill, Synthesis (1988), 911
- ¹³⁶ G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976), 2109
- ¹³⁷ L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), 331
- ¹³⁸ W. A. Herrmann, Ch. W. Kohlpaintner, E. Herdtweck, P. Kiprof, Inorg. Chem. **30** (1991), 4271
- ¹³⁹ W. R. Griffiths, J. C. Tebby, Phosphorus and Sulfur **5** (1978), 101
- ¹⁴⁰ J. L. Occolowitz, J. M. Swan, Aust. J. Chem. **19** (1966), 1187
- ¹⁴¹ S. Meyerson, R. W. Vander Haar, J. Chem. Phys **37** (1962), 2458
- ¹⁴² J. H. Bowie, P. F. Donaghue, H. J. Rodda, B. K. Simons, Tetrahedron **24** (1968), 3965
- ¹⁴³ H. A. Staab, C. Wünsche, Chem. Ber. **101** (1968), 887
- ¹⁴⁴ R. G. Kostyanovsky, A. P. Pleshkova, V. N. Voznesensky, Y. I. Elnatanov, Org. Mass. Spec. **11** (1976), 237
- ¹⁴⁵ a) cf. [60a], 638 ff.
b) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl. Hrsg.: G. Bauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1981), S. 1799 ff.
c) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1980)