

**C_1 - und C_2 -symmetrische zweizählige chirale Phosphane
mit starrem Rückgrat**

Inauguraldissertation

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

von

Uwe Kühner

Wuppertal 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Oktober 2002 im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs 9, Chemie, der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater

Herrn Prof. Dr. O. Stelzer †

für die gewährten Freiräume bei der Gestaltung dieser Arbeit und die hilfreiche und engagierte Unterstützung bei der Durchführung.

Er verstarb im Januar 2002.

Herrn P.D. Dr. H. Beckers danke ich für die fachliche Beratung beim Fertigstellen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bürger danke ich für den organisatorischen Beistand.

Bei der Firma SYMYX möchte ich mich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und bei Herrn Prof. Dr. K. Kühlein für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. D.J. Brauer danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau I. Polanz danke ich für die Aufnahme der zahllosen NMR-Spektren.

Frau Dipl. Ing. E. Smets danke ich für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

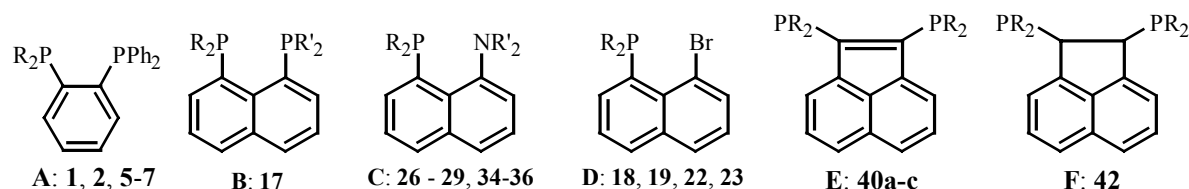
Frau Dipl. Biol. K. Behrendt danke ich für die CAS-Online-Recherchen.

Herrn J. Dönecke danke ich für die Enantiomerentrennung durch HPLC.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische und Organische Chemie, insbesondere Dipl. Chem. S. Roßenbach, Dipl. Chem. S. Schenk, Dipl. Chem. D. Hoff und meinen Laborkollegen Dipl. Chem. C. Liek und Dr. T. Nickel für das freundschaftliche Arbeitsklima.

Abstract

Novel chiral C_1 - and C_2 -symmetric chelating phosphine catalyst-ligands **A** - **F** with rigid aromatic backbones were developed and checked by both allylic Pd-catalysed stereoselective substitution and Rh(I)-catalysed hydrogenation reaction. Chiral P,P- and P,N-ligands of type **B** and **C**, respectively, as well as chelating phosphine ligands of type **E** and **F** are reported for the first time in this work.



Chiral C_1 -symmetric ligands of Type **A** were obtained by consecutive metallation and alkylation of the primary-tertiary bisphosphine **1** ($R = H$). **1** is accessible in high overall yield by cleavage of the P-N-bonds of **5** ($R = NMe_2$) with ethereal HCl and hydrogenation of the intermediately formed **2** ($R = Cl$) with $LiAlH_4$. Alkylation of **1** with the chiral tosylate **9** and the cyclic sulfate of (2*S*,5*S*)-hexane-2,5-diol (**10a**) yielded the novel ligands **7** and **6**.

The chiral C_2 -symmetric **B**-type P,P-ligand **17** ($R = R'$) was synthesized by twofold lithiation of 1,8-dibromonaphthalene (**12**) and subsequent reaction with the chiral (2*R*,5*R*)-1-chloro-2,5-dimethylphospholane (**15**).

The primary phosphine **18** (**D**, $R = H$), regarded to be a promising starting compound for C_1 -symmetric **B**-type P,P-ligands ($R \neq R'$), was prepared in a three step synthesis starting from **12**. Phosphination of **12** with n -BuLi / $CIP(NMe_2)_2$ gave **22** (**D**, $R = NMe_2$), which was treated with ethereal HCl and the dichloride **23** thus formed was hydrogenated with $LiAlH_4$ to give **18** in good overall yield. However, metallation and subsequent alkylation with **10a** of the primary phosphine **18** gave the chiral tertiary phosphine **19** in only poor yield and **19** could not be separated from accompanying by-products.

The chiral **C**-type P,N-ligands **28** and **29** were obtained from the primary 1-dimethylamino-8-phosphinonaphthalene **27** ($R = H$, $R' = Me$). **27** was synthesized in high yield by reduction with $LiAlH_4$ of diethylphosphite **26** ($R = OEt$, $R' = Me$) that was obtained from *N,N*-dimethylamino-1-naphthylamine by lithiation with n -BuLi and subsequent reaction with $CIP(OEt)_2$. Lithiation with n -BuLi of **27**, followed by alkylation with **10a** or the cyclic sulfate of (2*R*,4*R*)-pentane-2,4-diol (**10b**) afforded **28** and **29**, respectively.

The novel ligands **34** - **36** (**C**: $R'_2 = (2R,5R)$ -2,5-dimethylpyrrolidine) were prepared from the corresponding *peri*-bromine substituted derivative **31**. **31** is accessible from 1-amino-8-bromonaphthalene **30** by alkylation with **10a** in the presence of NaH. Lithiation of **31** with n -BuLi leads to the *peri*-lithiated compound **33**, which was treated with Ph_2PCl , i - Pr_2PCl and the chiral chlorophosphine **15** to give the ligands **34**, **35** and **36**, respectively, in good yield.

Novel ligands were studied in detail by 1H -, ^{13}C - and ^{31}P -nmr-spectroscopy. The spectra of **C**-type P,N-ligands **28**, **29** and **34** - **36** show unusually large $^5J(PC)$ -couplings between phosphorus and the substituents linked to the nitrogen atom. These large ^{31}P - ^{13}C -couplings indicate a hindered rotation of both the *peri*-substituted bulky phosphine- and amino groups.

The molecular structure of **34** was determined by x-ray crystallography.

Ligands **40a** - **c** of Type **E** were synthesized in good yield by twofold lithiation-phosphination reactions of 1,2-dibromoacenaphthylene with the corresponding chlorophosphines. The molecular structures of **40a** and **40c** were determined by x-ray crystallography.

Reduction of **40a** with Zn in acetic acid yielded the novel **F**-type ligand **42**. According to the x-ray structure the phosphine groups of **42** have *cis*- rather than the expected *trans*-configuration.

Abkürzungsverzeichnis

δ_X	chemische Verschiebung des Kerns X (NMR)	<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
$\nu_0\delta_A$	Resonanzfrequenz des Kerns A in Hz (NMR)	i. V.	im Vakuum
Abb.	Abbildung	Intg.	Integral (NMR)
Ac	Acetat	Kap.	Kapitel
Aufl.	Auflage	Lsg.	Lösung
dba	<i>trans, trans</i> -Dibenzylidenaceton	Lsgm.	Lösungsmittel
Bd.	Band	$^nJ(AB)$	Kopplung zwischen den Kernen A und B über <i>n</i> Bindungen (NMR)
ber.	berechnet	konz.	konzentriert
bs	verbreitertes Singulett (NMR)	LDA	Lithiumdiisopropylamid
BSA	<i>N, O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid	LP	freies Elektronenpaar
COD	Cycloocta-1,5-dien	M^+	Molekülion
COSY	correlated spectroscopy (NMR)	Me	Methyl
Cy	Cyclohexyl	min	Minuten
d	Dublett (NMR)	MS	Massenspektrometrie
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7- en	<i>m/z</i>	Masseneinheit / Ladungseinheit
de	Diastereomerenüberschuss	N	$ J(AX) + J(BX) $ (NMR)
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer (NMR)	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
DME	Dimethoxyethan	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
DMF	Dimethylformamid	NOESY	two-dimensional nuclear overhauser spektroskopie (NMR)
DPPN	1,8-Bis(diphenylphosphino)- naphthalin	Nph	Naphthyl
EA	Elementaranalyse	NMR	nuclear magnetic resonance
ee	Enantiomerenüberschuss	PAN	1-(Dimethylamino)-8- (diphenylphosphino)naphthalin
eq.	Äquivalente	Ph	Phenyl
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter	Pr	Propyl
fl.	flüssig	q	Quartett (NMR)
gef.	gefunden	qi	Quintett (NMR)
ges.	gesättigt	R.T.	Raumtemperatur
Gl.	Gleichung	S.	Seite
h	Stunde	s	Singulett (NM)
Hersg.	Herausgeber	t	Triplett (NMR)
HMBC	hetero nuclear multiple bond correlation (NMR)	<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
HMQC	gradient selected heteronuclear multiple quantum coherence (NMR)	TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethyl- ethylendiamin
hp	Heptett (NMR)	ÜM	Übergangsmetall
		vt	virtuelles Triplett (NMR)
		Zuord.	Zuordnung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Entwicklung der stereoselektiven Katalyse	1
1.2	Ligandendesign	2
1.3	Problemstellung	5
2	Liganden mit 1,2-Phenylenrückgrat	6
2.1	Synthese des primären Phosphans 1	7
2.2	Darstellung C_1 -symmetrischer Liganden mit Phenylenrückgrat	8
2.3	Charakterisierung der Verbindungen	12
3	Liganden mit 1,8-Naphthylrückgrat	19
3.2	C_2 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline	21
3.3	C_1 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline	25
3.4	1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthaline	30
3.5	(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-2,5-Dimethyl- α -naphthylpyrrolidin-Derivate	34
3.6	Charakterisierung der Verbindungen	37
4	Liganden mit 1,2-Acenaphthylen- und 1,2-Acenaphthenrückgrat	56
4.1	Darstellung von 1,2-Bisphosphinoacenaphthylenen	56
4.2	Darstellung von 1,2-Bisphosphinoacenaphthenen	58
4.3	Charakterisierung der Verbindungen	60
5	Katalyseexperimente	66
5.1	Allylische Substitution	66
5.2	Hydrierung	72
6	Zusammenfassung	74
7	Experimenteller Teil	79
7.1	Ausgangsverbindungen	79
7.2	1,2-Phenylen-Derivate	81
7.3	C_2 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline	85
7.4	C_1 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline	87
7.5	1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthaline	89
7.6	(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-2,5-Dimethyl- α -naphthylpyrrolidin-Derivate	92
7.7	Acenaphthylen- und Acenaphthen-Derivate	96
7.8	Katalyseexperimente	100
8	Tabellen	102
8.1	NMR-Daten	102
8.2	Röntgenstrukturen	129
9	Verbindungsverzeichnis	136
10	Literaturverzeichnis	138

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Entwicklung der stereoselektiven Katalyse

Vor dem Hintergrund begrenzter Ressourcen sowie zunehmender ökologischer und ökonomischer Zwänge kommt katalytischen Verfahren eine wachsende Bedeutung zu. Katalytische Verfahren vermindern die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen bzw. Drücken und senken somit den Energieverbrauch. Im Vergleich zu stöchiometrischen Reaktionen lassen sich Nebenprodukte weitgehend vermeiden. Zusätzlich zu den seit langem etablierten *heterogenen* Prozessen, wie dem Haber-Bosch-Verfahren für die Ammoniaksynthese oder dem Ostwald-Verfahren für die Salpetersäuregewinnung, nahm der Einfluss der *homogenkatalytischen* Verfahren in den letzten Jahren enorm zu. Beispiele hierfür sind das Rhône-Poulenc-Verfahren (Rh-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen mit Synthesegas)^[1], der Monsanto Essigsäure-Prozess (Essigsäuregewinnung aus Methanol und Kohlenmonoxid)^[2] und das SHOP-Verfahren (Shell Higher Olefine Process: Oligomerisierung von Ethen)^[3].

Die Entwicklung der enantioselektiven Katalyse ist eng mit der Homogenkatalyse verknüpft. Bereits zwei Jahre nachdem Wilkinson 1966 über seinen löslichen Katalysatorkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ berichtete, der in der Lage war, sterisch ungehinderte Olefine ähnlich schnell zu hydrieren wie die bekannten heterogenen Katalysatoren^[4], publizierten Horner und Mitarbeiter^[5] sowie Knowles und Sabacky^[6] zeitgleich und unabhängig voneinander Experimente zur Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrierung. In beiden Fällen fand ein durch chirale Phosphane modifizierter Wilkinson-Komplex Anwendung. Bei der Hydrierung prochiraler Acrylsäure-Derivate konnten so nennenswerte Enantiomenüberschüsse erzielt werden. Diese Entwicklung mündete in die erste großtechnische Anwendung, der Herstellung von L-DOPA, einem Wirkstoff gegen die Parkinson-Krankheit, deren entscheidender Schritt die Rh-katalysierte enantioselektive Hydrierung eines Zimtsäure-Derivats darstellt. Die dafür notwendige hohe Enantioselektivität konnte hierbei erstmals mit dem chiralen Bisphosphan DIPAMP (Abb. 1-1) erreicht werden^[7]. Die in den folgenden Jahren einsetzende rasante Entwicklung enantioselektiver katalytischer Verfahren hält bis heute unvermindert an. Sie führte zu einer Vielzahl chiraler Liganden und neuartigen katalytischen Verfahren. Im Jahr 2001 wurde die Bedeutung dieses Forschungsgebiets mit der Verleihung des Nobelpreises der Chemie an Sharpless^[8], Noyori^[9] und Knowles^[10] gewürdigt.

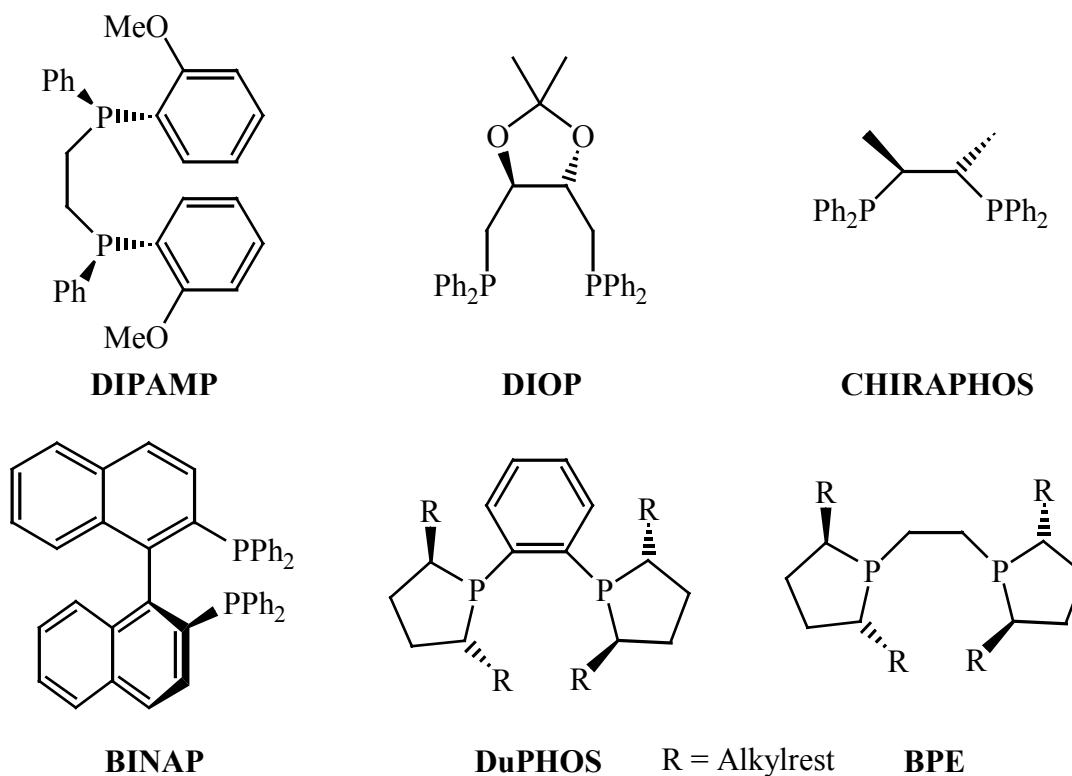


Abb. 1-1: Chirale zweizählige Phosphane

Während DIPAMP noch chirale Phosphoratome enthält, konnten erfolgreiche Experimente mit dem Liganden DIOP (Abb. 1-1) zeigen, dass auch asymmetrische Kohlenstoffatome in der Peripherie des Liganden Einfluss auf die Stereochemie der katalysierten Reaktion nehmen^[11]. Somit lassen sich Verbindungen aus dem „chiral pool“ nutzen und präparative Probleme, die bei der Synthese von P-chiralen Liganden auftreten können, umgehen. Liganden wie z.B. DIOP^[11] und CHIRAPHOS^[12] werden aus Weinsäure dargestellt. Auch Zucker^[13] oder Aminosäuren^[14] lassen sich zur Ligandensynthese verwenden. Auch axial-chirale Liganden wie z.B. BINAP^[15] werden heute mit großem Erfolg in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt.

1.2 Ligandendesign

Bei der Entwicklung von Liganden für die asymmetrische Katalyse lassen sich einige Trends aufzeigen. Zweizählige chelatisierende Liganden zeigen im Vergleich zu einzähligen Liganden meist eine höhere Selektivität. Bewährte Liganden in der enantioselektiven Hydrierung sind die Liganden vom Typ DuPHOS. Sie besitzen im Gegensatz zu DIOP, CHIRAPHOS oder BINAP ein starres Rückgrat, das die räumliche Anordnung der Substituenten R an den Phospholanringen (Abb. 1-1) und somit die Ligandenkonformation bestimmt. Im Komplex weisen diese Substituenten zum Metallzentrum und üben so Einfluss

auf die Stereochemie der katalysierten Reaktion aus. Dieser Effekt wird durch das Quadrantenmodell^[16, 17] veranschaulicht (Abb. 1-2).

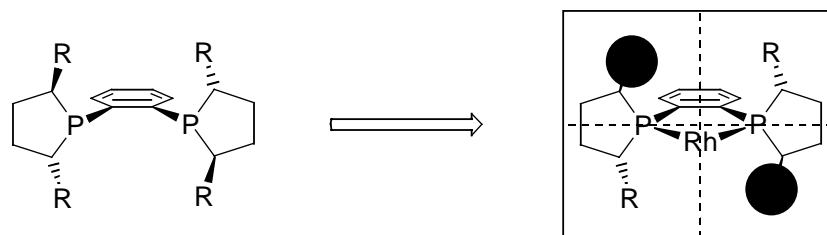


Abb. 1-2: Quadrantenmodell

Abhängig von seiner Konfiguration blockiert der Ligand jeweils ein entsprechendes Paar diagonaler Quadranten, so dass das prochirale Substrat (z.B. (*Z*)- α -(*N*-Acylamino)acrylat) selektiv entweder mit der *si* oder *re* Seite des Olefins an den Komplex koordiniert.

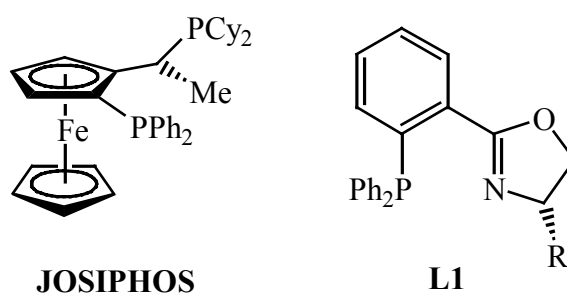
Bei den dem DuPHOS strukturell verwandten BPE-Liganden (Abb. 1-1), die anstelle des 1,2-Phenylenrückgrats über eine flexible Ethylenbrücke verfügen, ermöglicht das flexible Rückgrat räumliche Anordnungen der Substituenten im Katalysatorkomplex, bei denen die entsprechenden Quadranten weniger effektiv blockiert werden. Außerdem erfolgt die Dissoziation eines Phosphoratoms vom Metall hier leichter als bei Liganden mit starrem Rückgrat. Bei der Rh-katalysierten Hydrierung von (*Z*)- α -(*N*-Acylamino)acrylaten mit dem Liganden BPE werden daher geringere Enantiomerenüberschüsse erzielt als mit DuPHOS^[16].

In Komplexen von Liganden mit chiralem Rückgrat wie z.B. CHIRAPHOS (Abb. 1-1) folgt die asymmetrische Induktion aus der unterschiedlichen Orientierung der PPh₂-Gruppen^[18]. Katalysatorkomplexe dieser Liganden zeigen häufig eine geringere Stereoselektivität als Komplexe mit DuPHOS-Liganden, bei denen die Chiralität nicht im Rückgrat, sondern peripher jeweils an den α -C-Atomen der Phospholanringe lokalisiert ist. Der Einfluss dieser chiralen Liganden auf die Stereochemie der katalysierten Reaktion kann so unmittelbar gesteuert werden und lässt sich, wie oben erläutert, auf der Grundlage des Quadrantenmodells (Abb. 1-2) verstehen.

Während Liganden mit starrem Rückgrat grundsätzlich weniger flexibel auf den unterschiedlichen Raumbedarf verschiedener Substrate reagieren können (*substrate generality*), lassen sich Liganden vom DuPHOS-Typ in der α -Position zum Phosphor durch unterschiedliche Alkylgruppen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, *n*-Propyl- und *iso*-Propylgruppen, auf verschiedene Substrate oder Substratklassen optimieren.

Die Mehrzahl der bisher eingesetzten zweizähligen Phosphane ist C₂-symmetrisch. Die C₂-Symmetrie der Liganden reduziert die Anzahl konkurrierender diastereomerer Zwischen-

stufen, so dass hohe Stereoselektivitäten erzielt werden^[19]. Dagegen besitzen C_1 -symmetrische Liganden, wie z.B. **L1**^[20] oder JOSIPHOS^[21], zwei unterschiedliche (**L1**) bzw. verschiedenartig substituierte Donoratome (JOSIPHOS). Während die Steuerung der Reaktion bei C_2 -symmetrischen Liganden lediglich über den Raumspruch der Substituenten am Donoratom erfolgt, bieten letztere C_1 -symmetrischen Liganden die Möglichkeit, die bevorzugte Orientierung der Komplex-gebundenen Substrate durch die unterschiedlichen elektronischen Effekte der beiden Donoratome zu beeinflussen. So lässt sich nicht nur die Enantioselectivität^[22] sondern auch die Regioselectivität^[23] der Katalyse steuern. In der asymmetrischen allylischen Substitution sind die erfolgreichsten Liganden C_1 -symmetrisch^[24].

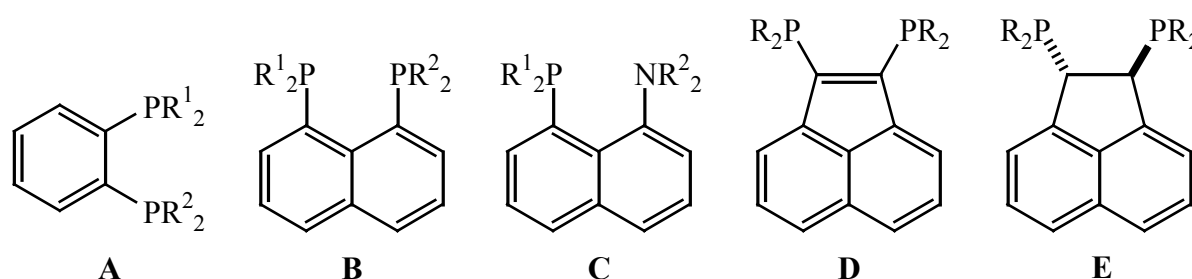


In den letzten 30 Jahren wurde eine Vielzahl von Liganden in katalytischen Reaktionen untersucht. Diese Untersuchungen erlauben bisher jedoch keine sicheren Voraussagen über die elektronischen und sterischen Anforderungen von bisher noch nicht untersuchten katalytischen Systemen. Katalysatorkomplexe von Liganden, die z.B. bei der Hydrierung von Enamiden gute Enantioselectivitäten lieferten, zeigen nicht notwendigerweise gute Ergebnisse bei der Hydrierung von Enolestern. Auch spielen die Reaktionsbedingungen, wie z.B. Lösungsmittel, Temperatur oder auch das Gegenion in kationischen Katalysatorkomplexen oft eine entscheidende Rolle. Da eine sichere Voraussage des optimalen Liganden für eine gegebene Reaktion bisher noch nicht möglich ist, verläuft die Suche nach geeigneten Katalysatoren für eine gegebene Reaktion meist nach dem „trial and error“-Prinzip. Heutzutage wird dazu vermehrt auf automatisierte Verfahren zur Untersuchung von katalytischen Systemen zurückgegriffen (kombinatorische Katalyse)^[25]. Dabei wird eine Vielzahl von Liganden in einem System getestet oder die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Katalysatormetall, Gegenion etc.) für einen gegebenen Liganden optimiert.

Da sich die Eignung von Katalysatorliganden schlecht voraussagen lässt, ist es für ein „Liganden-screening“ erstrebenswert, über eine breite Palette strukturell unterschiedlicher Liganden zu verfügen.

1.3 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung C_1 - und C_2 -symmetrischer, zweizähliger Liganden mit starrem Rückgrat. Neben P,P-Liganden mit dem bereits bekannten 1,2-Phenylenrückgrat (**A**) sollten auch 1,8-P,P- und P,N-substituierte Naphthaline (**B** bzw. **C**) synthetisiert werden. Achirale Verbindungen dieser Typen sind zwar schon literaturbekannt, enantiomerenreine chirale Derivate wurden bisher jedoch nicht beschrieben. Des Weiteren sollten achirale 1,2-P,P-substituierte Acenaphthylene (**D**) und chirale 1,2-P,P-substituierte Acenaphthene (**E**) dargestellt werden, die als Verbindungsklasse bisher noch unbekannt sind.



Besonderes Augenmerk sollte dabei auf zentrale Vorstufen und vielseitige Synthesemethoden gerichtet werden, die die Synthese unterschiedlich substituierter Liganden ermöglichen. Es wurden insbesondere primäre Phosphane und bromierte Arene als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Primäre Phosphane lassen sich deprotonieren und mit einer Vielzahl von Elektrophilen umsetzen. Bromierte Arene werden mit Lithiumorganyle in Lithioarene überführt, die sich mit Chlorphosphanen zu den entsprechenden Arylphosphanen umsetzen lassen.

Unter diesen Gesichtspunkten ergab sich folgende Aufgabenstellung:

- Entwicklung eines geeigneten primären Phosphans zur Synthese von C_1 -symmetrischen Liganden mit 1,2-Phenylenrückgrat und Darstellung von Beispielliganden;
- Entwicklung von Synthesemethoden zur Darstellung von 1,8-substituierten Naphthalinderivaten:
 - C_1 - und C_2 -symmetrische P,P-Liganden,
 - P,N-Liganden mit chiralem Rest am Phosphor,
 - P,N-Liganden mit chiralem Rest am Stickstoff;
- Synthese von P,P-Liganden, die auf dem 1,2-Acenaphthylene- und 1,2-Acenaphthenrückgrat basieren;
- Strukturelle und NMR-spektroskopische Charakterisierung von neuen Liganden;
- Untersuchung der chiralen Liganden in katalytischen Modellreaktionen.

2 Liganden mit 1,2-Phenylenrückgrat

Liganden mit 1,2-Phenylenrückgrat werden heute erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Zu den bekanntesten Vertretern gehören die DuPHOS-Liganden (Abb. 2-1). Mit DuPHOS-Liganden werden z.B. in der asymmetrischen Hydrierung Enantioselektivitäten $> 99,8\%$ erzielt^[16]. Ähnlich aufgebaut sind die Liganden **L2**^[26] und **L3**^[27].

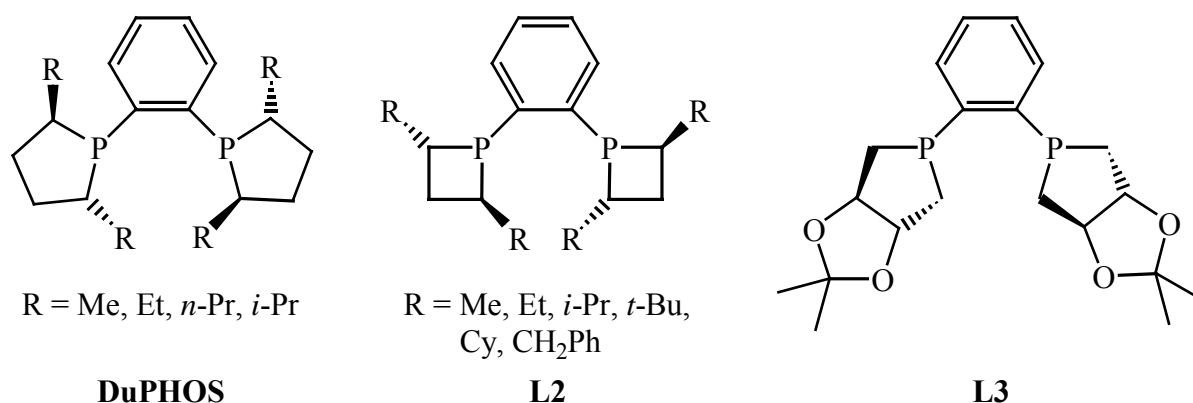
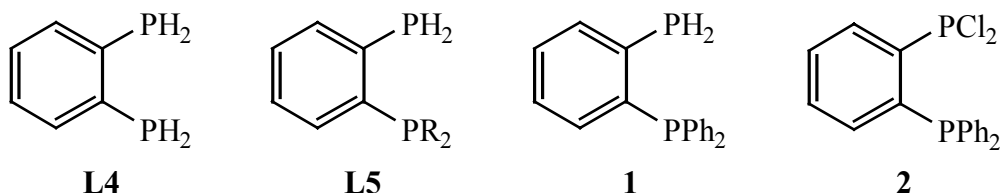


Abb. 2-1: C₂-Symmetrische Liganden mit 1,2-Phenylenrückgrat

Gemeinsam ist diesen Liganden, dass sie C₂-Symmetrie aufweisen und aus **L4** dargestellt werden können. Durch Metallierung von **L4** z.B. mit *n*-Butyllithium und nachfolgende Reaktion mit einem Elektrophil lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden aufbauen.

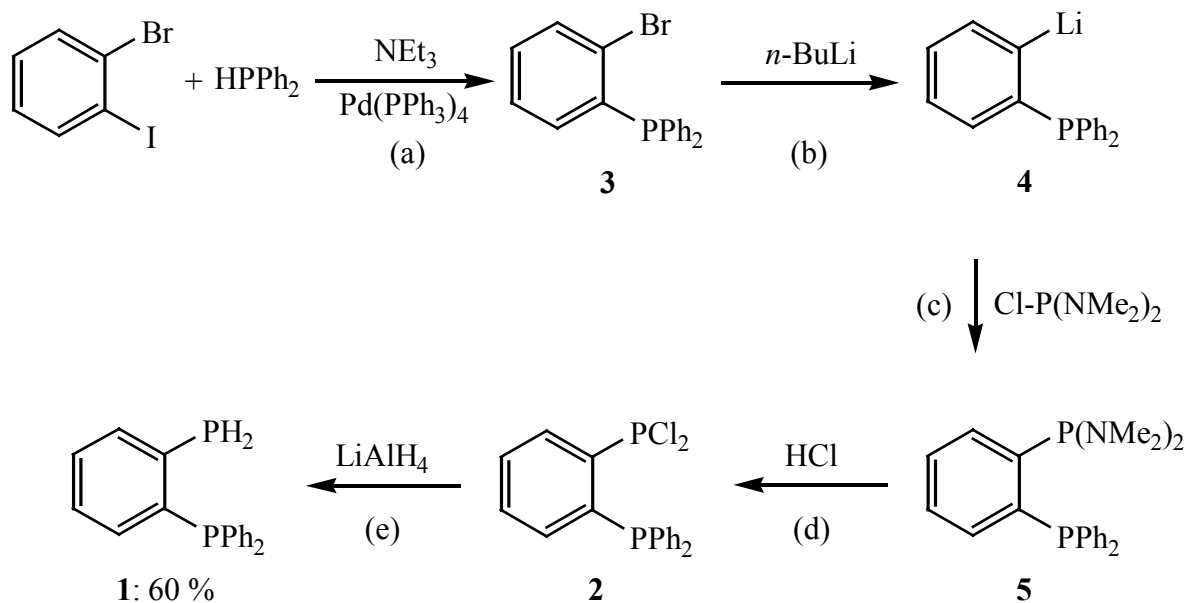
Wie in Kap. 1 beschrieben sind neben Liganden mit C₂-Symmetrie auch C₁-symmetrische Liganden wie z.B. **L5** von Interesse. Hierzu ist formal eine PH₂-Gruppe in **L4** durch eine tertiäre PR₂-Gruppe zu ersetzen. Im Gegensatz zu dem kommerziell erhältlichen diprimären Phosphan **L4** wurden Phosphane des Typs **L5** bisher nicht beschrieben.



Ausgehend vom primären Phosphan **1** sollten daher neuartige C₁-symmetrische Liganden dargestellt werden. Die Synthese von **1** sollte durch Reduktion des Dichlorphosphans **2** erfolgen.

2.1 Synthese des primären Phosphans 1

Als Vorstufe zur Synthese von **1** nach Schema 2-1 dient *o*-Bromphenyldiphenylphosphan (**3**), das über eine Hetero-Heck-Reaktion (Palladium-katalysierte P-C-Kupplung) aus Diphenylphosphan und *o*-Bromiodbenzol bei 80 °C in Toluol in 97 % Ausbeute dargestellt wurde^[28] (Schema 2-1a).



Schema 2-1

Alternativ zu dieser Reaktion haben Reetz *et al.* eine Synthese von **3** ausgehend vom preisgünstigeren 1,2-Dibrombenzol vorgeschlagen^[29]. Letzteres soll bei ca. -130 °C mit *n*-Butyllithium einfach metalliert und anschließend mit Chlordiphenylphosphan umgesetzt werden. Die vorgeschlagene Synthese erwies sich in der beschriebenen Form jedoch als nicht praktikabel, da das angegebene Lösungsmittel THF bei dieser Temperatur gefriert. Wird anstelle von THF Isopentan als Lösungsmittel verwendet, lässt sich NMR-spektroskopisch bereits bei -130 °C die Bildung zahlreicher nicht weiter identifizierter Nebenprodukte nachweisen.

Ausgehend von **3** lässt sich das Bisphosphan **5** nach Schema 2-1 in 82 % Ausbeute durch Halogen-Metall-Austausch^[30] mit *n*-Butyllithium (Schema 2-1b) und anschließende Umsetzung mit $\text{ClP(NMe}_2)_2$ (Schema 2-1c) gewinnen^[31]. Die von Schull und Knight^[32] vorgeschlagenen direkte Umsetzung von **4** mit Phosphortrichlorid hat sich in eigenen Untersuchungen nicht bewährt, da störende Nebenprodukte auftraten.

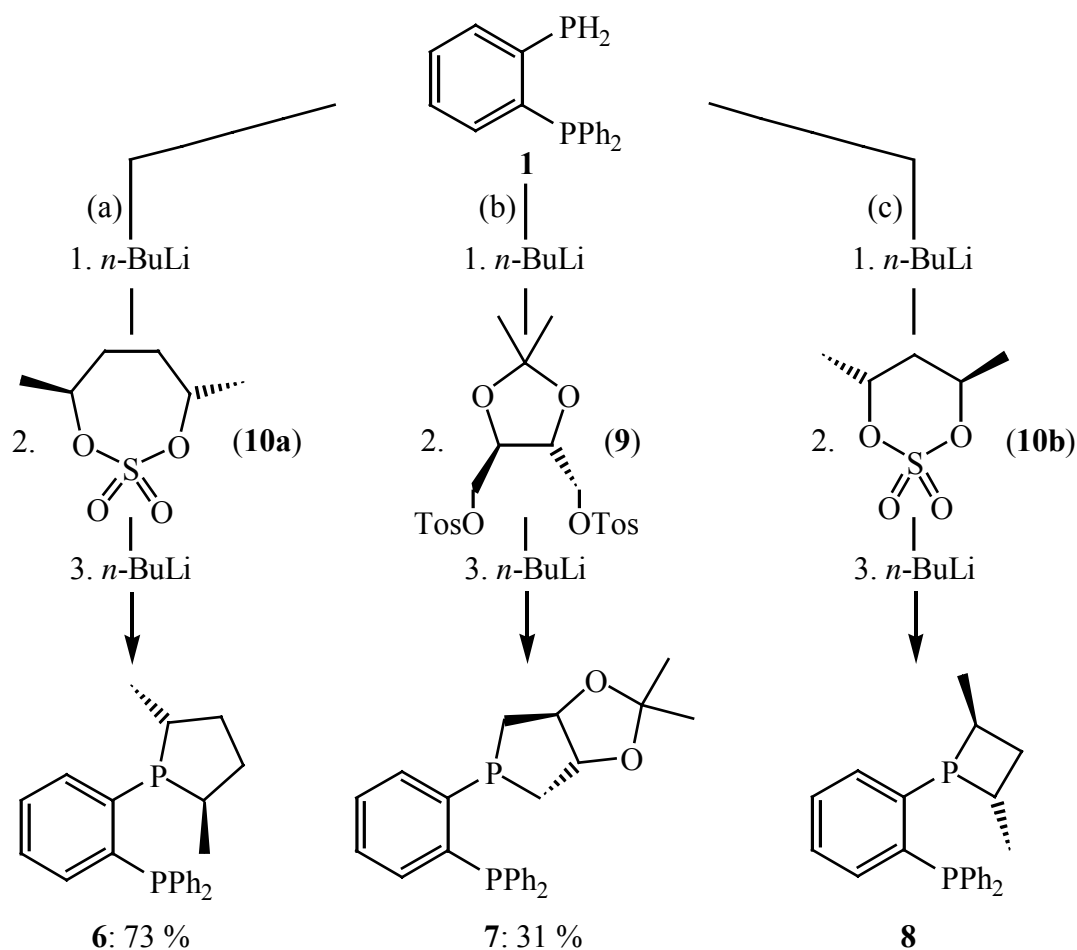
Die Spaltung von **5** bei -78 °C in Toluol mit einer etherischen Chlorwasserstofflösung (Schema 2-1d) und die anschließende Reduktion von hierbei gebildetem **2** mit LiAlH_4 in THF

bei 0 °C (Schema 2-1e) liefert das primär-tertiäre Phosphan in einer Gesamtausbeute bezogen auf eingesetztes **3** von über 60 %.

Das Phosphan **1** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das erwartete AB-Spektrum in Form von zwei Dubletts ($\delta\text{P} = 9,3$ und $-125,0$ ppm, $^3\text{J}(\text{PP}) = 93,7$ Hz). Der farblose Feststoff lässt sich ohne Schutzvorkehrungen kurzzeitig an der Luft handhaben und ist auch in Lösung nur mäßig oxidationsempfindlich.

2.2 Darstellung C_1 -symmetrischer Liganden mit Phenylenrückgrat

Zur Darstellung der C_1 -symmetrischen Liganden **6** - **8** wurde **1** nach Schema 2-2 mit dem kommerziell erhältlichen (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-toluolsulfonyl-2,3-*O*-isopropyliden-D-threitol (**9**), sowie mit den von Burk *et al.*^[33] für die Darstellung chiraler Phosphane erstmals verwendeten zyklischen Sulfaten **10a** und **10b** umgesetzt.



Schema 2-2

Zunächst wurde das primäre Phosphan **1** in THF mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit dem entsprechenden Elektrophil **9**, **10a** oder **10b** umgesetzt. Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents *n*-Butyllithium sollte dann eine Zyklisierung zum tertiären Phosphan erfolgen (Schema 2-2).

Der Verlauf der Reaktion konnte anhand der Entfärbung des tief-roten Lithiumphosphids sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach dem Ablauf der ersten nukleophilen Substitution können jeweils zwei diastereomere Zwischenstufen auftreten, da das gebildete sekundäre Phosphan P-Chiralität aufweist (Abb. 2-2).

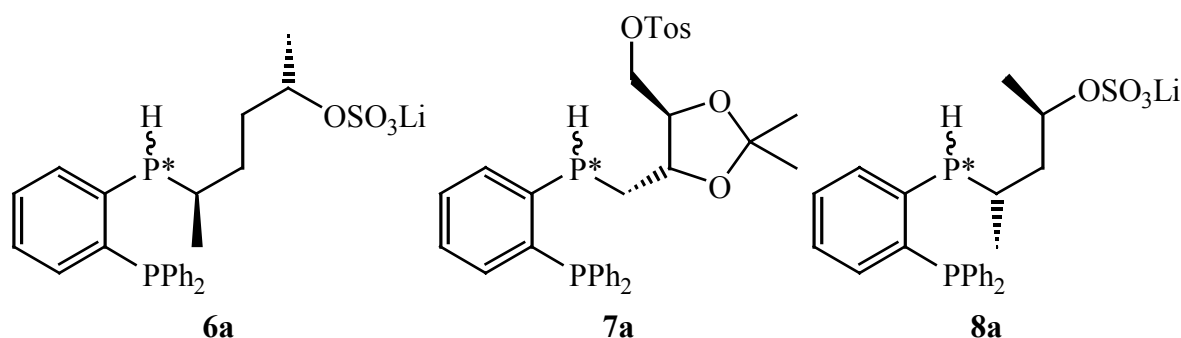
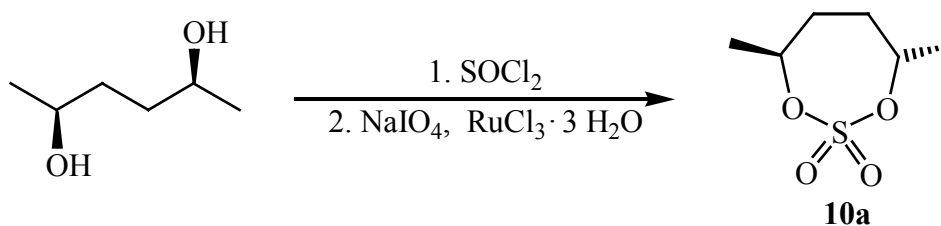


Abb. 2-2: Diastereomere Zwischenstufen bei der Umsetzung von **1** mit **10a**, **9** oder **10b** nach Schema 2-2

Über die zyklischen Sulfate lassen sich chirale Liganden mit Phospholan bzw. Phosphetan-Substituenten wie **6** und **8** darstellen. Der nach Schema 2-2b dargestellte Ligand **7** weist im Vergleich zu **6** einen Phospholanring auf, der durch die 3,4-di-äquatorialen Substituenten in einer vergleichsweise rigiden twist-Konformation fixiert wird. Die unterschiedliche Flexibilität gegenüber Konformationsänderungen der beiden 5- sowie des 4-Ringes könnte Einfluss auf die asymmetrische Induktion in Katalyseexperimenten mit diesen Liganden haben.

Die beiden zyklischen Sulfate **10a** und **10b** wurden nach Sharpless^[34] durch Umsetzung von (2*S*,5*S*)-Hexan-2,5-diol (\rightarrow **10a**) bzw. (2*R*,4*R*)-Pentan-2,4-diol (\rightarrow **10b**) mit Thionylchlorid und anschließender Ruthenium-katalysierter Oxidation mit Natriumperodat dargestellt (Schema 2-3).



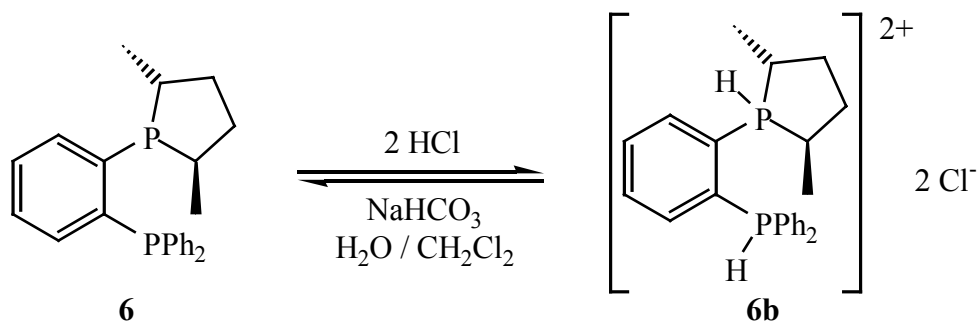
Schema 2-3

Enantiomerenreine Diole können durch enzymatische Reduktion der entsprechenden Diketone preiswert dargestellt werden. Über ihre elektrophilen zyklischen Sulfate lassen sich ausgehend von primären Phosphanen eine Vielzahl von Liganden darstellen.

2.2.1 Synthese von **6**

Die Darstellung von **6** erfolgte durch die Umsetzung des Lithiumsalzes von **1** mit dem zyklischen Sulfat **10a** (Schema 2-2a). Als Zwischenstufen konnten beide Diastereomere von **6a** im ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 7) im Verhältnis von annähernd 1:1 nachgewiesen werden.

Nach dem Abtrennen des Lithiumsulfats und Entfernen des Lösungsmittels fiel **6** als Öl in 77 % Ausbeute an. Versuche, kristallines **6** zu erhalten, waren erfolglos. Zur Darstellung des BH_3 -Adduktes wurde **6** mit BH_3 versetzt, was jedoch zu einem Produktgemisch führte. **6** ließ sich schließlich mit etherischer Chlorwasserstofflösung in Hexan zu dem Dihydrochlorid **6b** umsetzen (Schema 2-4). **6b** ist oxidationsunempfindlich, aber sehr hygroskopisch. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei Dubletts bei $\delta\text{P} = 33,5$ und $-10,0$ ppm ($^3\text{J}(\text{PP}) = 42,8$ Hz). Aus dem Dihydrochlorid **6b** lässt sich **6** durch Umsetzung mit NaHCO_3 im Zweiphasensystem Dichlormethan / Wasser quantitativ zurückgewinnen.



Schema 2-4

Der Ligand **6** enthält zwei Stereozentren. Eine Epimerisierung von einem Stereozentrum sollte daher zu zwei Diastereomeren führen. Aufgrund der ^{31}P - ^{31}P -Kopplung wären in diesem Fall im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier Dubletts zu beobachten. Es erscheinen jedoch nur zwei Dubletts bei $\delta\text{P} = 1,0$ und $-9,8$ ppm ($^3\text{J}(\text{PP}) = 159,8$ Hz). Darüber hinaus ist auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Satz Resonanzen von **6** zu beobachten. Es wird allgemein angenommen, dass die nukleophile Substitution der Sulfat-Gruppe in den zyklischen Sulfaten von Diolen unter Inversion der beiden Stereozentren erfolgt. Für die Synthese der DuPHOS-Liganden ist das experimentell belegt^[16]. Die Enantiomerenreinheit des Produkts ist somit nur von der Reinheit des Edukts ($ee > 99\%$) abhängig.

6 ist nur mäßig luftempfindlich und auch in Lösung tritt Oxidation nur langsam ein.

2.2.2 Synthese von **7**

Die Synthese von **7** erfolgte gemäß Schema 2-2b durch Umsetzung des Lithiumphosphids mit **9**. Nach Zugabe von einem Äquivalent *n*-Butyllithium ließen sich in der Reaktionslösung **7** und **1** im Verhältnis 1:1 ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen. Diastereomere Zwischenstufen wurden dagegen nicht beobachtet. Möglicherweise erfolgt der Ringschluss aus dem sekundären Phosphan **7a** bereits in Gegenwart von nicht abreagiertem Lithiumphosphid. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents *n*-Butyllithium reagierte **1** vollständig ab.

Durch Umkristallisation aus Methanol konnte **7** als farbloses Pulver in 31 % Ausbeute isoliert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** treten Dubletts bei $\delta\text{P} = 7,0$ und $-13,0$ ppm ($^3\text{J}(\text{PP}) = 155,3$ Hz) auf.

Da die nukleophile Substitution nicht an den Stereozentren von **9** erfolgt, sollte sich deren Konfiguration während der Reaktion nicht ändern. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** erscheint nur ein Satz von Signalen und auch bei analogen Reaktionen wurde in der Vergangenheit keine Epimerisierung beobachtet^[27, 35].

2.2.3 Synthese von **8**

Phosphetane sind aufgrund der höheren Ringspannung weniger stabil als Phospholane. Bei der Synthese von **8** tritt eine bimolekulare Reaktion in Konkurrenz zur intramolekularen Zyklisierung^[36]. Daher wurde das Phosphid zu einer Lösung des zyklischen Sulfats **10b** getropft und die Zyklisierung bei großer Verdünnung durchgeführt (Schema 2-2c)^[26, 37]. Diese Konkurrenzreaktion wurde bei der Phospholansynthese nicht beobachtet.

In der ersten Stufe bildeten sich erwartungsgemäß die beiden Diastereomere von **8a** im Verhältnis 1:1. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Dubletts für jedes Diastereomere zu erkennen, wobei die Resonanz der PH-Gruppe im ^{31}P -NMR-Spektrum aufgrund der $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung eine zusätzliche Dublett-Feinstruktur aufweist (siehe Tabelle 7). Die Ringschluss-Reaktion verlief jedoch unter Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten. Das Hauptprodukt erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta\text{P} = 19,2$ bzw. $-12,1$ ppm ($^3\text{J}(\text{PP}) = 120,8$ Hz). Die Resonanz bei $\delta\text{P} = 19,2$ ppm liegt im typischen Bereich für 1-Aryl-2,4-Dimethylphosphetane^[26a], während die chemische Verschiebung von $\delta\text{P} = -12,1$ ppm für *ortho*-substituierte Triphenylphosphane charakteristisch ist^[39].

Nach dem Entfernen anorganischer Salze fiel ein Öl an. Ein kristallines Produkt konnte nicht erhalten werden. Versuche, das Boran- oder HCl-Addukt von **8** bzw. den aus der Reaktion mit Pd(COD)Cl₂ gewonnen PdCl₂L-Komplex (L = **8**) zu isolieren, blieben erfolglos.

2.3 Charakterisierung der Verbindungen

Die Verbindungen **1**, **6**, **6b** und **7** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. In den Massenspektren sind in allen Fällen die Signale des Moleküliions und des für Triphenylphosphan-Derivate charakteristischen^[38] 9-Phosphafluorenyl-Kations bei $m/z = 183$ zu beobachten.

1, **6** und **7** besitzen jeweils zwei nicht-äquivalente P-Atome. Diese bilden ein AB-Spinsystem (im Fall von **1**: AX-Spinsystem). In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sind jeweils zwei Dubletts zu beobachten. Die Signale der P-Atome der PPh₂-Gruppen erscheinen in einem charakteristischen Bereich für *ortho*-substituierte Triphenylphosphane^[39] zwischen $\delta P = -9,3$ und $-13,0$ ppm. Die PH₂-Gruppe in **1** erzeugt eine Resonanz bei $\delta P = -125,0$ ppm, die im ³¹P-NMR-Spektrum aufgrund der ¹J(PH)-Kopplung (202,2 Hz) zu einem Triplett aufspaltet. Primäre Phosphane weisen üblicherweise chemische Verschiebungen zwischen -100 und -150 ppm auf und die ¹J(PH)-Kopplungen betragen ca. 200 Hz^[40]. Dem gegenüber erscheinen die Signale der Phospholangruppen in **6** und **7** bei $\delta P = 1,0$ ppm (³J(PP) = 159,8 Hz) bzw. 7,0 ppm (³J(PP) = 155,5 Hz). Ihre chemischen Verschiebungen entsprechen denen der DuPHOS-Liganden^[16] bzw. **L3**^[27].

Die ³J(PP)-Kopplungen von **6** und **7** liegen mit 159,8 bzw. 155,3 Hz in dem Bereich, der für Verbindungen diesen Typs zu erwarten ist. ³J(PP) ist abhängig von der Orientierung der freien Elektronenpaare der betreffenden P-Atome. Sind die freien Elektronenpaare der koppelnden P-Atome zueinander ausgerichtet ist ³J(PP) groß (bis 200 Hz), weisen sie in entgegengesetzte Richtungen ist ³J(PP) klein (ca. 20 Hz)^[41]. Es wird angenommen, dass die freien Elektronenpaare der P-Atome in **6** und **7** aufgrund der raumerfüllenden Substituenten nach innen, d.h. in Richtung einer Ebene die senkrecht zum Aromaten zwischen den beiden Donoratomen verläuft, weisen (Abb. 2-3)^[31]. Die Festkörperstrukturen analoger 1,2-Bis(phosphino)benzole weisen ebenfalls eine solche Konformation auf^[27, 31].

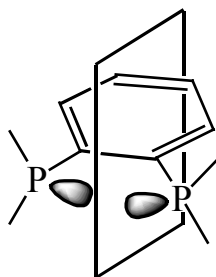


Abb. 2-3

Diese Annahme wird darüber hinaus durch *long-range*-Kopplungen zwischen dem P-Atom der Diphenylphosphinogruppe und den C-Atomen der Phospholanringe in **6** und **7** gestützt. Der Betrag der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung über vier und mehr Bindungen ist abhängig von der Ausrichtung des freien Elektronenpaars am Phosphor und der räumlichen Nähe des C-Atoms zum Phosphor (sog. *through-space coupling*)^[42]. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** wird bei den Signalen der Phospholan-Kohlenstoffatome C14 (Abb. 2-5 bzw. Abb. 2-9) eine Aufspaltung aufgrund der $^4\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung von 9,4 bzw. 11,4 Hz beobachtet. ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen dieser Größenordnung werden nur beobachtet wenn das freie Elektronenpaar in Richtung des betreffenden C-Atoms orientiert ist.

Aufgrund der Chiralität der Moleküle sind die Phenylgruppen der PPh_2 -Einheiten in **6** und **7** diastereotop und es wird der doppelte Satz an Signalen beobachtet.

2.3.1 Winkelabhängigkeit von Kopplungskonstanten

Die Größe der $^2\text{J}(\text{PC})$ - und $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten ist abhängig von der Orientierung des freien Elektronenpaars am Phosphor gegenüber dem koppelnden Kern (Abb. 2-4)^[43]. Diese wird durch den Diederwinkel φ zwischen freiem Elektronenpaar und C-X-Bindung (X = C, H) definiert.

Bei $\varphi = 0^\circ$ ist das freie Elektronenpaar synperiplanar zu der C-C-Bindung ausgerichtet und $^2\text{J}(\text{PC})$ nimmt den Maximalwert an. Bei $\varphi = 90^\circ$ und 180° ist $^2\text{J}(\text{PC}) \approx 0$. Zwischen $\varphi = 90$ und 180° nimmt $^2\text{J}(\text{PC})$ üblicherweise negative Werte an. Auch für $^2\text{J}(\text{PH})$ wird bei $\varphi = 0^\circ$ ein Maximalwert und zwischen 90° und 120° ein Minimalwert erreicht. Bei einem Winkel von $\varphi = 180^\circ$ wird ein zweites Maximum erreicht, das jedoch deutlich unter dem bei $\varphi = 0^\circ$ liegt.

Die Größe der Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{HH})$, $^3\text{J}(\text{PH})$ und $^3\text{J}(\text{PC})$ ist abhängig vom Diederwinkel der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen (Abb. 2-4). Dieser Zusammenhang wird bei ^1H - ^1H -Kopplungen durch die Karplus-Kurve beschrieben^[44]. Im Zuge der Strukturaufklärung von Zucker-Phosphat-Resten in Nukleotiden konnte eine Korrelation zwischen den experimentell ermittelten Diederwinkeln und der über die P-C-C-H-Bindung übertragenen

Kopplung ${}^3J(\text{PH})$ ermittelt werden^[45]. Analoge Beziehungen wurden ebenfalls für die ${}^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten und den P-C-C-C-Diederwinkel φ von Dimethyl-2-Norbornylphosphan berichtet^[46].

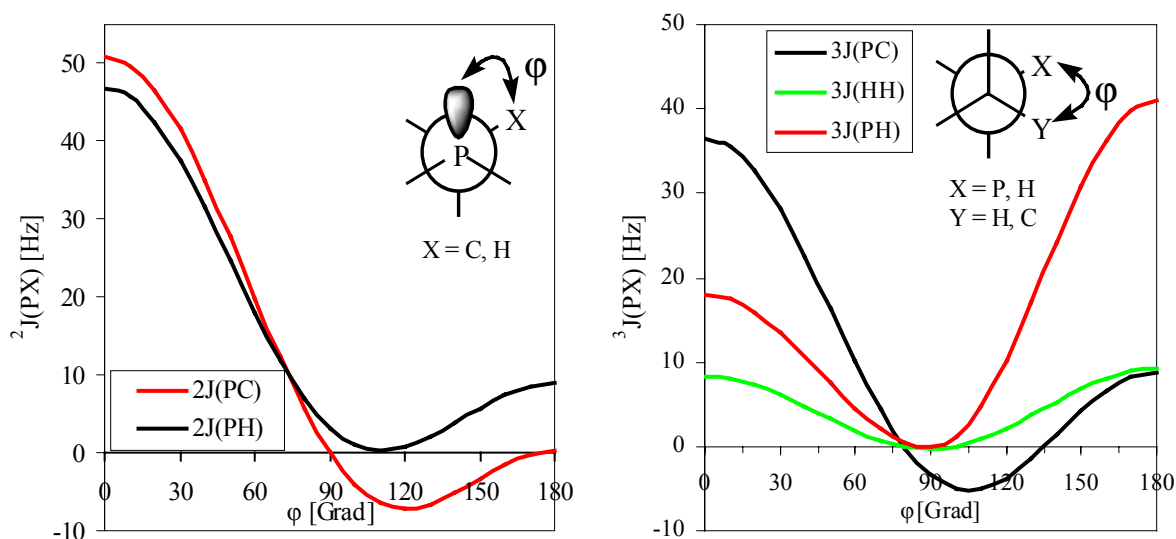


Abb. 2-4: Abhängigkeit der Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{PC})$, ${}^2J(\text{PH})$, ${}^3J(\text{PC})$, ${}^3J(\text{HH})$ und ${}^3J(\text{PH})$ vom Winkel φ

Die Kopplungskonstanten ${}^3J(\text{HH})$, ${}^3J(\text{PH})$ und ${}^3J(\text{PC})$ haben jeweils ein Maximum bei $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$. ${}^3J(\text{PH})$ und ${}^3J(\text{HH})$ durchlaufen ein Minimum bei $\varphi = 90^\circ$, während das Minimum der ${}^3J(\text{PC})$ -Kopplung zwischen $\varphi = 105^\circ$ und $\varphi = 110^\circ$ liegt, wobei ${}^3J(\text{PC})$ auch negative Werte annehmen kann. Die in Abb. 2-4 dargestellten Daten für ${}^3J(\text{PH})$ stammen von Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor, die, im Gegensatz zu den hier betrachteten Verbindungen, kein freies Elektronenpaar am Phosphor aufweisen. In dreifach koordinierten Phosphanen können im Bereich $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ deutlich größere Kopplungen beobachtet werden, so dass hier nicht pauschal $J(\text{PH}_{\text{anti}}) > J(\text{PH}_{\text{syn}})$ angenommen werden kann^[47].

Wenngleich die den Kurven zugrunde liegenden Gleichungen streng genommen nur für die jeweils untersuchten Systeme gelten, sollten sie sich dennoch zumindest qualitativ auf die in dieser Arbeit dargestellten analogen Verbindungen übertragen lassen.

2.3.2 Phospholanring von 6

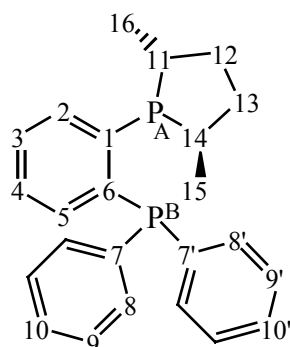


Abb. 2-5: Die freien Elektronenpaare sind in Richtung des Betrachters orientiert

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der C-Atome des Phospholanrings im erwarteten Bereich^[16]. Die Resonanzen der Methylgruppen C15 und C16 lassen sich mit Hilfe der $^2\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung zuordnen. Aus der Newman-Projektion (Abb. 2-6) ist zu ersehen, dass C15 in Richtung des freien Elektronenpaars zeigt, während C16 antiperiplanar orientiert ist. Das Methyl-Signal bei $\delta\text{C} = 17,2$ ppm zeigt eine Dublett von Dublett-Feinstruktur mit einer Aufspaltung von 5,1 bzw. 2,0 Hz, die der $^2\text{J}(\text{PC})$ bzw. $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung zugeordnet werden kann. Demgegenüber weist die Methyl-Resonanz bei 20,6 ppm eine Dublettaufspaltung von $^2\text{J}(\text{PC}) = 36,1$ Hz auf. Nach Abb. 2-6 lässt sich letztere Resonanz C-Atom 15 zuordnen, während $^2\text{J}(\text{PC}16)$ ($\varphi = 180^\circ$) erwartungsgemäß wesentlich kleiner ausfällt.

Die Zuordnung der anderen ^{13}C -Signale erfolgte aufgrund von DEPT135 sowie von H-H- und C-H-Korrelationspektren.

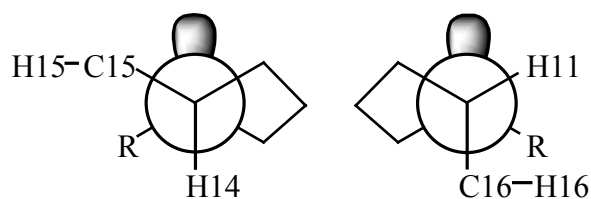


Abb. 2-6: Newman-Projektion von 6; Blickrichtung entlang der C14-P- bzw. C11-P-Bindung

Die Protonen des Phospholanrings und die P-Atome von 6 bilden ein $\text{A}_3\text{B}_3\text{CDEFGHXY}$ -Spinsystem (A - H = ^1H ; X, Y = ^{31}P), da die Protonen der Methylengruppen H12 und H13 diastereotop sind. Die Kopplung zwischen dem P-Atom der Diphenylphosphangruppe und den Protonen des Phospholanrings sind jedoch zu klein um beobachtet zu werden. Durch Auswertung des $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums nach den Regeln 1. Ordnung und eine anschließende *assignment iteration* und Simulation mit Hilfe der Software gNMR^[49] konnten die H-H-Kopplungskonstanten im Phospholanring ermittelt werden. Die $^2\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen

besitzen üblicherweise ein negatives Vorzeichen^[44] und wurden entsprechend in der Simulation berücksichtigt.

Mit den so ermittelten Kopplungskonstanten wurde das gleiche Verfahren auf das ³¹P-gekoppelte ¹H-NMR-Spektrum angewendet (Abb. 2-7). Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

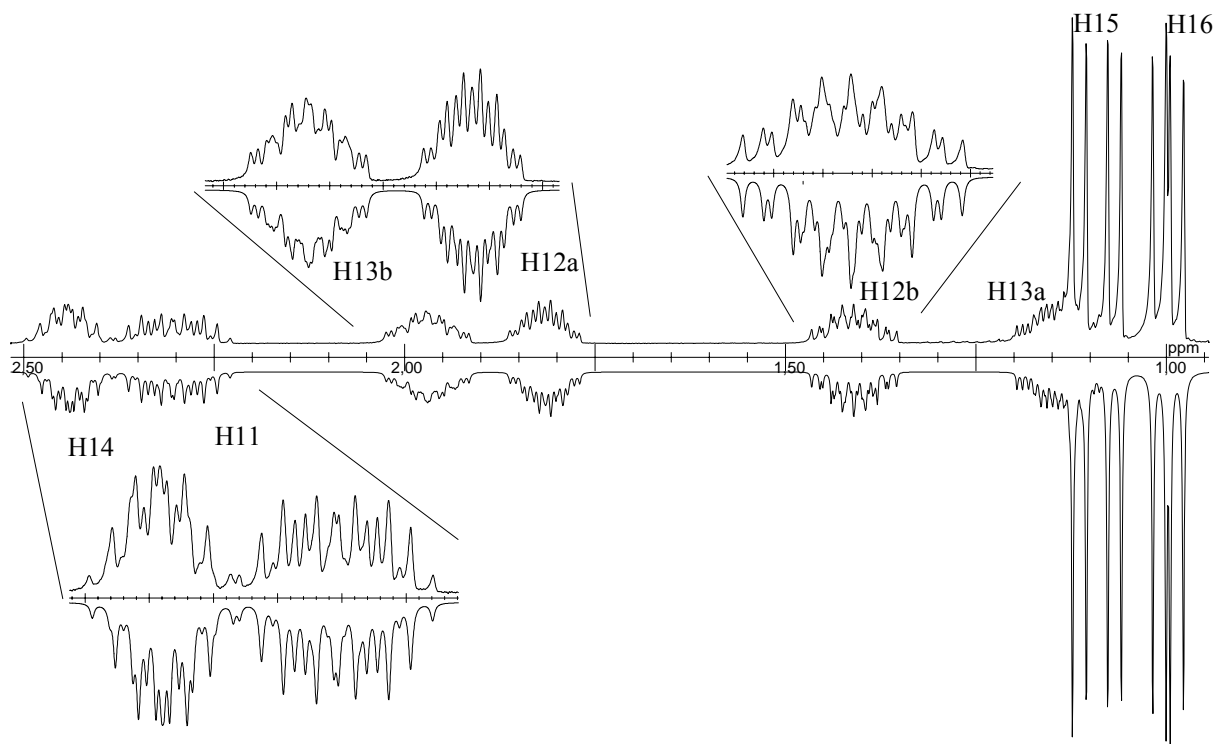


Abb. 2-7: Aliphatischer Teil des ¹H-NMR-Spektrums von **6** (400,13 MHz) (oben: experimentelles (C₆D₆); unten: simuliertes Spektrum)

Fünfringe mit einem endozyklischen Heteroatom können in einer planaren (C_{2v} -Symmetrie), *envelope*- (Briefumschlag, C_s -Symmetrie) oder *twist*-Konformation (Halbsessel, C_2 -Symmetrie) vorliegen^[48]. Die *envelope*- und die Halbsesselform sind üblicherweise nicht starr, sondern die einzelnen Ringatome nehmen nacheinander die aus der Ringebene herausragenden Positionen ein (Pseudorotation). Daher sind keine signifikanten Unterschiede in den ²J(PC)-Kopplungen der Methylenkohlenstoffatome C12 und C13 von **6** zu erwarten. Tatsächlich betragen die entsprechenden ²J(PC)-Kopplungen in **6** 2,0 bzw. 3,1 Hz.

2.3.3 Phospholanring von **7**

Die Protonen des Phospholanrings bilden mit den P-Atomen von **7** ein ABCDEFXY-Spinsystem (A - F = ¹H; X, Y = ³¹P). Eine genauere Auswertung der ¹H-¹H- und ³¹P-¹H-Kopplungen erfolgte über eine *assignment iteration* mit der Software gNMR^[49] (Tabelle 14, Abb. 2-8).

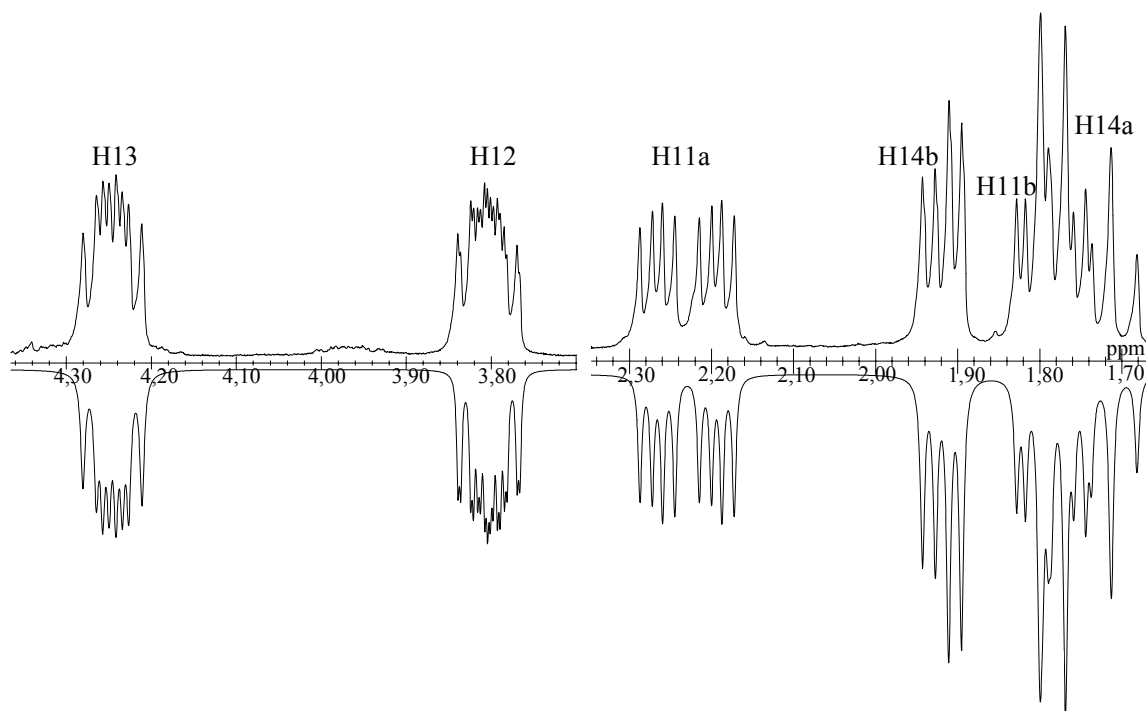


Abb. 2-8: H11 - H14 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 7 (400,13 MHz) (oben: experimentelles (C_6D_6); unten: simuliertes Spektrum)

Um eine Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erleichtern wurde eine Geometrieoptimierung auf dem semiempirischen PM3-Niveau durchgeführt (Abb. 2-9)^[50]. Der Phospholanring liegt demzufolge in einer Halbsesselform vor, in der die Sauerstoffatome, wie erwartet, äquatoriale Positionen und H12 bzw. H13 axiale Positionen einnehmen. Diese Konformation entspricht der, die in der Festkörperstruktur von **L3** beobachtet wird^[27].

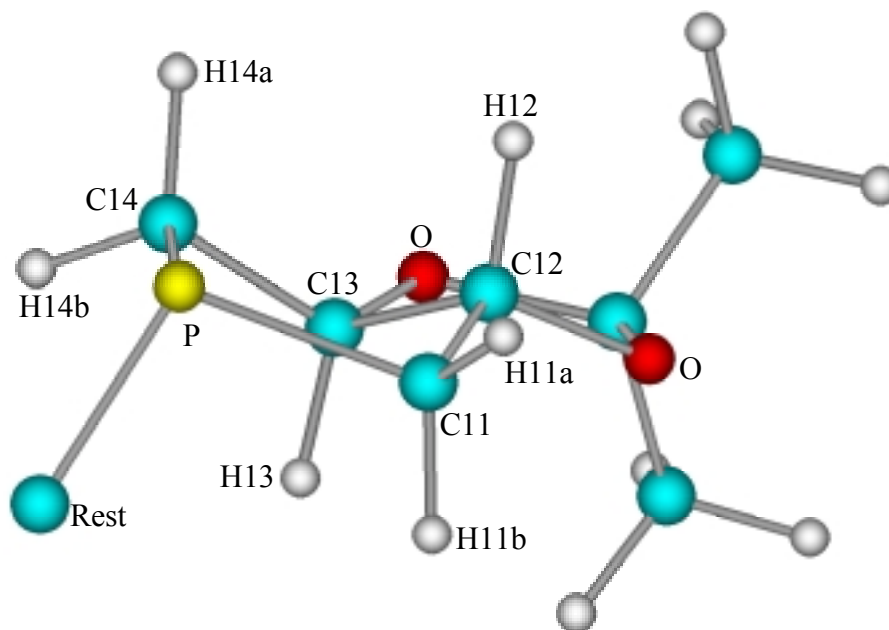


Abb. 2-9: Berechnete Geometrie des Phospholanrings von 7, der Triphenylphosphanrest wurde der besseren Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet

Die Methylen-Signale von H11b und H14a zeigen eine für axial-axiale Kopplungen in Ring-systemen charakteristische^[44] $^3J(\text{HH})$ -Kopplung zu H12 bzw. H13 von > 12 Hz. Somit kann eine axiale Stellung der H-Atome H11b und H14a angenommen werden. Da die Resonanz von H14a eine $^2J(\text{PH})$ -Kopplung von 22,4 Hz aufweist, während das Signal von H11b keine erkennbare $^2J(\text{PH})$ -Kopplung zeigt, kann weiter angenommen werden, dass H14a oberhalb der Ringebeine in Richtung des freien Elektronenpaares am Phosphor angeordnet ist. Demgegenüber liegt H11b unterhalb der Ringebeine und in entgegengesetzter Richtung zum freien Elektronenpaar. Die Kopplungen $^3J(\text{H11a-H12})$ und $^3J(\text{H13-H14b})$ sind mit 6,0 und 6,2 Hz in einem Bereich der bei axial-äquatorialen $^3J(\text{HH})$ -Kopplungen beobachtet wird. Die Zuordnung der Signale und der ^1H - ^1H -Kopplungen wurde anhand der Diederwinkel der berechneten Struktur und der daraus mit Hilfe der Karplus-Beziehung berechneten theoretischen Kopplungskonstanten überprüft (Tabelle 1).

$$\text{Karplus-Beziehung: } ^3J(\text{HH}) = \begin{cases} -0,28 + 8,5 \cos^2 \varphi & \text{für } 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ -0,28 + 9,5 \cos^2 \varphi & \text{für } 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{cases}$$

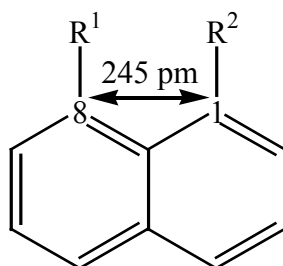
Tabelle 1: Berechnete und gefundene $^3J(\text{H}^k\text{H}^l)$ -Kopplungskonstanten

k-l	φ [°]	J(ber.) [Hz]	J(gef.) [Hz]
11a-12	42,4	4,4	6,0
11b-12	168,0	8,8	12,6
12-13	174,0	8,8	9,3
13-14a	165,3	8,6	12,3
13-14b	40,1	4,7	6,2

Die berechneten und experimentellen Kopplungskonstanten geben den bereits erwähnten unterschiedlichen Betrag von axial-äquatorialen und axial-axialen $^3J(\text{HH})$ -Kopplungen deutlich wieder. Es wird daher auch in Lösung eine diäquatoriale Anordnung des Dioxolansubstituenten von **7** angenommen.

3 Liganden mit 1,8-Naphthylrückgrat

Liganden mit Donorgruppen in der 1,8-(*peri*)-Stellung von Naphthalinen besitzen ein starres Rückgrat. Die Substituenten in 1,8-Position stehen auf Deckung und der Abstand der Kohlenstoffatome C1 und C8 ist mit 245 pm^[51] kleiner als die Summe der van der Waals Radien von zwei Stickstoffatomen (290 pm)^[52]. Die daraus resultierende sterische Behinderung der Substituenten beeinflusst die Basizität von Donoratomen in diesen Positionen und hat Folgen für die Koordinationschemie.



3.1.1 Proton-Sponge Verbindungen

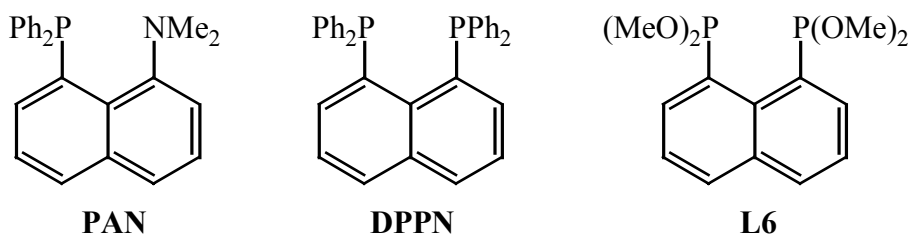
Ein Beispiel für einen solchen sterischen Effekt zeigt sich bei 1,8-Diaminonaphthalinen. Die Acidität der einfach protonierten Verbindung sinkt zunächst wie erwartet mit zunehmender N-Methylierung von $pK_a = 4,61$ ($R^1 = R^2 = NH_2$) auf 6,43 ($R^1 = NMe_2$, $R^2 = NHMe$). Mit der Einführung einer vierten Methylgruppe ($R^1 = R^2 = NMe_2$) steigt die Basizität der Aminogruppen jedoch sprunghaft auf $pK_a = 12,34$ ^[53]. Dieser starke Anstieg ist nicht durch den induktiven Einfluss einer einzelnen Methylgruppe, sondern durch die starke sterische Abstoßung der eng benachbarten Methylgruppen zu erklären. Die Aminogruppen werden in einer Konformation fixiert, in der die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zueinander gerichtet sind; die Dimethylaminogruppen werden aus der gemittelten Ringebene gedrängt^[54] und das Naphthalingerüst verzerrt.

Durch die Aufnahme eines Protons wird eine starke, symmetrische N-H-N-Brücke ausgebildet^[55], die elektrostatische Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen minimiert und das Naphthalinrückgrat wieder in eine energetisch günstige planare Konformation überführt. Diese Verbindungen binden selbst in Gegenwart von starken Säuren wie Perchlorsäure ungeachtet ihrer zwei Aminofunktionen nur ein Proton^[56]. Aufgrund der sterischen Abschirmung verlaufen Protonentransferreaktionen nur außerordentlich

langsam, so dass diese Verbindungen ihrer hohen Basizität und kinetischen Trägheit zufolge als „Proton-Sponges“ (Protonenschwämme) bezeichnet werden.

3.1.2 Koordinationschemie

Chirale enantiomerenreine P,P- oder P,N-Liganden mit 1,8-Naphthalinrückgrat sind bisher nicht bekannt. Schmutzler und Mitarbeiter berichteten über das in seiner racemischen Form isolierte 1,8-Bis(*t*-butylphenylphosphino)naphthalin^[57]. In der Katalyse wurden bisher nur einige wenige achirale Liganden eingesetzt. Als einzähniger Phosphanligand wurde PAN in der Rh(I)-katalysierten Hydrierung von 1-Hexen getestet^[58], DPPN wurde mit Erfolg in der Pd-katalysierten reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol^[59] und für Heck-Reaktionen^[60] eingesetzt.



Bisher sind nur wenige Beispiele von Komplexen derartiger 1,8-substituierter Naphthaline charakterisiert. In diesen ÜM-Komplexen liegt das Metallatom aufgrund seiner Größe nicht in der Ringebene zwischen den Donoratomen, sondern ober- oder unterhalb dieser Ebene (Abb. 3-1).

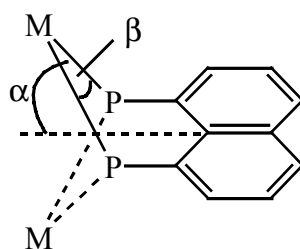
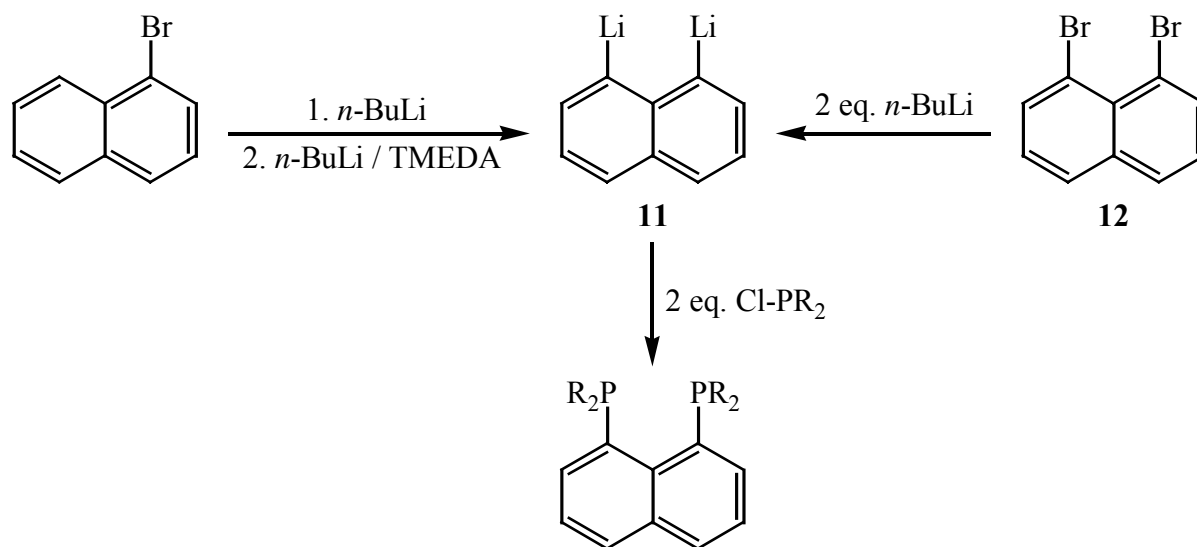


Abb. 3-1

Im Fall von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\text{DPPN})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beträgt der Winkel α zwischen der Ringebene des Naphthalins und der Koordinationsebene $33,2^\circ$ ^[61]. Auch in den Komplexen $[\text{Mo}(\text{DPPN})(\text{CO})_4]$ ^[62], $[\text{Pd}(\text{L6})\text{Cl}_2]$ ^[63] und $[(\text{PAN})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ ^[64] fallen die Koordinationsebene und die Ebene des Naphthalingerüsts nicht zusammen. Die Bisswinkel β liegen üblicherweise zwischen 80 und 90° .

3.2 C₂-Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline

Über 1,8-substituierte Bisphosphane, wie z.B. 1,8-Bis(dimethylphosphino)naphthalin (R = Me in Schema 3-1) wurde bereits Anfang der achtziger Jahre berichtet^[65]. In der Folge wurden das 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin (R = Ph)^[66] und weitere Derivate mit anderen aliphatischen Resten R synthetisiert^[57].

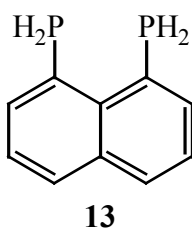


Schema 3-1

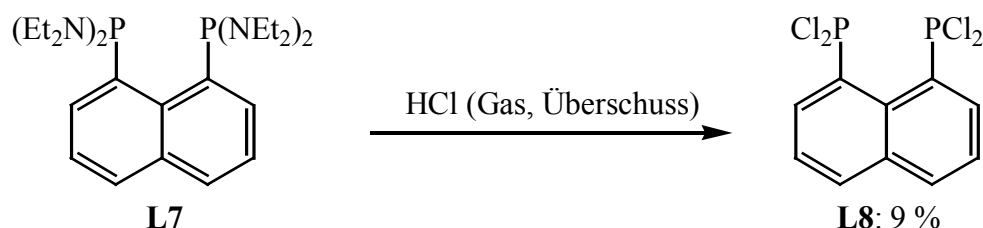
Allen Synthese ist gemeinsam, dass sie von dem 1,8-Dilithionaphthalin **11** ausgehen, welches mit den entsprechenden Chlorphosphanen umgesetzt wurde (Schema 3-1). **11** lässt sich aus dem kommerziell erhältlichen 1-Bromnaphthalin in einer zweistufigen Synthese erzeugen. Einfacher ist die Synthese aus 1,8-Dibromnaphthalin **12**.

3.2.1 Versuche zur Synthese eines diprimären Bisphosphans mit 1,8-Naphthylrückgrat

Das diprimäre Bisphosphan **13** ist eine vielversprechende Ausgangsverbindung im Hinblick auf die Darstellung von chiralen 1,8-substituierten Bisphosphanen. Es sollte daher ein ergiebiger Zugang zu **13** entwickelt werden.

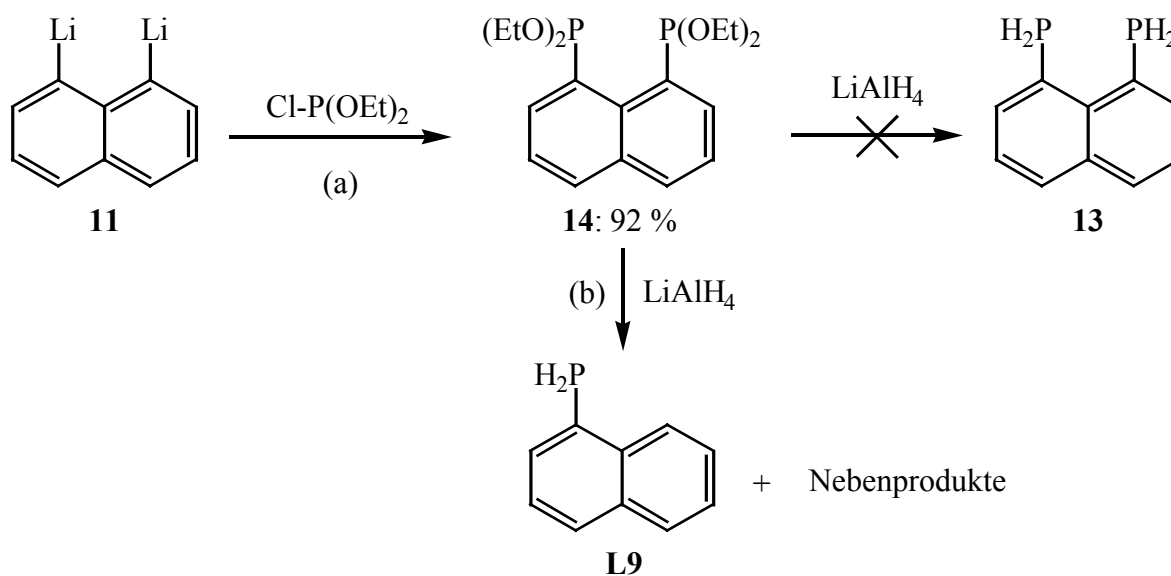


13 sollte z.B. durch Reduktion der PCl_2 -Gruppen von **L8** mit LiAlH_4 zugänglich sein. Es ist jedoch bekannt, dass die HCl -Spaltung von **L7** die gewünschte Verbindung **L8** nur in unbefriedigenden Ausbeuten von 9 % liefert (Schema 3-2)^[67].



Schema 3-2

Als alternative Route zur Synthese von **13** kam eine Reduktion von Bisphosponiten mit LiAlH_4 (Schema 3-3) in Frage. Diese Route umgeht die Bildung des Tetrachlorids **L8**. **11** reagiert bei tiefen Temperaturen nahezu quantitativ mit zwei Äquivalenten ClP(OEt)_2 zu **14** (Schema 3-3a). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des als braunen Öl erhaltenen Bisphosponits **14** zeigt ein Singulett im erwarteten Bereich bei $\delta\text{P} = 147,1$ ppm.



Schema 3-3

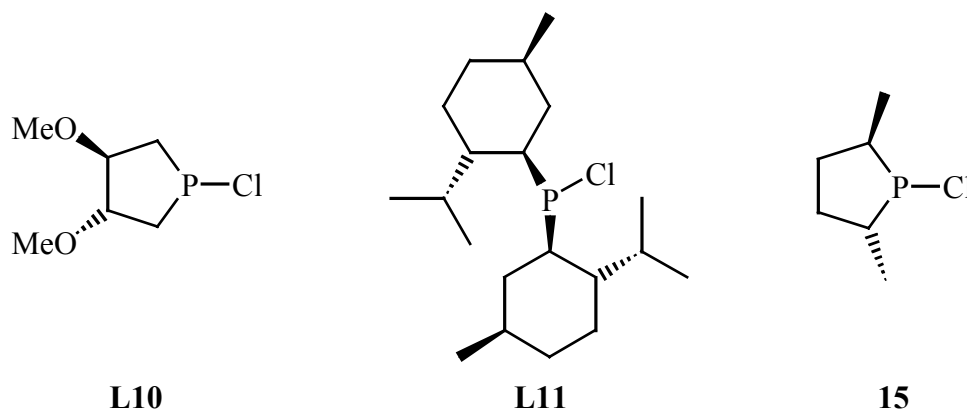
Die Reduktion von **14** mit LiAlH_4 in THF (Schema 3-3b) verlief dagegen unübersichtlich. Nach der Reaktion trat im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben anderen Signalen ein Singulett bei $\delta\text{P} = -133,6$ ppm auf, das im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Triplett ($^1\text{J}(\text{PH}) = 200,9$ Hz) aufspaltet. Diese Resonanz stammt jedoch nicht vom Zielprodukt **13**, sondern weist auf die Bildung von 1-Naphthylphosphan (**L9**) ($\delta\text{P} = -134,0$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 200$ Hz)^[68] hin, welches auch bei der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Synthese entsteht. Versuche, **L9** durch Umkristallisation aus den erhaltenen Produkten zu isolieren, waren nicht erfolgreich.

Karaçar *et al.* haben eine analoge Reduktion des Tetramethoxyderivats **L6** mit LiAlH_4 beschrieben^[69]. Diese führte zu untrennbaren Mischungen unterschiedlicher Phosphane. Die Autoren beobachteten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls ein entsprechendes Signal bei $\delta\text{P} = -133,6$ ppm.

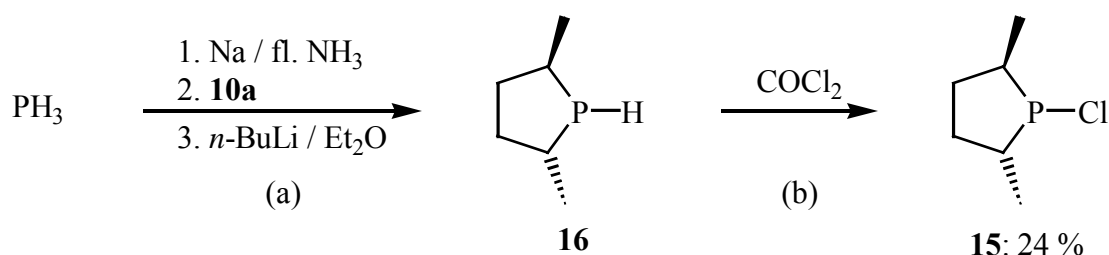
Da weder die HCl-Spaltung von **7** noch die Hydrierung von **14** mit LiAlH_4 einen effizienten Zugang zu **13** ermöglichte, sollte nunmehr die Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin (**11**) mit chiralen Chlorphosphanen als alternative Syntheseroute zur Darstellung von chiralen Phosphanen mit 1,8-Naphthalinrückgrat untersucht werden.

3.2.2 Chirale Chlorphosphane

Bislang sind nur zwei chirale Chlorphosphane beschrieben worden. Das 1-Chlor-3,4-dimethoxyphospholan **L10**^[70] leitet sich von der Weinsäure ab, das Bis(menthyl)chlorphosphan **L11**^[71] ist ein Mentholderivat. Mit 3,4-Dimethoxyphospholanen^[72] und Bismenthylphosphanen^[73] als Katalysatorliganden wurden in asymmetrischen Reaktionen bisher nur mäßige Enantioselektivitäten erreicht.



Attraktiv dagegen ist die Synthese chiraler 2,5-substituierter Phospholane, wie z.B. (2*R*,5*R*)-1-Chlor-2,5-dimethylphospholan (**15**). Dessen Synthese wurde ausgehend von **16** in unserem Arbeitskreis entwickelt^[74]. **16** lässt sich durch Umsetzung des zyklischen Sulfats **10a** mit NaPH_2 in flüssigem Ammoniak und anschließendem Ringschluss mit *n*-Butyllithium in Diethylether darstellen (Schema 3-4)^[75].

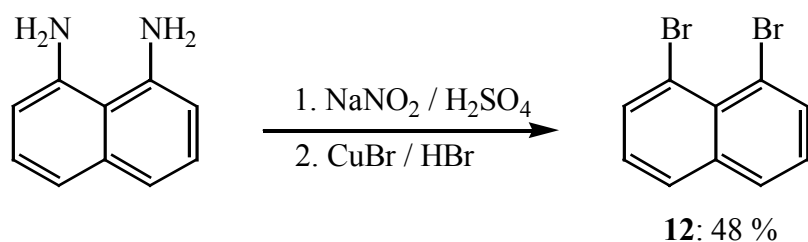


Schema 3-4

Das Phospholan **16** wurde in Dichlormethan mit Phosgen umgesetzt (Schema 3-4). Hierbei ist die Stöchiometrie genau einzuhalten, da überschüssiges Phosgen zu einer Racemisierung, ein Überschuss **16** jedoch zur Bildung von Diphosphanen führt^[74].

3.2.3 1,8-Dibromnaphthalin (**12**)

Das für die Umsetzung benötigte 1,8-Dilithionaphthalin (**11**) wird meist aus dem kommerziell erhältlichen 1-Bromnaphthalin gewonnen (Schema 3-1). Dazu wird 1-Bromnaphthalin mit *n*-Butyllithium in Diethylether umgesetzt und das hierbei gebildete 1-Lithionaphthalin anschließend mit *n*-Butyllithium und TMEDA in siedendem Hexan selektiv in der 8-Position lithiiert^[76]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass im zweiten Schritt ein Überschuss *n*-Butyllithium verwendet wird, der später nicht mehr von **11** abgetrennt werden kann. Zur möglichst nebenproduktfreien Darstellung von **11** wird besser von 1,8-Dibromnaphthalin (**12**) ausgegangen, das mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium glatt zu **11** abreagiert. **12** konnte bisher aber nur in aufwendigen, meist mehrstufigen Synthesen dargestellt werden^[77]. Nach der von Seyferth und Vick^[77a] entwickelten Methode wird das preisgünstig erhältliche 1,8-Diaminonaphthalin analog Schema 3-5 in einer Sandmeyer-Reaktion zu **12** umgesetzt.

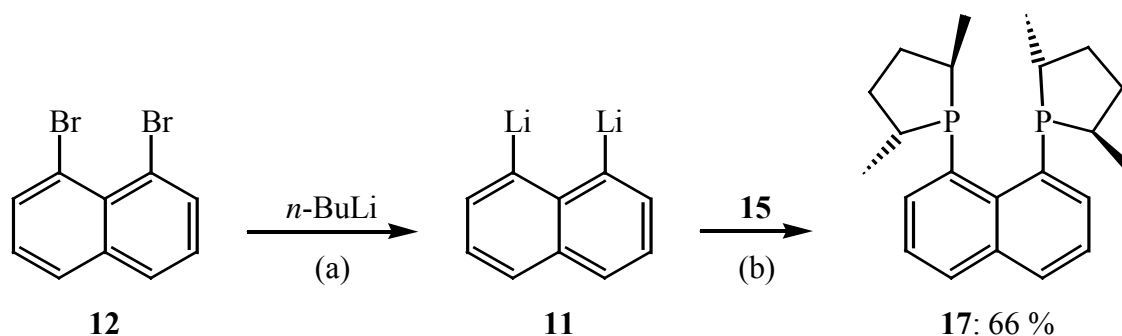


Schema 3-5

Die in [77a] beschriebene Aufarbeitung ist zeitaufwendig und liefert **12** nur in geringer Ausbeute. Durch Optimierung konnte der Zeitaufwand erheblich gesenkt und die Ausbeute von unter 30 auf fast 50 % gesteigert werden. So wurde auf die beschriebene Neutralisation des Reaktionsgemischs, bei der große Mengen voluminösen Kupferhydroxids anfallen, verzichtet und die Reaktionslösung filtriert. Der Rückstand enthielt neben **12** auch noch beträchtliche Mengen Kupferpulver, von dem das Produkt durch Soxhlet-Extraktion abgetrennt wurde. Durch Destillation und Kristallisation aus Ethanol konnte **12** rein erhalten werden.

3.2.4 Synthese von 17

In einem Eintopfverfahren wurde **12** zunächst mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zu **11** umgesetzt und das rot-braune Reaktionsgemisch mit **15** versetzt (Schema 3-6).



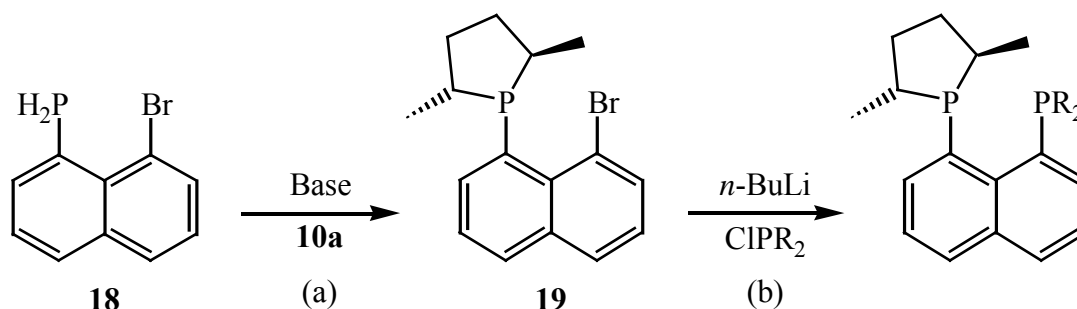
Schema 3-6

Nach der Umkristallisation aus Dichlormethan / Methanol wurde **17** in 66 % Ausbeute in Form oranger Kristalle erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** erscheint ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = -1,4$ ppm.

Die ausgehend von **12** in einem Schritt synthetisierte Verbindung **17** stellt das erste bekannte chirale enantiomerenreine 1,8-Bis(phosphino)naphthalin dar. Im späteren Verlauf der Arbeit wird gezeigt, dass mit **17** sehr gute Ergebnisse sowohl bei der Rh-katalysierten Hydrierung als auch bei der Pd-katalysierten allylischen Substitution erzielt werden können (Kap. 5).

3.3 C_1 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline

Bislang sind keine C_1 -symmetrischen 1,8-Bis(phosphino)naphthaline bekannt. Das primäre Phosphan **18** sollte sich in idealer Weise für die Darstellung chiraler C_1 -symmetrischer 1,8-Bisphosphinonaphthaline analog Schema 3-7 eignen. Nach der Umsetzung von **18** mit der Reagenzkombination Base / **10a** und anschließendem Halogen-Metallaustausch, sollte ein achiraler PR_2 -Substituent mit Hilfe eines Chlorphosphans eingeführt werden (Schema 3-7).

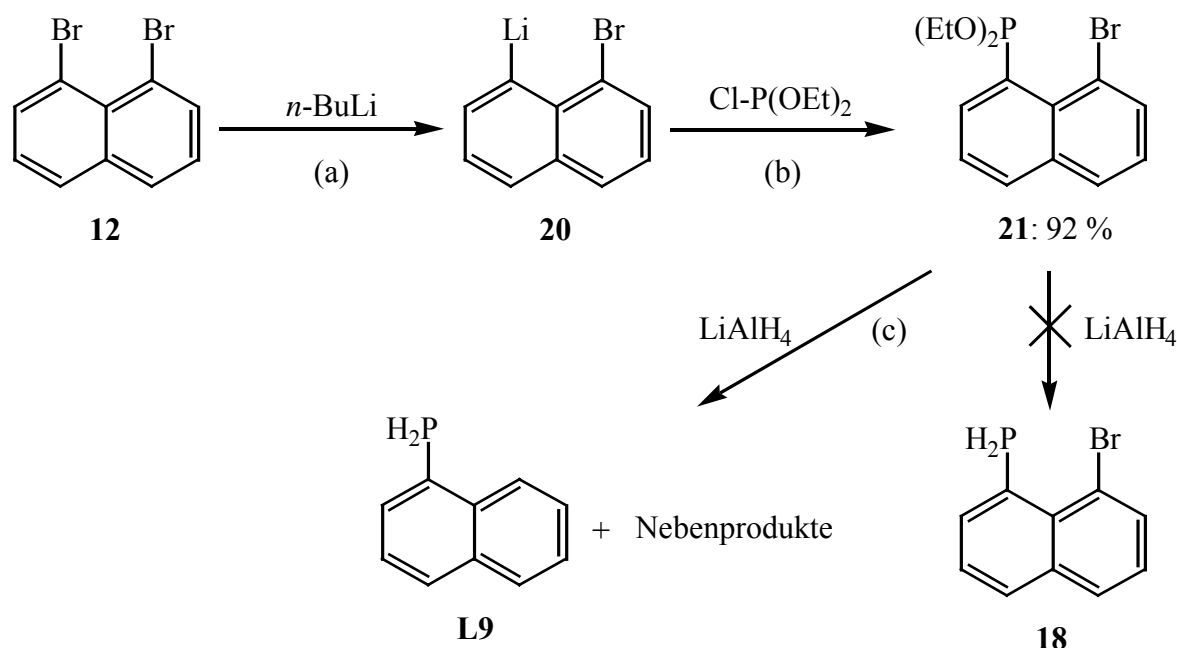


Schema 3-7

3.3.1 Synthese des primären Phosphans **18**

Primäre Phosphane werden meist aus Chlor-substituierten Phosphanen durch Hydrierung dargestellt (siehe Kap. 2.1). Letztere sind durch die Spaltung von Phosphonigsäurediamiden mit Chlorwasserstoff zugänglich. Die dabei anfallenden voluminösen Ammoniumsalze müssen von den hydrolyseempfindlichen Chlorphosphanen abgetrennt werden. Dieser Schritt entfällt bei der Reduktion von Phosponiten mit LiAlH_4 .

1,8-Dibromnaphthalin (**12**) lässt sich mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether selektiv in das Monolithiumsalz **20** überführen (Schema 3-8a). Die nachfolgende Einführung der Diethoxyphosphinogruppe gelingt durch Umsetzung von **20** mit Cl-P(OEt)_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 3-8b).



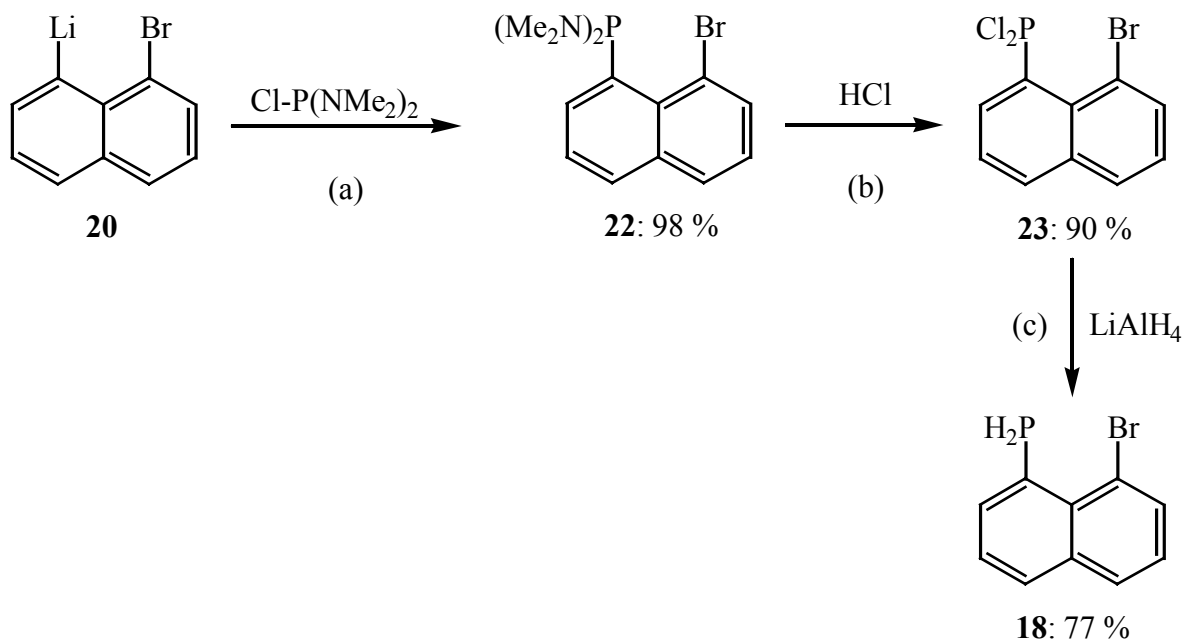
Schema 3-8

Nach dem Abtrennen von überschüssigem Chlorphosphan und in Toluol unlöslicher anorganischer Salze fiel **21** als braunes Öl analysenrein in 92 % Ausbeute an. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **21** ein Signal bei $\delta\text{P} = 151,2$ ppm.

Bei der Reduktion von **21** mit LiAlH_4 konnte die Bildung von **18** jedoch nicht nachgewiesen werden (Schema 3-8c). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches trat neben anderen Signalen ein Singulett bei $\delta\text{P} = -134,6$ ppm auf, das im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Triplett aufspaltet ($^1\text{J}(\text{PH}) = 196,5$ Hz). Diese Resonanz wird jedoch nicht durch **18** verursacht, wie ein Vergleich mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von auf alternativem Wege dargestellten reinen **18** zeigte. Die Reduktion der P(OEt)_2 -Gruppe von **21** geht mit dem Verlust des

Broms in 8-Position einher, und es bildet sich **L9**, das über sein NMR-Spektrum ($\delta\text{P} = -134,0$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 200$ Hz)^[68] identifiziert wurde.

Alternativ zur fehlgeschlagenen Hydrierung der $\text{P}(\text{OEt})_2$ -Gruppe in **21** sollte **18** analog Schema 3-9c durch Reduktion der PCl_2 -Gruppe in **23** dargestellt werden. Hierzu wurde zunächst das Dimethylaminophosphonigsäure-Derivat **22** nach Schema 3-9a aus dem Monolithiumsalz **20** und $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ hergestellt.



Schema 3-9

Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile und des Lösungsmittels fiel **22** als orange-brauner Feststoff in 98 % Ausbeute an. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** erscheint ein Singulett bei $\delta\text{P} = 102,9$ ppm.

Offensichtlich verläuft die vorausgegangene Monolithierungsreaktion von **12** zu **20** ohne Bildung von Nebenprodukten. Bei einer möglichen Bildung von **11** sollten sich nach Zugabe des Chlorphosphans ($\text{ClP}(\text{OEt})_2$ oder $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$) auch Bis(phosphino)naphthaline nachweisen lassen. Derartige Verbindungen wurden jedoch weder bei der Synthese von **21** noch bei der von **22** beobachtet.

Zur Darstellung von **23** wurde eine Lösung von **22** in Toluol mit etherischer Chlorwasserstofflösung umgesetzt (Schema 3-9b). Hierbei fiel **23** in ca. 90 % Ausbeute an. Die Resonanz von **23** erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta\text{P} = 161,5$ ppm.

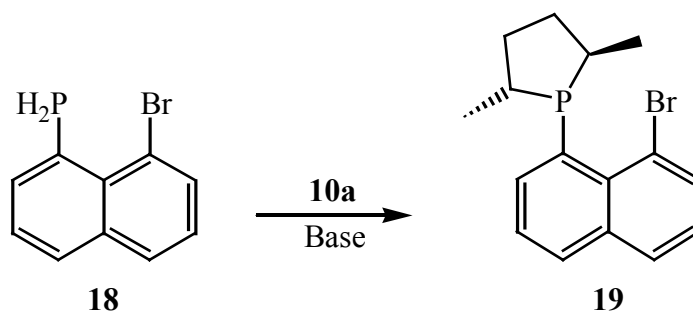
Für die Reduktion zum primären Phosphan **18** wurde **23** in THF bei 0°C zu einer Lösung von LiAlH_4 in THF getropft. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte einen vollständigen Umsatz von **23** nach einer Stunde. Das primäre Phosphan **18** konnte

schließlich als farbloser Feststoff in 77 % Ausbeute erhalten werden. Die Gesamtausbeute bei der Darstellung von **18** betrug nach drei Stufen, ausgehend von **12**, über 60 %.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** kann ein Singulett bei -97,4 ppm beobachtet werden, das im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Triplett ($^1\text{J}(\text{PH}) = 203,4 \text{ Hz}$) von Dubletts ($^3\text{J}(\text{PH}) = 5,8 \text{ Hz}$) aufgespalten ist. Kristallines **18** ist nur mäßig oxidationsempfindlich und kann kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden, während Lösungen von **18** unter Inertgas gehalten werden sollten.

3.3.2 Versuche zur Synthese von **19**

18 sollte sich analog zu dem in Kap. 2.2 beschriebenen primären Phosphan **1** mit **10a** in Anwesenheit einer Base in ein chirales tertiäres Phosphan überführen lassen (Schema 3-10).



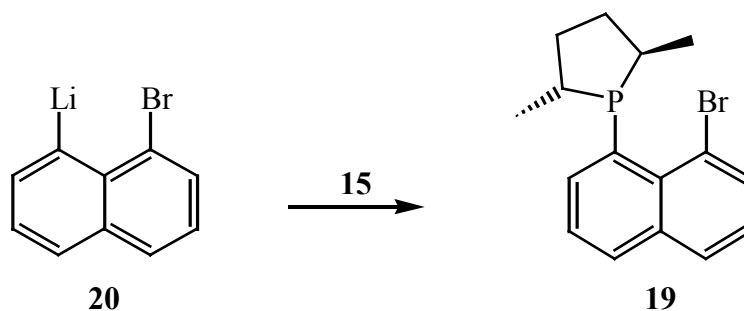
Schema 3-10

Zur Vermeidung einer Substitution des Bromatoms in **18** kommt *n*-Butyllithium als Base nicht in Frage. Wird LDA als Base eingesetzt, treten neben **19** zahlreiche Nebenprodukte auf. Zur Optimierung der Ausbeute von **19** wurden die Temperatur, die Hilfsbase und das Lösungsmittel variiert. Eine Änderung der Temperatur führte zu keinen wesentlichen Verbesserungen. Deshalb wurden unterschiedliche Basen eingesetzt. Als Basen wurden neben LDA auch Natriumhydrid, Lithium- und Kaliumcarbonat, Kalium-*tertiär*-Butylat, Pyridin, DBU und Bis(trimethylsilyl)lithiumamid untersucht. Die Ausbeute an **19** und mögliche Nebenreaktionen werden außerdem durch das Lösungsmittel beeinflusst. Eingesetzt wurden THF, DMF, DME, Hexan, Diethylether und Toluol. Als beste Kombination erwies sich Bis(trimethylsilyl)lithiumamid in Toluol.

Bei der Reaktion entstehen neben einer schwankenden Zahl Nebenprodukte zwei Hauptprodukte, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als zwei breite Singuletts im Verhältnis 1:1 bei $\delta\text{P} = 13,1$ und $-3,6$ ppm auftreten. Diese Signale können tertiären Phosphanen zugeordnet werden, da sie im ^{31}P -NMR-Spektrum keine $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung zeigen. Daneben treten noch einige weitere intensitätsschwache Resonanzen auf.

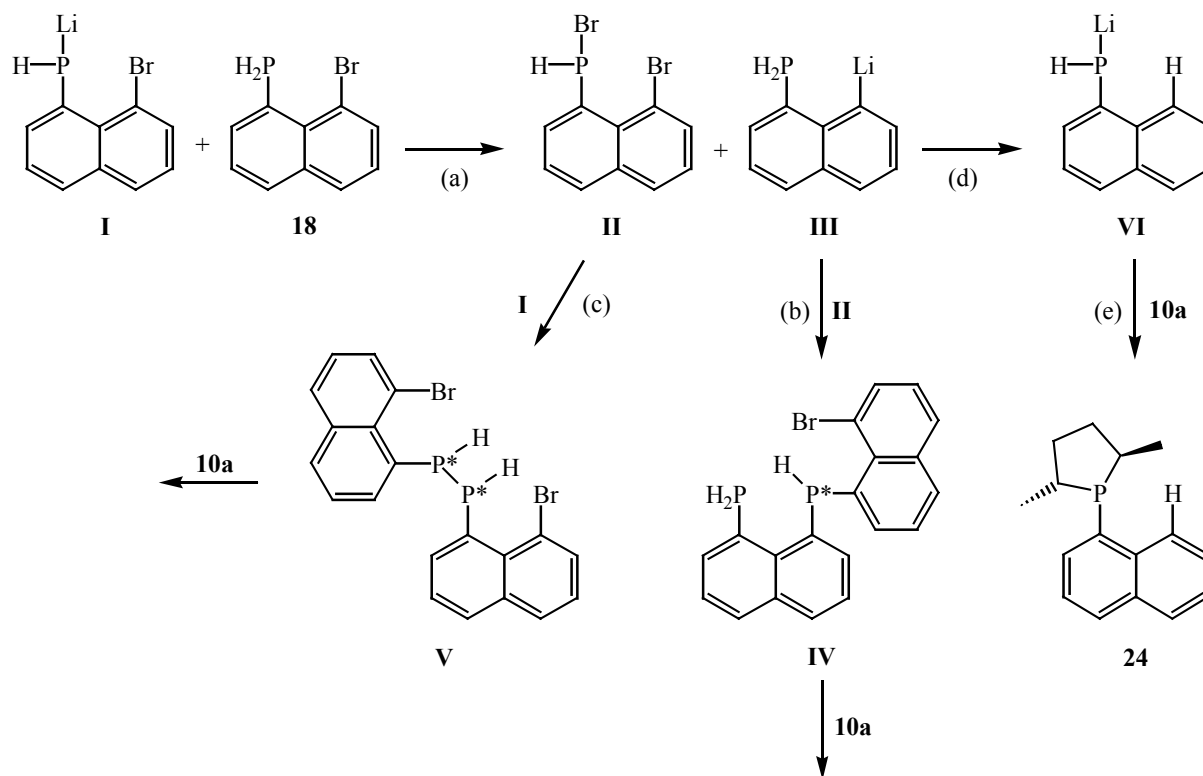
Das Signal bei $\delta P = 13,1$ ppm lässt sich der Zielverbindung **19** zuordnen, die aus dem erhaltenen Gemisch jedoch nicht isoliert werden konnte. Der Nachweis von **19** in der Reaktionsmischung wird durch weitergehende NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen gestützt. Dazu wurde **20** nach Schema 3-11 in Diethylether bei -78 °C mit **15** quantitativ zu **19** umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ebenfalls ein Singulett bei $\delta P = 13,2$ ppm. Sowohl im Massenspektrum dieser Reaktionslösung, als auch in dem Massenspektrum des nach Schema 3-10 erhaltenen Produktgemischs, konnte das Molekölion von **19** bei $m/z = 320 / 322$ beobachtet werden. Die Bildung von **19** lässt sich somit unabhängig voneinander bei beiden Reaktionen (Schema 3-10 und 3-11) nachweisen.

Da die Darstellung des Chlorphospholans **15** relativ aufwendig ist, erschien die Synthese von **19** nach Schema 3-11 nicht attraktiv.



Schema 3-11

Die neben **19** nach Schema 3-10 auftretenden Nebenprodukte bilden sich möglicherweise aus dem intermediär gebildeten Phosphid-Anion **I** mit einem weiteren Molekül **18** nach Schema 3-12. Zunächst wird eine P-Br-Bindung geknüpft und ein Lithiumnaphthalid gebildet. Derartige Reaktionen von Phosphiden mit Aryliodiden sind bekannt^[78]. Das so gebildete Bromphosphan **II** kann dann mit dem Lithiumnaphthalid **III** zum sekundären Phosphan **IV** (Schema 3-12b) oder mit dem Phosphid **I** zum einem Diphosphan **V** (Schema 3-12c) reagieren. Die verschiedenen Reaktionsprodukte können in Anwesenheit von **10a** und einer Base weiterreagieren. Da einige dieser Verbindungen P-chiral sind, liegen sie nach der Reaktion mit **10a** in Form von Diastereomeren vor. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische wurden je nach Reaktionsbedingungen Verbindungen, die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen aufweisen, beobachtet. Wird **18** in Abwesenheit von **10a** mit starken Basen umgesetzt, lassen sich ebenfalls sekundäre Phosphane analog **IV** oder **V** im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nachweisen.

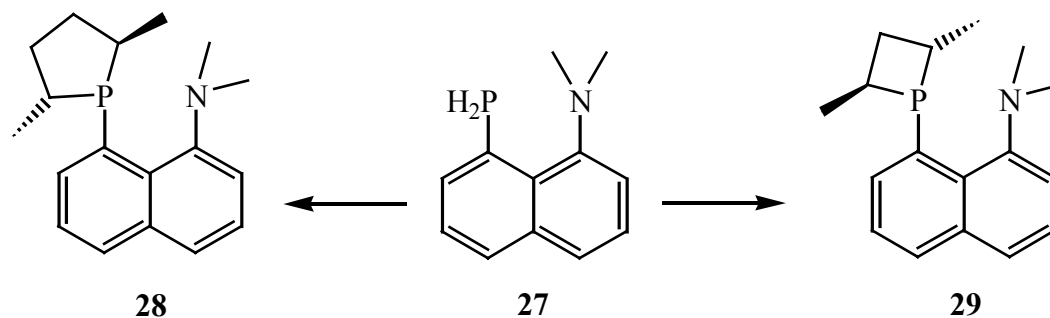


Schema 3-12: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der Nebenprodukte bei der Reaktion in Schema 3-10

Das nach Schema 3-12d gebildete **VI** sollte dagegen mit **10a** zu **24** reagieren. Das Moleküllion von **24** lässt sich im Massenspektrum der Reaktionslösung von Schema 3-10 bei $m/z = 242$ beobachten. Das tertiäre Phosphan **24** ist vermutlich das zweite Hauptprodukt der Reaktion von **18** mit der Reagenzkombination Base / **10a** (Schema 3-10), dessen Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta\text{P} = -3,6$ ppm erscheint.

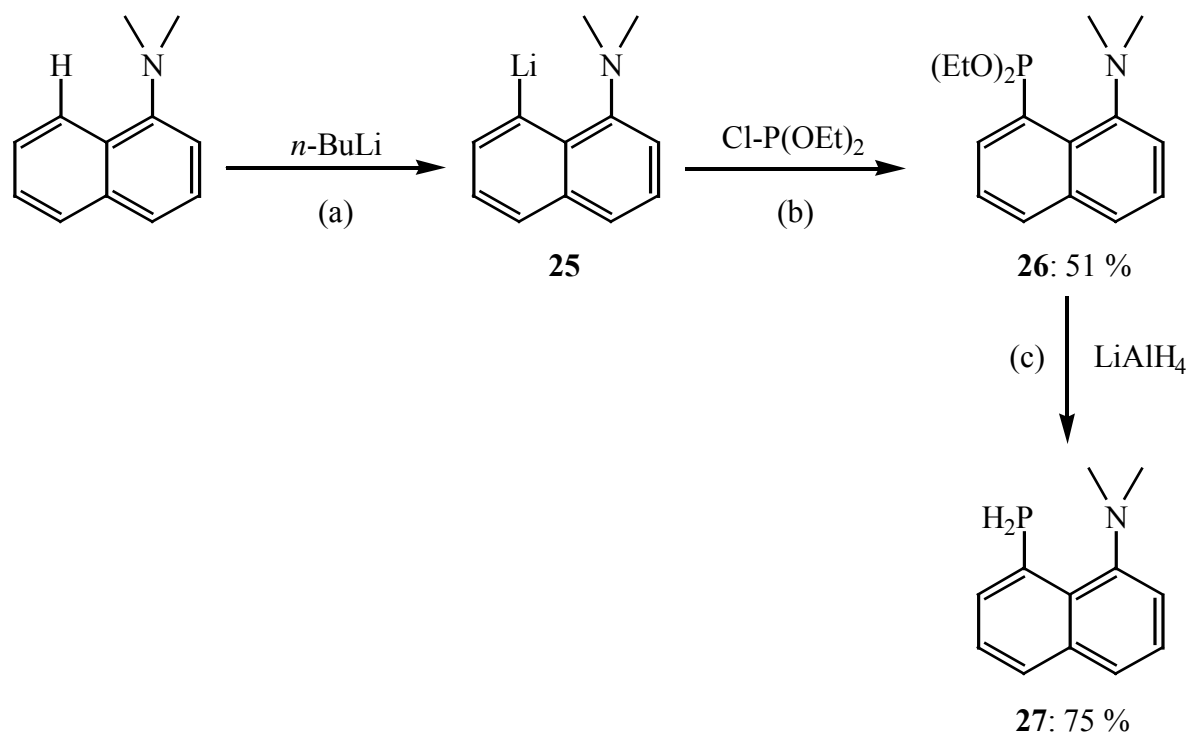
3.4 1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthaline

Ausgehend vom primären Phosphan **27** sollten sich mit geeigneten Elektrophilen chirale 1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthaline wie z.B. **28** und **29** darstellen lassen (Schema 3-13).



Schema 3-13

Es ist bekannt, dass sich das kommerziell preiswert erhältliche *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin mit *n*-Butyllithium in Diethylether selektiv in der *peri*-Position lithieren lässt (Schema 3-14a)^[79]. Wird *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin in Diethylether bei Raumtemperatur zwei Tage mit *n*-Butyllithium umgesetzt, fällt **25** als feinkristalliner Feststoff aus. Die nachfolgende Reaktion von **25** mit verschiedenen Chlorphosphanen ist in der Literatur beschrieben^[80]. Eine Darstellung des primären Phosphans **27** über das entsprechende Bis(dimethylamino)phosphan-Derivat analog den in den Schemata 2-1 und 3-9 (Kap. 2.1 bzw. 3.3.1) gezeigten Reaktionen ist hier jedoch nicht möglich, da bei der nachfolgenden HCl-Spaltung der P-N-Bindungen ebenfalls die Dimethylaminogruppe am Naphthalinrückgrat protoniert werden und das Produkt zusammen mit den entstehenden Ammoniumsalzen aus dem Lösungsmittel ausfallen würde. Deshalb wurde auf die Reduktion des Phosphonits **26** zurückgegriffen (Schema 3-14).

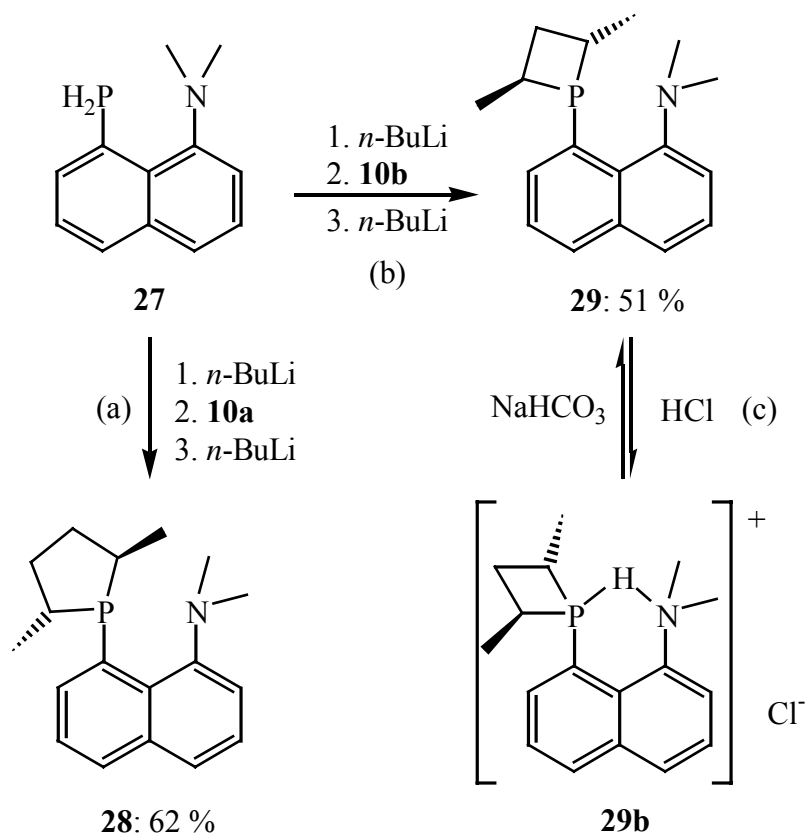


Schema 3-14

Die Reaktion von **25** mit ClP(OEt)₂ in Diethylether lieferte nach destillativer Aufarbeitung Verbindung **26** in 51 % Ausbeute. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt **26** ein Signal bei $\delta_P = 140,5$ ppm, das im ³¹P-NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung zu den Methylenprotonen der OCH₂CH₃-Gruppe zu einem Quintett (³J(PH) = 7,3 Hz) aufspaltet.

26 wurde in THF mit LiAlH₄ reduziert (Schema 3-14c) und **27** nach dem Abtrennen fester Bestandteile und Destillation in 75 % Ausbeuten gewonnen. Die hellgelbe Flüssigkeit kristallisierte nach einigen Wochen bei Raumtemperatur.

Festes **27** lässt sich ohne nachweisbare Oxidation kurzzeitig an der Luft handhaben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint eine Resonanz bei $\delta\text{P} = -103,6$ ppm, die im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Triplet ($^1\text{J}(\text{PH}) = 198,2$ Hz) von Dubletts ($^3\text{J}(\text{PH}) = 5,1$ Hz) aufspaltet.



Schema 3-15

An zwei Beispielen sollte das Potential von **27** als vielseitige Ausgangsverbindung für die Darstellung C_1 -symmetrischer, chiraler 1-Dimethylamin-8-phosphinonaphthaline aufgezeigt werden. Dabei wurde auf die in Kap. 2.2 beschriebenen Phosphinierungs-Metallierungsreaktionen mit den Elektrophilen **10a** und **10b** zurückgegriffen (Schema 3-15). Die Reaktionen verliefen ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten zu den gewünschten Zielverbindungen **28** und **29**.

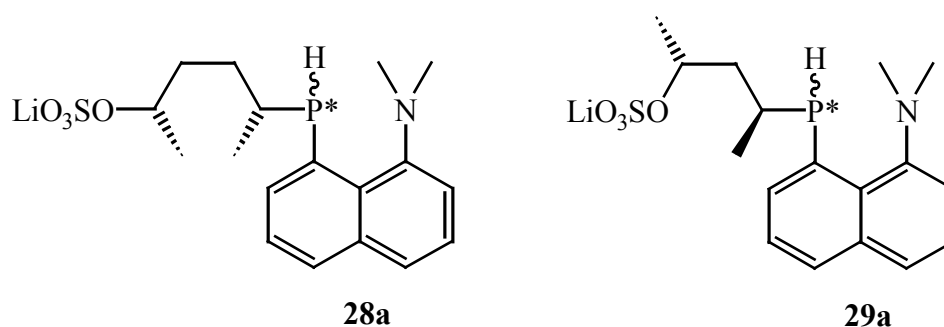


Abb. 3-2: Diastereomere Zwischenstufen bei der Darstellung von **28** und **29** nach Schema 3-15

Im Verlauf dieser Reaktionen lassen sich jeweils zwei diastereomere, P-chirale Zwischenstufen **28a** bzw. **29a** (Abb. 3-2) in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen nachweisen.

3.4.1 Darstellung von **28**

Zur Synthese von **28** wurde **27** in THF mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium deprotoniert (Schema 3-15a) und eine Lösung von **10a** in THF zu der tief-roten Lösung getropft. Die Entfärbung der Lösung zeigt den Verlauf der Reaktion an. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung erscheinen die Signale der beiden diastereomeren Zwischenstufen **28a** als Singulets bei $\delta\text{P} = 2,4$ und $-6,6$ ppm im Verhältnis 1,8 : 1 (Tabelle 7). Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents *n*-Butyllithium trat eine Zyklisierung zum Produkt (**28**) ein. Nach Aufarbeitung wurde **28** in 62 % Ausbeute erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta\text{P} = 22,0$ ppm zu beobachten.

3.4.2 Darstellung von **29**

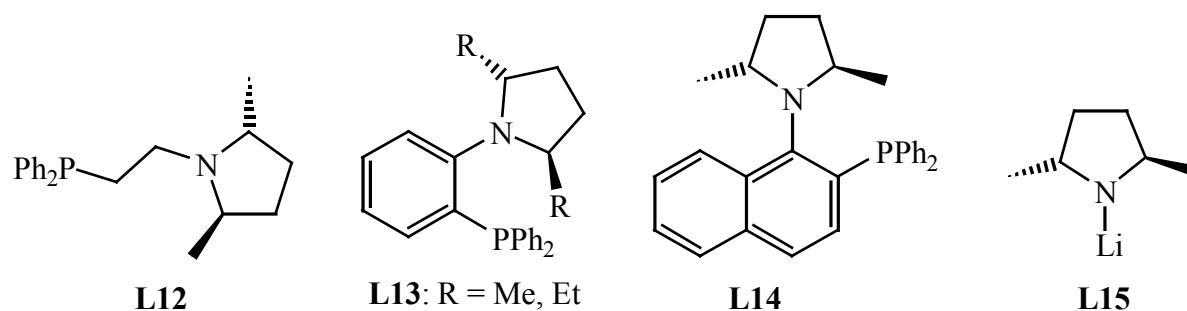
Zur Darstellung von **29** wird wie in Kap. 2.2.3 beschrieben verfahren (Schema 3-15b). Zu einer Lösung von **10b** in THF wurde bei 0 °C langsam eine tief-rote Lösung bestehend aus **27** und *n*-Butyllithium getropft. Nach dem Ablauf der Reaktion traten im ^{31}P -NMR-Spektrum die Resonanzen der beiden Diastereomeren von **29a** bei $\delta\text{P} = 2,9$ und $-5,1$ ppm im Verhältnis 1 : 1,3 auf (Tabelle 7).

Diese reagierten bei -78 °C nach Zugabe eines weiteren Äquivalents *n*-Butyllithium unter Bildung von **29**, das als hellgelbes Öl in 97 % Ausbeute isoliert wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit etherischer Chlorwasserstofflösung protoniert und als HCl-Addukt **29b** aus Toluol gefällt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **29b** erscheint bei $\delta\text{P} = 14,9$ ppm. **29** wurde dann im Zweiphasensystem Dichlormethan / ges. NaHCO_3 -Lösung in 51 % Ausbeute zurückgewonnen (Schema 3-15c).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal von **29** bei $\delta\text{P} = 22,8$ ppm, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nur ein Satz von Resonanzen zu erkennen. Die Bildung des Phosphetans verläuft analog wie die Bildung von Phospholanen aus **10a** unter Inversion der beiden Stereozentren^[36]. Die Enantiomerenreinheit des Produkts wird daher lediglich von der Reinheit des Edukts ($ee > 99$ %) bestimmt.

3.5 (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl- α -naphthylpyrrolidin-Derivate

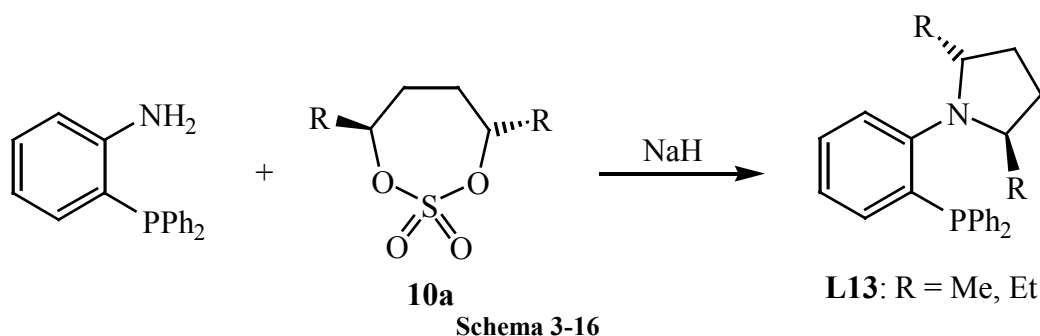
Mit zweizähligen Liganden, die wie **L12** - **L14** chirale Pyrrolidin- und achirale Phosphan-Gruppen tragen, konnten in der enantioselektiven allylischen Substitution hohe Enantiomer-überschüsse erzielt werden^[81].



Im Gegensatz zu Verbindungen des Typs **L14** sind chirale 1-Naphthylpyrrolidine, die eine Phosphinogruppe in der *peri*-Position tragen, bisher unbekannt^[82]. Eine Synthese derartiger 8-Phosphino-1-naphthylpyrrolidine ist wünschenswert, da das Substitutionsmuster im Rückgrat von **L14** eher dem eines 1,2-Phenylengerüsts (wie in **L13**) als einem 1,8-substituierten Naphthalin entspricht.

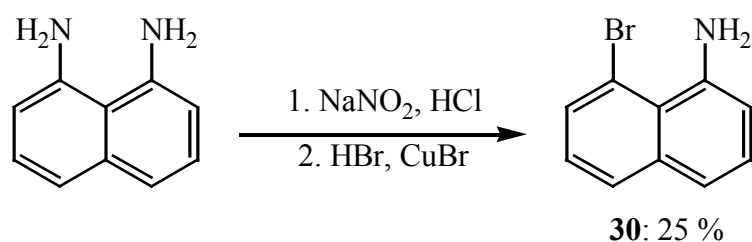
3.5.1 Synthese von 31

Verschiedene Synthesewege, die zu 2,5-disubstituierte Pyrrolidinen führen, werden in einem Übersichtsartikel von Pichon und Figadère beschrieben^[83]. Die Pyrrolidinderivat **L14** wurde durch nukleophile Substitution einer OMe-Gruppe durch das entsprechende chirale Lithiumamid **L15** eingeführt.



Einen effizienteren Zugang zu den Liganden des Typs **L13** bietet die Umsetzung entsprechender primärer Amine mit Elektrophilen in einer zur Alkylierung von primären Phosphanen analogen Reaktion. So wurde z.B. **10a** bereits zur Darstellung chiraler Pyrrolidine genutzt (Schema 3-16)^[84, 81c]. Alternativ kann auch das Mesylat entsprechender 2,5-Diole zur Synthese chiraler Pyrrolidine verwendet werden^[85].

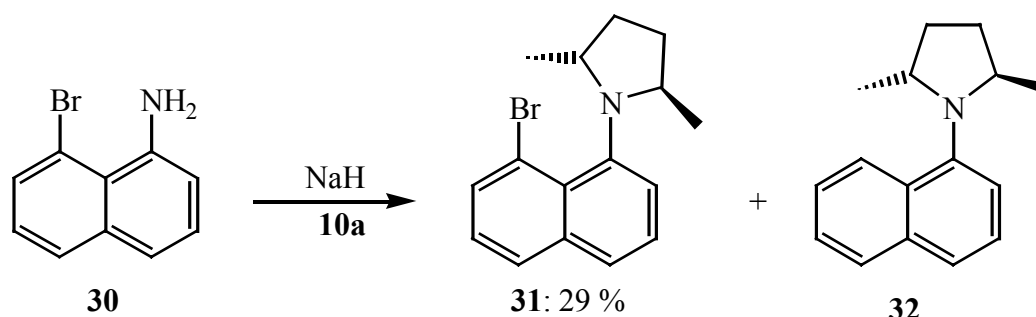
Die Reaktion mit **10a** verläuft unter Inversion der Stereozentren (vergleiche Röntgenstrukturanalyse **34**, Kap. 3.6.5). Für die Synthese von **31** wurde 1-Amino-8-bromnaphthalin (**30**) als Ausgangsmaterial gewählt (Schema 3-18). **30** wurde aus dem preiswert erhältlichen 1,8-Diaminonaphthalin nach Fieser und Seligman über eine Sandmeyer-Reaktion dargestellt^[86]. Die in der Originalvorschrift verwendete frisch geflammte Kupferbronze wurde durch das bei Sandmeyer-Reaktionen heute üblicherweise verwendete Kupfer(I)bromid^[87] ersetzt (Schema 3-17).



Schema 3-17

Nach destillativer Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wurde **30** in 25 % Ausbeute erhalten.

Zur Darstellung des Pyrrolidin-substituierten Derivats **31** wurde **30** in THF mit **10a** und Natriumhydrid als Base umgesetzt (Schema 3-18). In einer Nebenreaktion wird das Bromatom in **30** durch ein H-Atom substituiert, so dass neben **31** immer auch die hydrierte Verbindung **32** gebildet wird.



Schema 3-18

Bei längerer Reaktionszeit und Verwendung großer Überschüsse Natriumhydrid wird **30** vollständig in **32** überführt.

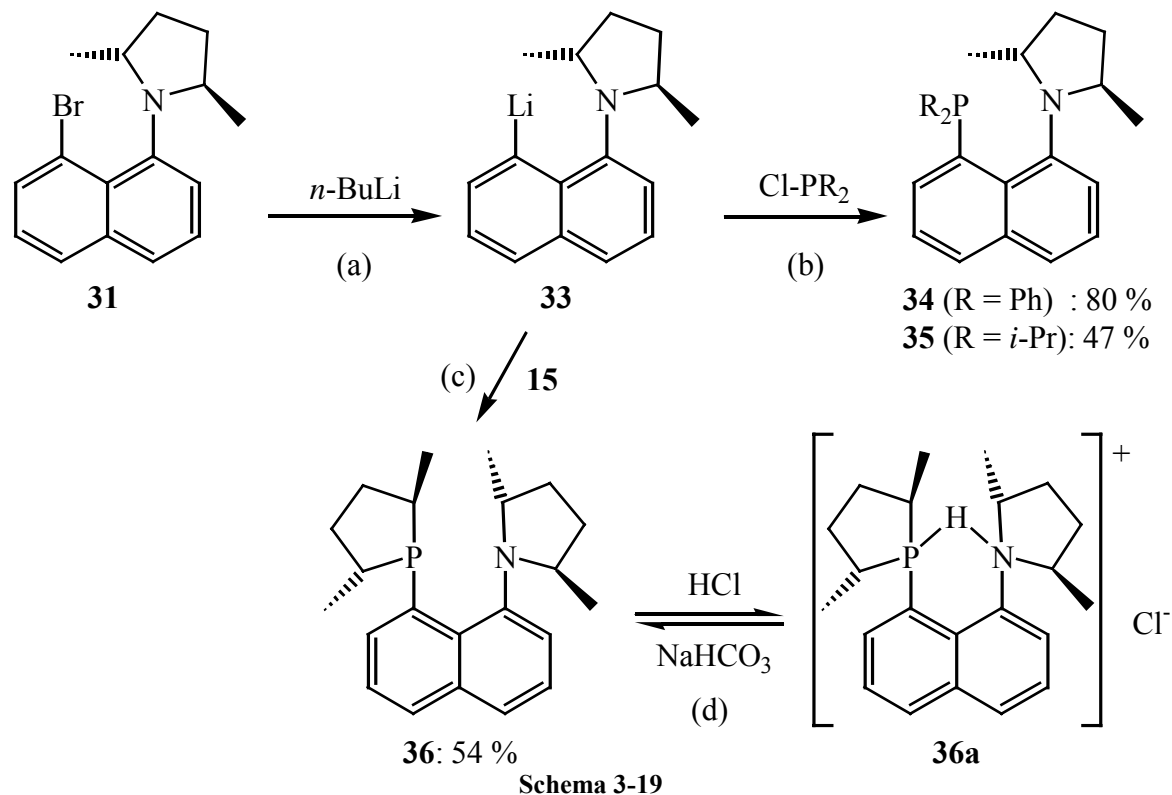
Zur Reaktionskontrolle wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie herangezogen. Die bei hohem Feld auftretenden Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome von **31** und **32** liegen bei $\delta_{\text{H}} = 6,82$ ppm (**31**) bzw. $6,91$ ppm (**32**). **30** zeigt dagegen ein Dublett von Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = 6,26$ ppm. Das Verhältnis von **31** zu **32** wurde aus den Integralen der ¹H-Resonanzen der entsprechenden Methylgruppen bestimmt (**31**: $\delta_{\text{H}} = 0,36$ ppm (d, $J = 6,4$ Hz), **32**: $\delta_{\text{H}} = 0,52$ ppm (d, $J = 6,0$ Hz)). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindungen **31** und **32** er-

scheint die erwartete Anzahl Resonanzen; eine Epimerisierung findet im Laufe der Reaktion nicht statt.

31 und **32** wurden destillativ getrennt. Im Vakuum (0,01 mbar) siedet **31** bei 115-135 °C (Kopftemperatur) und **32** bei 93 - 100 °C (Kopftemperatur). Durch Umkristallisieren aus Pentan lässt sich **31** in Form blass-grüner Nadeln in 29 % Ausbeute gewinnen.

3.5.2 Darstellung der Liganden **34** - **36**

Die aus der Umsetzung von **31** mit *n*-Butyllithium in Diethylether erhaltene lithiierte Verbindung **33** wurde mit verschiedenen Chlorphosphanen umgesetzt (Schema 3-19). Durch Reaktion mit Chlordiphenylphosphan war das Diarylphosphan **34** zugänglich. Das Dialkylphosphan **35** wurde analog mit Chlordiisopropylphosphan dargestellt. Mit dem in Kap. 3.2.2 beschriebenen **15** wurde eine Phospholangruppe in das Molekül eingeführt (Schema 3-19c). Der Raumanpruch des so erhaltenen Liganden **36** entspricht dem von **17**, **36** weist aber zwei unterschiedliche Donoratome auf, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften stark unterscheiden. Sowohl die Metallierung von **31**, als auch die anschließenden Phosphinierungsreaktionen verliefen nahezu quantitativ.



34 und **35** fielen nach dem Umkristallisieren aus Alkoholen als kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 79 bzw. 47 % an. **36** dagegen ist ein Öl, das zur weiteren Reinigung aus Toluol

mit etherischer Chlorwasserstofflösung als HCl-Addukt **36a** gefällt wurde. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **36a** ist ein Dublett bei $\delta\text{P} = 27,2$ ppm mit einer $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung von 530,0 Hz zu beobachten. Im Zweiphasensystem Dichlormethan / ges. NaHCO_3 -Lösung lässt sich **36** aus **36a** zurückgewinnen (Schema 3-19d).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen von **34** - **36** bei $\delta\text{P} = 4,1$; 17,3 und 22,0 ppm.

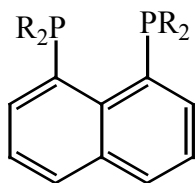
3.5.3 Direkte Lithiierung von **32**

Zur Klärung der Frage, ob sich **32** ähnlich wie *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin selektiv in der *peri*-Position lithiiert lässt, wurde **32** mit *t*-Butyllithium in Pentan, *n*-Buthyllithium in Diethylether bzw. *n*-Butyllithium / TMEDA in Pentan umgesetzt. Nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge Chlordiphenylphosphan wurde sowohl der Lithiierungsgrad als auch die Anzahl unterschiedlicher Lithierungspositionen ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt. Mit *t*-Butyllithium in Pentan trat innerhalb von drei Tagen eine mehr als 50 %ige Lithiierung ein. Nach Zusatz von Chlordiphenylphosphan konnte **34** ($\delta\text{P} = 4,1$ ppm) im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben mehreren unerwünschten Nebenprodukten nachgewiesen werden. Mit *n*-Butyllithium in Diethylether und *n*-Butyllithium / TMEDA in Pentan wurden noch schlechtere Ergebnisse erzielt, so dass die in Schema 3-19 dargestellte selektive Synthese von **33** trotz des größeren Aufwands gegenüber der direkten Lithiierung von **32** gerechtfertigt ist.

3.6 Charakterisierung der Verbindungen

Die in dieser Arbeit erstmals dargestellten Verbindungen **14**, **17**, **18**, **21** - **23**, **26** - **29**, **31**, **32** und **34** - **36** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. In den Massenspektren dieser Verbindungen konnte in allen Fällen das Signal des Molekülions nachgewiesen werden.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **14**, **17**, **18**, **21** - **23**, **26** - **29** und **34** - **36** treten erwartungsgemäß Singulets auf. Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale von **14**, **21** - **23** und **26** (Tabelle 7) entsprechen denen literaturbekannter Phenylphosphane PhPR_2 ($\text{PhP}(\text{OEt})_2$: 154 ppm^[88]; PhPCl_2 : 161 ppm^[88]; $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$: 100,7 ppm^[89]). Die Resonanzen der beiden primären Phosphane liegen mit $\delta\text{P} = -97,4$ ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 203,4$ Hz) (**18**) und $-103,6$ ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 198,2$ Hz) (**27**) im erwarteten Bereich^[40, 90].



L16a: R = Ph

L16b: R = *i*-Pr

Die ^{31}P -Resonanzen der P,N-Liganden **28** und **34** - **36** (Tabelle 7) sind gegenüber den Resonanzen ähnlicher Verbindungen wie **L16a**, **L16b**^[57] und **17** um ca. 10 - 20 ppm zu tieferem Feld verschoben. Diese starke Tieffeldverschiebung wird durch den Austausch eines der P-Atome in **L16a**, **L16b** und **17** gegen ein Stickstoffatom verursacht.

3.6.1 Naphthalingerüst

Die auf das Naphthalinrückgrat zurückzuführenden Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zeigen in den meisten Fällen ein charakteristisches Muster. Signifikante Unterschiede treten lediglich bei unterschiedlicher Symmetrie der untersuchten Verbindungen auf. **14** und **17** sind symmetrisch 1,8-substituiert, die übrigen Verbindungen sind unsymmetrisch 1,8-substituiert. Die NMR-Spektren von **14** und **17** werden daher getrennt in Kap. 3.6.6 behandelt.

In diesem Kapitel wird die in Abb. 3-3 gezeigte Nummerierung nach IUPAC für das Naphthalingerüst verwendet.

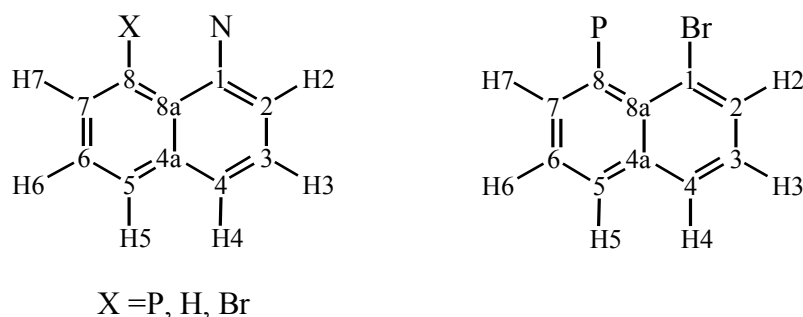


Abb. 3-3: Nummerierung des Naphthalinrückgrats nach IUPAC

Da weder $^4\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen zwischen H4 und H5 noch ^1H - ^1H -Kopplungen über mehr als vier Bindungen beobachtet wurden, lassen sich die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren der aromatischen Protonen der Verbindungen **18**, **21** - **23**, **26** - **29** und **34** - **36** vereinfacht auf der Grundlage zweier unabhängiger ABC-Spinsysteme (A = H2 bzw. H7; B = H3 bzw. H6; C = H4 bzw. H5) deuten. Die zu einem Spinsystem zählenden Signale lassen sich über H-H-COSY-Spektren zuordnen. In vielen Fällen sind die Linien ausreichend separiert und die Kopplungen klein genug, um die Spinsysteme als AMX-Spinsysteme nach den Regeln 1. Ordnung

auszuwerten. Ist ${}^4J(\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{C}})$ ausreichend klein, wird jeweils ein Dublett für H^{A} und H^{C} beobachtet. Oft nimmt ${}^4J(\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{C}})$ Werte von 1 Hz und darüber an. Dann werden entsprechend für H^{A} und H^{B} Dubletts von Dubletts beobachtet. Die Resonanz von H^{B} erscheint abhängig von ${}^3J(\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{B}})$ und ${}^3J(\text{H}^{\text{B}}-\text{H}^{\text{C}})$ als Dublett von Dubletts oder als Triplet (Abb. 3-4). Die ${}^{31}\text{P}$ -gekoppelten ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind oft komplizierter, da kleine ${}^{31}\text{P}$ - ${}^1\text{H}$ -Kopplungen zu einer Verbreiterung der Linien oder zu nicht aufgelösten Multipletts führen.

Eine weitere Zuordnungshilfe lieferten NOESY-Spektren der untersuchten Verbindungen, die häufig *cross-peaks* zwischen H2 oder H7 und den Substituenten an Phosphor bzw. Stickstoff zeigten.

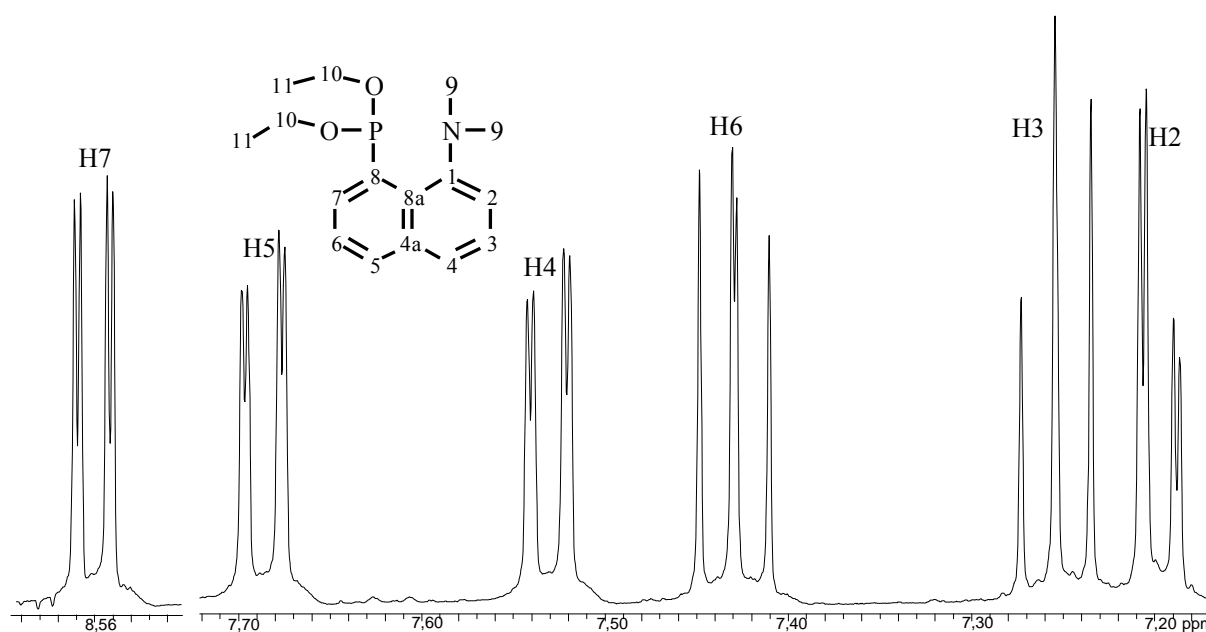


Abb. 3-4: Aromatischer Bereich des ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums von **26** (C_6D_6 , 400,13 MHz)

Zur Zuordnung der Resonanzen in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden H-C-HMQC- und H-C-HMBC-Spektren aufgenommen. Bei diesen Spektren handelt es sich um C-H-Korrelationsspektren. In den H-C-HMBC-Spektren wird die ${}^1J(\text{CH})$ -Kopplung (Naphthalin: 158,8 bzw. 159,5 Hz^[91]) unterdrückt. Die ${}^2J(\text{CH})$ -Kopplungen im Naphthalin betragen 0,6 bis 1,8 Hz, während ${}^3J(\text{CH})$ -Kopplungen zwischen 5,9 und 8,4 Hz liegen^[92]. Die beobachteten *cross-peaks* in den H-C-HMBC-Spektren werden hauptsächlich durch ${}^3J(\text{CH})$ -Kopplungen hervorgerufen.

Mit Hilfe der H-C-HMBC-Spektren lassen sich die quaternären C-Atome eindeutig zuordnen. Typischerweise zeigen sich *cross-peaks* zwischen H3 und C1 bzw. C4a sowie von H6 zu C8 bzw. C4a. Über die *cross-peaks* mit H2, H4, H5 und H7, die jeweils ${}^3J(\text{CH})$ -Kopplungen zu C8a zeigen (Abb. 3-5), lässt sich das Signal von C8a ebenfalls eindeutig zuordnen.

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sowie die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten des Naphthalingerüsts sind in Tabelle 8 zusammengefasst. In den *N,N*-Dimethylaminoverbindungen erscheinen die Resonanzen der C-Atome *ipso* zum Stickstoff bei ca. 152 ppm und in den Pyrrolidinderivaten bei ca. 145 ppm. Bromverbindungen zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund des Schweratomeffekts eine charakteristische Verschiebungen der Signale zu tieferem Feld^[93]. Die Resonanzen der *ipso*-C-Atome der bromhaltigen Verbindungen treten zwischen $\delta\text{C} = 119$ und 122 ppm auf.

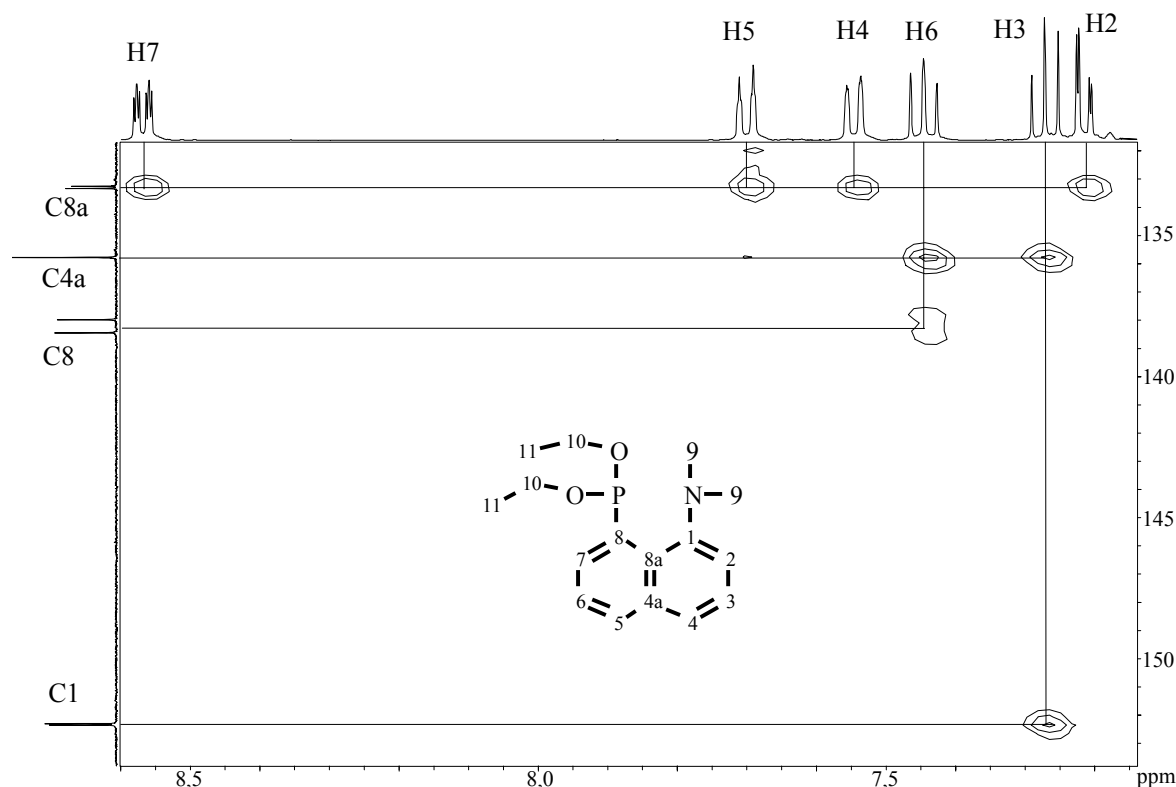
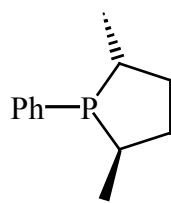


Abb. 3-5: Ausschnitt aus dem H-C-HMBC-Spektrum im Bereich der quaternären C-Atome von **26** (C_6D_6)

Die Signale der C-Atome in der *ipso*-Position der primären Phosphane **18** und **27** erscheinen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta\text{C} = 130,4$ und $129,1$ ppm. In den übrigen Verbindungen sind die Resonanzen der entsprechenden C-Atome bei $\delta\text{C} = 135 - 140$ ppm zu beobachten. Insgesamt liegen die Verschiebung in einem Bereich, der für strukturell ähnliche Verbindungen gefunden wird^[94].

Die $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten sind deutlich größer als die, die in analogen Systemen beschrieben werden^[95]. So sind z.B. in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28** und **36** $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungen zu C8 von 44,1 und 46,0 Hz zu beobachten. Demgegenüber weist **L17** eine $^1\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung zu dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe von 28,1 Hz auf^[96]. Im Gegensatz zu $^1\text{J}(\text{PC})$ sind die $^2\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten zu C8a in **28** und **36** mit 8,9 und 10,0 Hz deutlich kleiner als erwartet. So wird in **L17** eine Aufspaltung der Signale der *ortho*-

Kohlenstoffatome von 19,0 Hz beobachtet. Die $^2J(\text{PC})$ -Kopplung zu C7 ist in **28** und **36** kleiner als 3 Hz.



L17

Die Größe der $^2J(\text{PC})$ -Kopplung in dreiwertigen Phosphanen ist abhängig von der Ausrichtung des freien Elektronenpaares am Phosphor zum koppelnden C-Atom (Kap. 2.3.1).

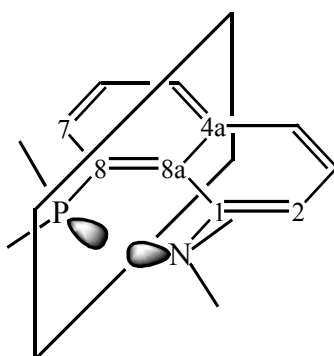


Abb. 3-6: Konformation von 1,8-substituierten Naphthalinen

Da sich die raumerfüllenden Substituenten an Phosphor und Stickstoff aufgrund der räumlichen Nähe gegenseitig abstoßen, sind die freien Elektronenpaare dieser Atome in der energetisch günstigsten Konformation nach „innen“, d.h. in Richtung einer gedachten Ebene, die senkrecht zum Naphthalingerüst durch die C-Atome C4a und C8a verläuft, gerichtet (Abb. 3-6). Diese Annahme wird durch Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen an 1,8-Bisphosphinonaphthalinen^[57, 61, 66a, 67] und 1-Amino-8-phosphinonaphthalinen^[97] gestützt und konnte für kristallines **34** anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Kap. 3.6.5). Für die Liganden **28** und **34** - **36** liefern die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten Hinweise auf eine entsprechende Konformation in Lösung. So werden kleine $^2J(\text{PC})$ -Kopplungen von 1,1 bis 2,3 Hz zu C7 beobachtet, während die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten der Resonanzen von C8a deutlich größere Werte von 8,9 bis 12,9 Hz annehmen. Eine Ausnahme stellt die Verbindungen **29** dar. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung ist $^2J(\text{PC}7)$ mit 7,1 Hz größer als $^2J(\text{PC}8a)$ (4,3 Hz).

3.6.2 Phosphetangruppe von **29**

Der Vierring von Phosphetanen liegt wie der von Cyclobutanen üblicherweise in einer gefalteten Konformation vor^[36]. Dabei kann das freie Elektronenpaar am P-Atom entweder eine *endo*- (Abb. 3-7, I) oder eine *exo*-Stellung (Abb. 3-7, II) zum Ring einnehmen.

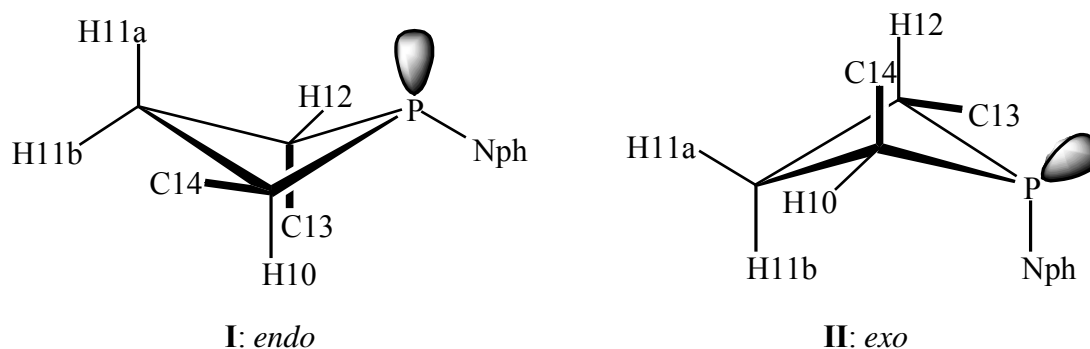


Abb. 3-7: Mögliche Konformationen des Phosphetanrings von **29**, Nph = Naphthylrest

In beiden Konformationen befindet sich jeweils eine der Methylgruppen in α -Position zum P-Atom, entweder C13 oder C14, in einer sterisch ungünstigeren axialen Position. In der bevorzugten Konformation **I** liegt der sperrige Naphthylrest in der äquatorialen Position. Die Struktur von **29** wurde auf dem semiempirischen PM3-Niveau geometrieoptimiert^[50]. Je nach Startgeometrie wurden Faltungswinkel (Winkel zwischen der Ebene C10-C11-C12 und C10-P-C12) zwischen 3 und 10° berechnet. In Phosphetanen werden üblicherweise Faltungswinkel zwischen 0 und 30° beobachtet, wobei der Winkel um so kleiner wird, je sperriger der Substituent am Phosphor ist^[36]. Stets wurde Konformation **I** energieärmer berechnet als Konformation **II**.

Die Zuordnung der Signale des Phosphetanrings von **29** erfolgt analog wie die von **6** über die ¹H- und ¹³C-Signale der Methylgruppen (Kap. 2.3.2). Die Signale der Protonen des Phosphetanrings wurden über H-H- und C-H-Korrelationsspektren zugeordnet. Die ¹J(PC)-Kopplung zu C10 und C12 liegt mit 6,4 Hz in der typischen Größenordnung für ¹J(PC)-Kopplungen in Phosphetanringen^[36]. Das Signal von C11 erscheint mit $\delta_C = 35,8$ ppm bei tieferem Feld als die Signale der Methin-Gruppen und weist im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine Dublett-Feinstruktur auf (²J(PC) = 6,1 Hz).

Die Protonen des Phosphetanrings von **29** bilden mit dem P-Atom ein A₃B₃CDEFX-Spinsystem (A - F = ¹H, X = ³¹P). Zunächst wurde das ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet und das simulierte Spektrum anschließend mit Hilfe des Programms gNMR iterativ optimiert^[49]. Die ²J(HH)-Kopplungen besitzen üblicherweise ein negatives Vorzeichen^[44]. Dies wurde entsprechend in der Simulation berücksichtigt. Mit den

so ermittelten ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten wurde anschließend das ^{31}P -gekoppelte ^1H -NMR-Spektrum simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-8 und Tabelle 26 zusammengefasst.

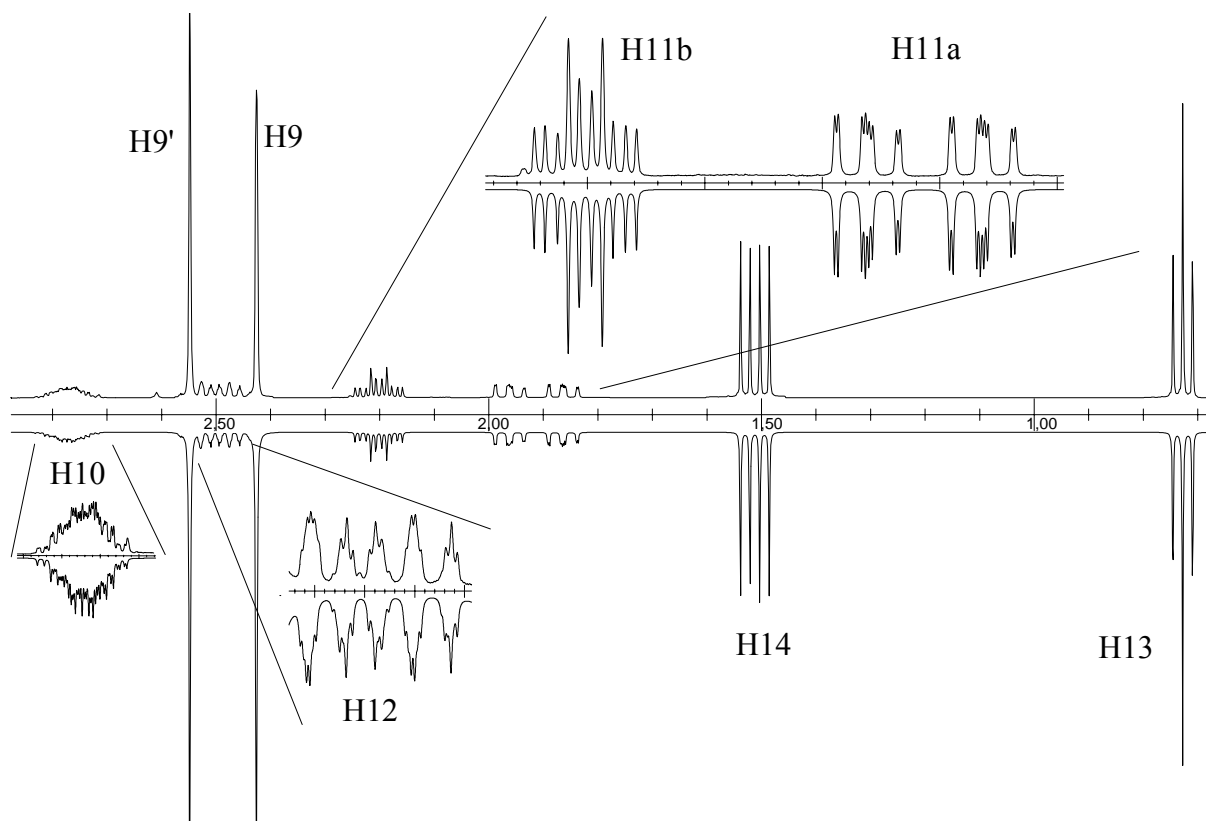
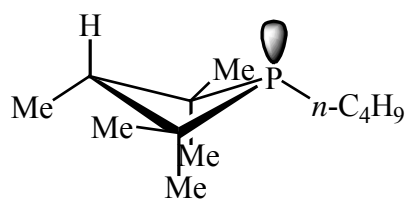
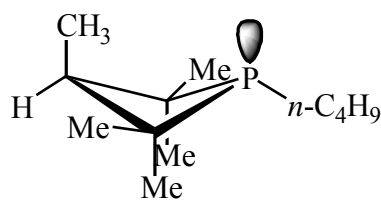


Abb. 3-8: Aliphatischer Teil des ^1H -NMR-Spektrums von **29** (400,13 MHz) (oben: experimentelles (C_6D_6); unten: simuliertes Spektrum)

Neben $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen wird im Phosphetanring zwischen H10 und H12 auch eine $^4\text{J}(\text{HH})$ -Kopplung von 1,2 Hz beobachtet. Das Signal von H11b unterliegt einer ^{31}P - ^1H -Kopplung von 3,6 Hz, während das Signal von H11a eine außergewöhnlich große $^3\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung von 39,3 Hz zeigt. Die Beträge der $^3\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten, die in den ^1H -NMR-Spektren von **L18a** (3,5 Hz), **L18b** (0 Hz) und anderen Phosphetanen beobachtet werden, sind dagegen um eine Größenordnung kleiner^[98]. Stets wird jedoch eine signifikant größere $^3\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung zwischen dem H-Atom diaxial zu dem freien Elektronenpaar am Phosphor gefunden als für das äquatorial-axial-ständige H-Atom.



L18a: $^3\text{J}(\text{PH}) = 3,5 \text{ Hz}$



L18b: $^3\text{J}(\text{PH}) = 0 \text{ Hz}$

Der Diederwinkel $\text{P-C-C-H}^{\text{axial}}$ beträgt ca. 90° während der Diederwinkel $\text{P-C-C-H}^{\text{äquatorial}}$ größer als 130° ist. Nach Abb. 2-4 wäre für das Signal von H^{axial} aufgrund der ^1H - ^{31}P -

Kopplung eine wesentlich kleinere Aufspaltung zu erwarten als für die Resonanz von $H^{\text{äquatorial}}$. Der ungewöhnlich große Betrag der $^3J(\text{PH})$ -Kopplung lässt sich hier offensichtlich auf die räumlichen Nähe des freien Elektronenpaares am P-Atom zum axial-ständigen H-Atom zurückführen und wird nicht vom Diederwinkel P-C-C-H bestimmt.

3.6.3 Phospholanringe von **28** und **36**

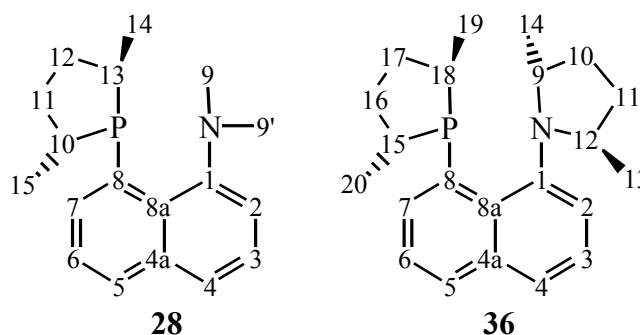


Abb. 3-9: Nummerierungsschema von **28** und **36**; das freie Elektronenpaar am Phosphor deutet jeweils in Richtung des Betrachters

Die Zuordnung der Signale der Phospholanringe von **28** und **36** erfolgte wie in Kap. 2.3.2 am Beispiel von **6** beschrieben. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale der C-Atome C11 und C12 von **28** bzw. C16 und C17 von **36** bemerkenswert unterschiedliche $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten. So weist das Signal von C11 in **28** eine ^{31}P - ^{13}C -Kopplung von 3,4 Hz auf, während die Resonanz von C12 eine Dublettaufspaltung von 20,3 Hz zeigt. Ein ähnliches Bild ergibt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** (C16: $^2J(\text{PC}) = 2,4$ Hz, C17: $^2J(\text{PC}) = 18,2$ Hz). Für die Methylengruppen in **6** und ähnlichen Phospholanen werden dagegen $^2J(\text{PC})$ -Kopplungen von 2 - 4 Hz beobachtet^[16].

Die im Vergleich zu **6** signifikant größere $^2J(\text{PC})$ -Kopplung zu C12 bzw. C17 in **28** und **36** lässt sich über ein unterschiedliches dynamisches Verhalten der Phospholanringe in den untersuchten Verbindungen deuten. Während der Phospholanring von **6** bei der Temperatur der NMR-Messung (298 K) einer schnellen Pseudorotation unterliegt, so dass die entsprechenden $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten einen gemittelten Wert annehmen (siehe Kap. 2.3.2), weisen $^2J(\text{PC})$ -Kopplungen von 18 - 20 Hz dagegen auf eine starre twist-Konformation der Phospholanringe in **28** und **36** hin. $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 20 Hz werden üblicherweise nur bei Diederwinkeln (LP-P-C-C) $\varphi < 90^\circ$ gefunden (siehe Abb. 2-4). Demzufolge sollte C12 von **28** bzw. C17 von **36** in Richtung des freien Elektronenpaares am P-Atom aus der Ringebene ausgelenkt sein (Abb. 3-10).

Eine Geometrieoptimierung von **28** und **36** auf PM3-Niveau^[50] führte unabhängig von der Startgeometrie stets zu einer energetisch günstigen twist-Konformation (Abb. 3-10).

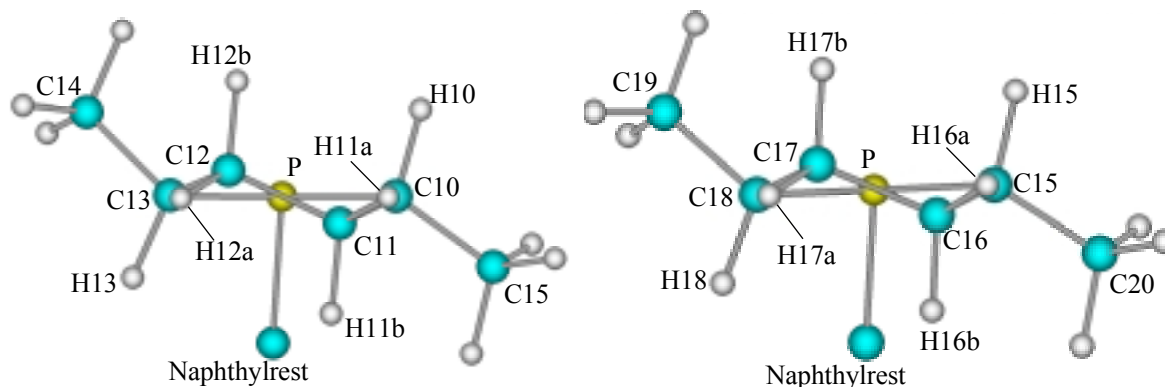


Abb. 3-10: Berechnete Konformation des Phospholanrings von **28** (links) und **36** (rechts), der Naphthylrest wurde einer besseren Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet

Über eine Auswertung der $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Spektren nach den Regeln 1. Ordnung und eine anschließende *assignment iteration* und Simulation^[49] konnten die ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten in **28** und **36** ermittelt werden, wobei den $^2J(\text{HH})$ -Kopplungen ein negatives Vorzeichen^[44] zugeordnet wurde. Mit den gefundenen Kopplungskonstanten wurde das gleiche Verfahren auf das ^{31}P -gekoppelte ^1H -NMR-Spektrum angewendet (Abb. 3-11 und 3-17, Tabelle 24 und 36).

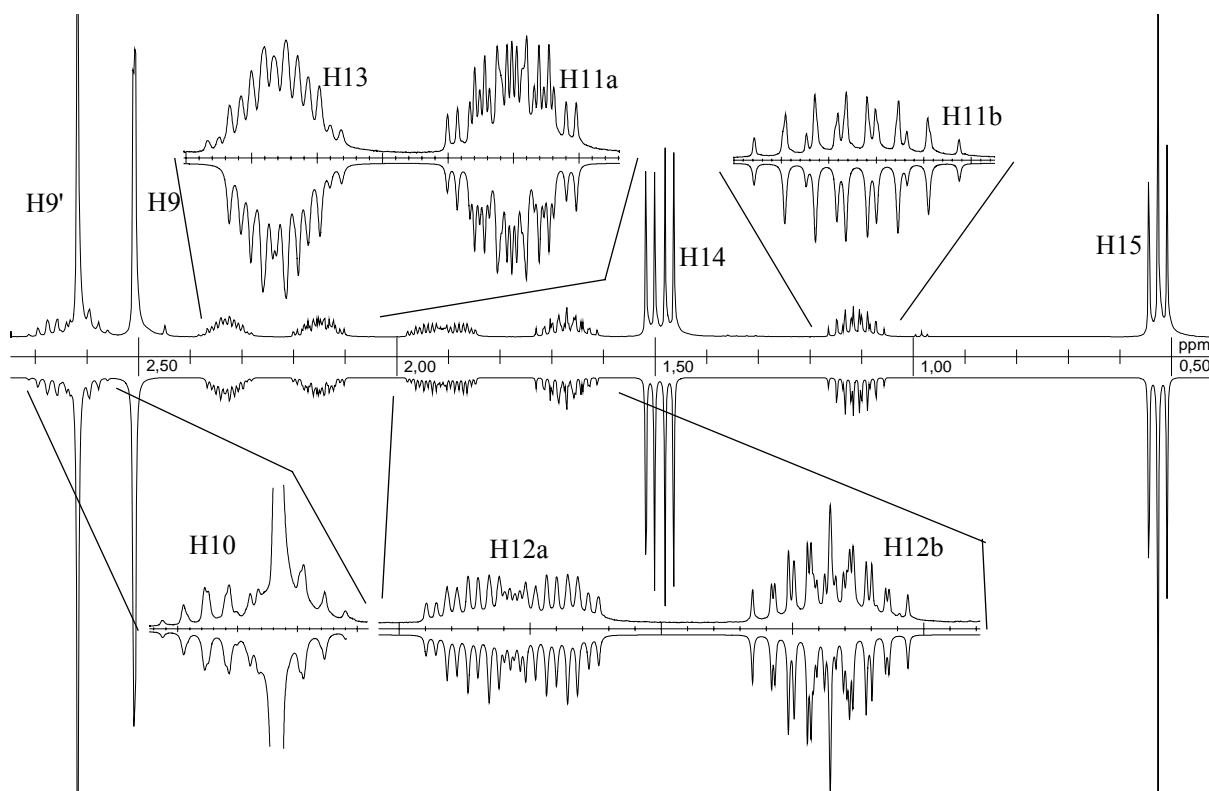


Abb. 3-11: Aliphatischer Teil des ^1H -NMR-Spektrums von **28** (400,13 MHz) (oben: experimentelles (C_6D_6); unten: simuliertes Spektrum)

Die Resonanzen der H-Atome der Phospholanringe von **28** und **36** weisen sehr ähnliche chemische Verschiebungen sowie nahezu identische Beträge der ^1H - ^1H - bzw. ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten auf.

Die Zuordnung der H-Atome an C11 und C12 in **28** bzw. C16 und C17 in **36** erfolgte über ihre $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen. In aliphatischen Ringsystemen beträgt die $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplung axialer H-Atome 7 - 12 Hz^[44]. Die Kopplung zwischen H13 und H12b in **28** beträgt 11,0 Hz. Demzufolge sollte nicht nur H13 sondern ebenfalls H12b in axialer Stellung liegen. Auch die Kopplung zwischen H12b und H11b beträgt 11,0 Hz, was auf eine axiale Position von H11b hinweist. Im ^1H -NMR-Spektrum von **36** werden analoge Kopplungskonstanten von 11,0 und 10,9 Hz zwischen den entsprechenden H-Atomen beobachtet. Damit ergeben sich die Abb. 3-10 vorgeschlagenen Zuordnungen.

3.6.4 Erscheinungsbild der N-Methylgruppen in **28** und **29**

Die Inversionsbarriere am Stickstoffatom von tertiären Aminen ist üblicherweise so klein, dass die beiden Inversions-Konformere im NMR-Experiment nicht unterscheidbar sind. Für Trimethylamin beträgt sie nur 31 kJmol⁻¹^[99]. Dies entspricht bei Raumtemperatur einer Inversionsfrequenz von $2,3 \cdot 10^7$ Hz.

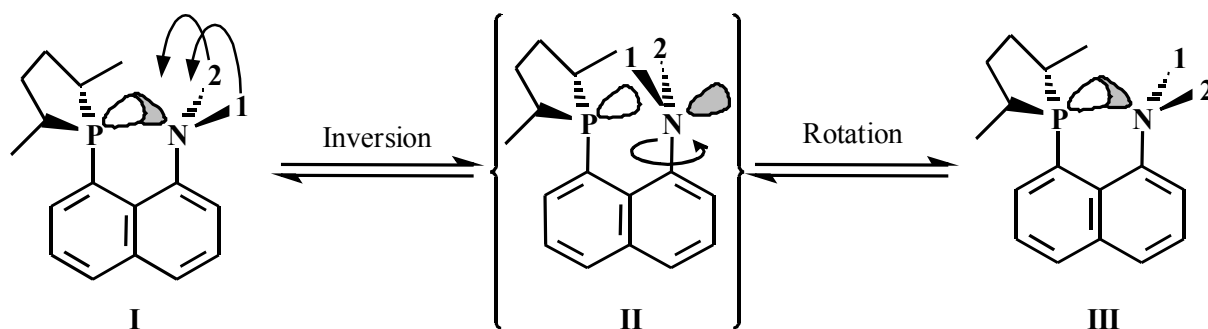


Abb. 3-12: Überführung der beiden N-Methylgruppen am Beispiel von **28**

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **28** und **29** können zwei Signale für die beiden Methylgruppen beobachtet werden. Aufgrund der Chiralität der Verbindungen sind die beiden Methylgruppen jedoch diastereotop, d.h. sie haben eine unterschiedliche chemische Umgebung. Durch eine Inversion am Stickstoff (Abb. 3-12, **I** \rightarrow **II**) und nachfolgende Rotation um die N- $\text{C}_{\text{Naphthyl}}$ -Achse (Abb. 3-12, **II** \rightarrow **III**) können die beiden Methylgruppen ausgetauscht werden. Dieser Vorgang ist jedoch langsam, so dass die beiden Methylgruppen NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind.

Bei einer Resonanzfrequenz von 250,13 MHz verändert sich die Signallage der N-Methylgruppen durch Variation der Temperatur von -40 bis +60 °C nur unwesentlich. Bei -40 °C erscheinen die Resonanzen bei $\delta\text{H} = 2,61$ bzw. 2,51 ppm, während die Signale bei +60 °C bei $\delta\text{H} = 2,78$ bzw. 2,61 ppm zu beobachten sind. Die Signale rücken mit steigender Temperatur etwas auseinander. Auch bei 60 °C ist der Austausch der beiden N-Methylgruppen im Vergleich zur NMR-Zeitskala noch langsam.

Aufgrund ihrer elektrostatischen Abstoßung werden sich die freien Elektronenpaare an Phosphor und Stickstoff so weit ausweichen, wie es die sterischen Wechselwirkungen zu den Substituenten an beiden Donoratomen erlaubt. Dadurch ergeben sich zwei mögliche energetisch günstige Konformationen (Abb. 3-13).

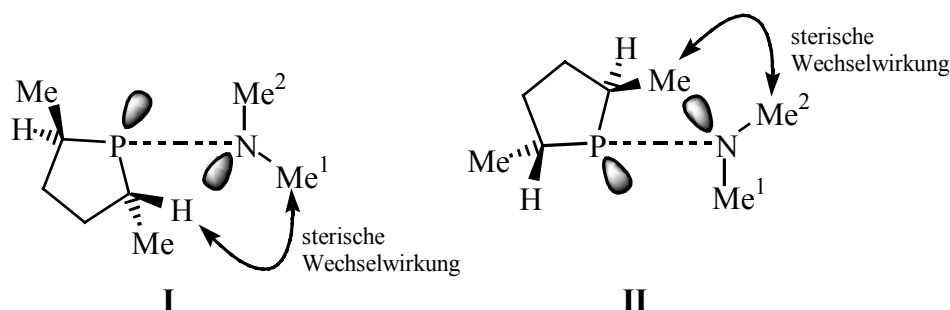
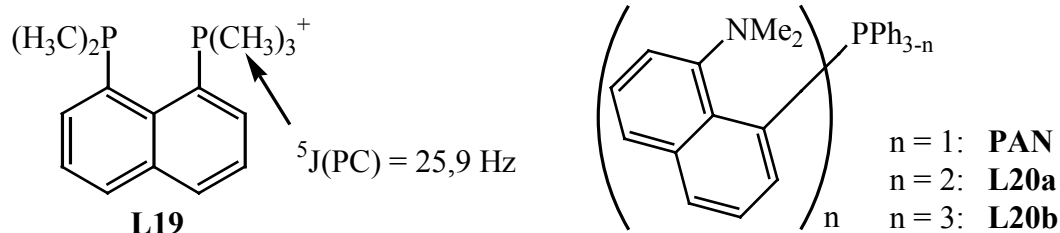


Abb. 3-13: Mögliche Konformationen von **28**, Blickrichtung entlang der N-C1- bzw. P-C8-Bindung

Bei der Konformation **II** kann es zur Unterschreitung der van der Waals-Abstände zwischen den Methylgruppen des Phosphoranrests und Me^2 kommen. In Konformation **I** kommen sich dagegen ein H-Atom und Me^1 räumlich sehr nahe. Liegt **I** im zeitlichen Mittel bevorzugt vor, ist zu erwarten, dass das Signal der Methylgruppe Me^2 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine größere ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstante als das von Me^1 aufweisen, da die Größe der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung über vier und mehr Bindungen abhängig von der Ausrichtung des freien Elektronenpaares am Phosphor und der räumlichen Nähe des C-Atoms zum Phosphor ist^[42]. Bei schneller Rotation sollten die Signale der beiden Methylgruppen gemittelte $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungen zeigen. Tatsächlich werden aber sehr unterschiedliche $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungen beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** weisen die Resonanzen der N-Methylgruppen Dublettaufspaltungen von 20,4 bzw. 0,9 Hz auf. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** zeigt ein ähnliches Bild: Das Signal bei $\delta\text{C} = 50,1$ ppm weist eine $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung von 15,8 Hz auf, während die Resonanz bei 43,6 ppm eine Aufspaltung von 1,3 Hz zeigt. Die hier beobachteten $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungen sind sehr groß. In der Literatur wird eine ähnlich große $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung von **L19** beschrieben^[65].



In den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der achiralen Verbindungen **26** und **27** lässt sich den beiden N-Methylgruppen jeweils nur ein Signal zuordnen, dabei werden ${}^5J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 8,9 Hz (**26**) und 3,5 Hz (**27**) beobachtet. Die Konformationen **I** und **II** (Abb. 3-13) sind in diesem Fall identisch.

In den ebenfalls achiralen P,N-substituierten Naphthalinen PAN und **L20a** sind die Methylgruppen dagegen nicht notwendigerweise äquivalent. So werden die vier Methylgruppen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **L20a** ($n = 2$) als vier getrennte Singulets beobachtet^[80d]. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PAN ($n = 1$) ist bei R.T. nur ein Signal für die Methylgruppen zu beobachten. Dieses spaltet bei tiefen Temperaturen (163 K) jedoch in zwei Signale auf^[97].

3.6.5 Pyrrolidine 34 - 36

Aufgrund der chiralen Pyrrolidiningruppe sind die beiden Phenylgruppen von **34** und die beiden Isopropylreste von **35** diastereotop (Abb. 3-14a).

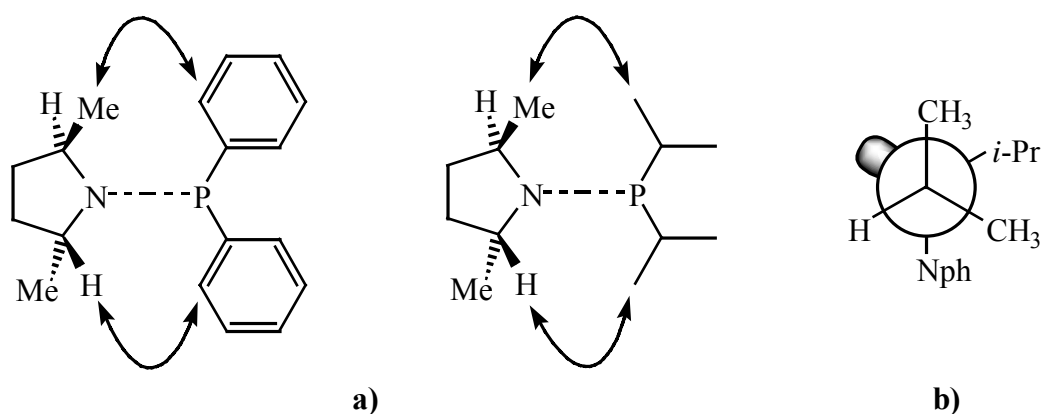


Abb. 3-14: a) Ursache der Diastereotopie der Substituenten am Phosphor in **34** und **35**, Blickrichtung entlang der N-C1- bzw. P-C8-Achse; b) Newman-Projektion entlang der P-C-Bindung in der Isopropylgruppe in **35**

Die beiden Phenylgruppen in **34** und die beiden Isopropylgruppen von **35** können nicht durch Drehung oder Spiegelung ineinander überführt werden, weshalb in den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **34** bzw. **35** ein zweifacher Signalsatz für diese Gruppen beobachtet wird. Zusätzlich können die Methylgruppen jeweils einer Isopropylgruppe von **35** nicht durch Drehung der P-C-Bindung oder Symmetrieeoperationen ineinander überführt werden und sind ebenfalls dia-

stereotop zueinander. Entsprechend sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** zwei Signale für die Methin-Kohlenstoffatome und vier Signale für die entsprechenden diastereotopen Kohlenstoffatome der Methylgruppen zu beobachten.

Von **34** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Unter der Annahme, dass die im Kristall vorgefundene Konformation auch in Lösung vorherrscht, konnten die Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren von **34** vollständig zugeordnet werden.

Röntgenstrukturanalyse von **34**

Die Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Methanol in eine Lösung von **34** in Dichlorethan gewonnen. **34** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die kristallographischen Daten, die Koordinaten und Temperaturfaktoren, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 42 - 45 in Kap. 8.2.1 zusammengefasst. Die Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich^[100] und entsprechen denen, die für PAN beschrieben wurden^[97]. Die C-Atome C9 und C12 liegen in der *R,R*-Konfiguration vor, der Flack-Parameter^[101] beträgt 0,00(2). Der Phosphor und der Stickstoff sind trigonal-pyramidal koordiniert. Die Bindungswinkel C-P-C liegen zwischen 99 und 103°. Demgegenüber ist die Koordination am N-Atom verzerrt, die Bindungswinkel C-N-C liegen zwischen 105,1° (C9-N-C12) und 118,9(2)° (C1-N-C12). Das Naphthalinrückgrat ist wenig aus der Planarität verzerrt; die mittlere Abweichung der C-Atome C1 - C8 von der Planarität beträgt 0,04 Å. Die Donoratome P und N sind um +0,181(3) Å (P) bzw. -0,250(3) Å (N) aus der Ebene des Naphthalingerüsts ausgelenkt. In dieser Ebene liegt auch die P-C15-Bindung (Diederwinkel (C8a-C8-P-C15) = -178,73(19)°), während die N-C9-Bindung fast senkrecht dazu steht (Diederwinkel (C8a-C1-N-C9) = -82,08(26)°).

Ähnlich wie in Triphenylphosphanen sind die Phenylsubstituenten am P-Atom und der Naphthalinrest propellerartig verdrillt, um sterische Abstoßungen zu minimieren. Wie in Abb. 3-15 zu erkennen, sind die Substituenten an N und P so angeordnet, dass sterische Wechselwirkungen vermindert werden. Infolge dessen sind die freien Elektronenpaare von N und P nach „innen“, d.h. in Richtung einer Ebene die senkrecht zum Naphthalinrückgrat durch C4a und C8a verläuft (Abb. 3-6), gerichtet. Aufgrund ihrer gegenseitigen elektrostatische Abstoßung sind sie aus der Ebene des aromatischen Rückgrats in Abb. 3-15 nach oben (am N-Atom) bzw. nach unten (am P-Atom) gerichtet. Der P-N-Abstand beträgt nur 2,84 Å. Er entspricht somit dem in **L20b** gefundenen mittleren P-N-Abstand von 2,813(6) Å. Die Abstände des P-

Atoms zu C9 und H9 im Pyrrolidinring sind mit 3,21 bzw. 2,74 Å kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (P-C: 3,50 Å; P-H: 3,00 Å)^[52].

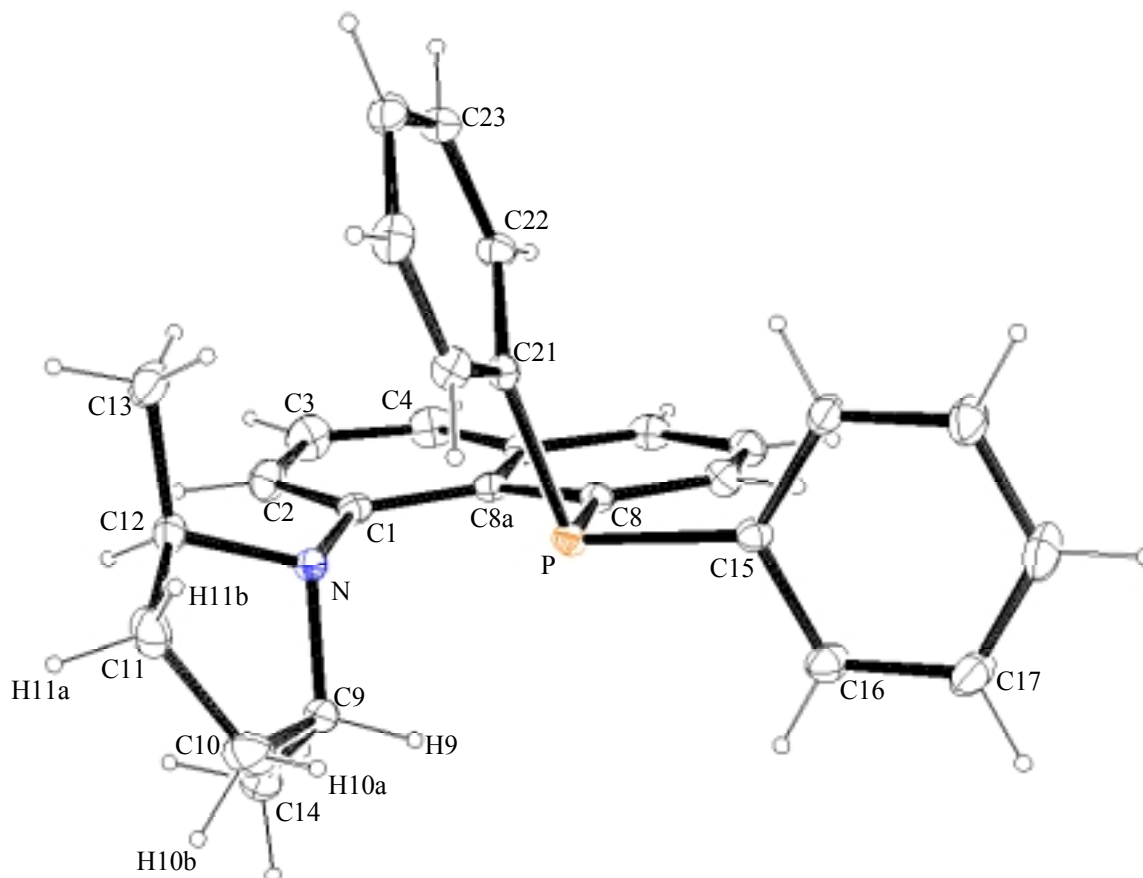


Abb. 3-15: Röntgenstrukturanalyse von **34**, Ellipsoide mit 10% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Pyrrolidinring nimmt eine Briefumschlag-(*envelope*)-Konformation ein, bei der das Stickstoffatom um 0,608(4) Å aus der Ebene der Ringkohlenstoffatome C9 - C12 ausgelenkt ist (Abb. 3-16). Die Methylgruppe C13 liegt 0,714(6) Å oberhalb dieser Ebene in Richtung des Stickstoffatoms und nimmt eine äquatoriale Position ein. Demgegenüber befindet sich C14 in axialer Stellung 1,358(5) Å unterhalb der in Abb. 3-16 dargestellten Ringebene. Der Naphthylrest liegt in äquatorialer Position.

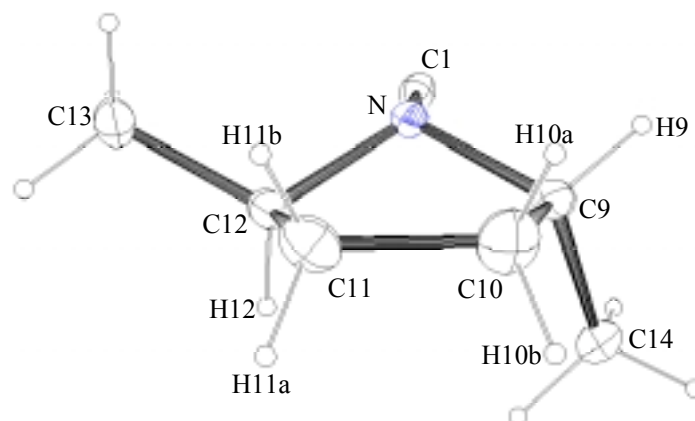
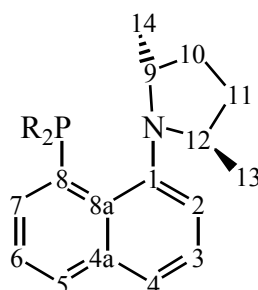


Abb. 3-16: Pyrrolidinring von **34**, Ellipsoide mit 10% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

NMR-spektroskopische Untersuchungen



Bei der Zuordnung der Signale der Pyrrolidiningruppen von **34** - **36** konnte zunächst nicht wie bei den Phospholanen und Phosphetanen auf die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen zurückgegriffen werden. Die Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich mit Hilfe von H-H- und C-H-Korrelationsspektren zumindest in ihrer Abfolge am Pyrrolidinring zuordnen.

In der Annahme, dass in Lösung ebenfalls die im Kristall von **34** gefundenen kurzen Abstände von P-C9 und P-H9 vorliegen, wurde C9 einem Methin-Signal bei $\delta\text{C} = 60,7$ ppm mit einer großen $^5\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 26,4 Hz zugeordnet. Entsprechend wird die Resonanz bei $\delta\text{C} = 51,7$ ppm, die eine Dublettaufspaltung von 1,1 Hz zeigt, durch C12 hervorgerufen.

Die Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **34** - **36** zeigt sehr ähnliche chemische Verschiebungen und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen (Tabelle 2). Auffällig sind die allgemein sehr großen Kopplungskonstanten $^5\text{J}(\text{PC})$ und $^6\text{J}(\text{PC})$ zu C9 und C10. Mit 26,4 und 27,1 Hz übertrifft $^5\text{J}(\text{PC})$ in **34** und **36** die entsprechende ^{31}P - ^{13}C -Kopplung von **L19**. Dagegen zeigen die Signale der C-Atome auf der gegenüber liegenden Ringseite (C11, C12) nur sehr kleine Aufspaltungen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des Pyrrolidinrings von **34** - **36** (in C_6D_6)

	34		35		36	
	δC [ppm]	J(PC) [Hz]	δC [ppm]	J(PC) [Hz]	δC [ppm]	J(PC) [Hz]
C9	60,7 (d)	26,4	60,3 (d)	25,0	60,9 (d)	27,1
C10	30,2 (d)	4,2	30,3 (d)	4,6	30,0 (d)	4,7
C11	32,3 (s)	-	32,8 (s)	-	32,7 (s)	-
C12	51,7 (d)	1,1	51,4 (d)	1,1	51,1 (d)	1,1
C13	16,1 (d)	0,6	18,3 (d)	0,5	18,2 (d)	1,3
C14	17,1 (s)	-	17,1 (d)	0,6	16,6 (d)	-

In den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **34** - **36** erscheint die Multipllettstruktur der Resonanzen der H-Atome H9 - H12 ausreichend gut aufgelöst, um die ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten durch eine *assignment iteration*^[49] zu ermitteln (Tabellen 31, 33 und 35). Die gefundenen Werte sind in allen drei Verbindungen sehr ähnlich.

Zur Stützung der Zuordnung der Protonen an C10 und C11, wurden $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen mit Hilfe der aus der Röntgenstruktur von **34** gewonnenen Diederwinkel nach der Karplus-Beziehung (Kap. 2.3.3) berechnet und mit den für **34** gefundenen verglichen (Tabelle 3).

$$\text{Karplus-Beziehung}^{[44]}: \quad {}^3\text{J}(\text{HH}) = \begin{cases} -0,28 + 8,5 \cos^2 \varphi & \text{für } 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ -0,28 + 9,5 \cos^2 \varphi & \text{für } 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{cases}$$

Tabelle 3: Ausgewählte Diederwinkel in **34**, sowie berechnete und gefundene $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten

	H9-H10a	H9-H10b	H10a-H11a	H10a-H11b	H10b-H11a	H10b-H11b	H11a-12	H11b-12
Winkel [°]	18,2	101,9	118,1	177,7	1,9	122,5	30,9	151,5
J(ber.) [Hz]	7,4	0,1	1,8	9,2	8,2	2,5	6,0	7,1
J(gef.) [Hz]	8,0	2,3	3,7	11,8	9,6	7,1	6,1	9,8

Die Übereinstimmung von berechneten und gefundenen $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 3) stützt die angenommene Konformation des Pyrrolidinrings von **34** in Lösung. Die Zuordnung ist in Abb. 3-16 dargestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren von **34** und **35** erscheinen die Signale von H9 - H12 als nicht vollständig aufgelöste Multipletts. Die Auflösung der Multipllettstruktur der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **36** erlaubt jedoch eine experimentelle Bestimmung von ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten (Abb. 3-17).

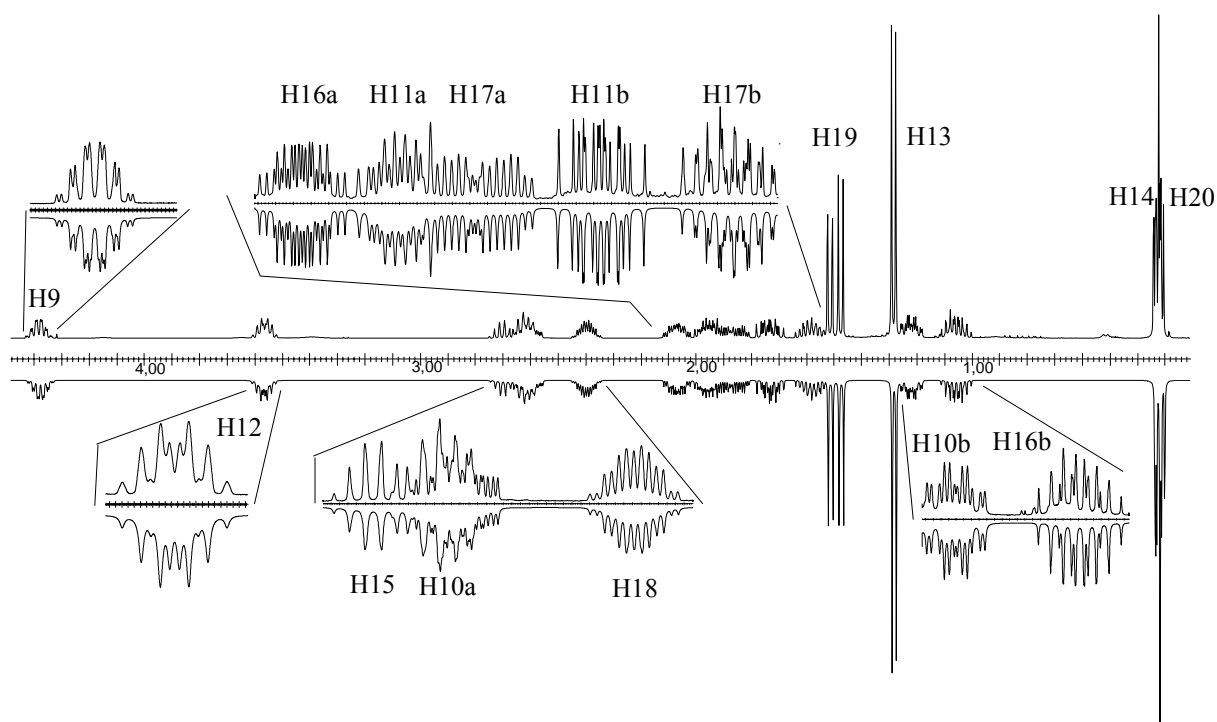


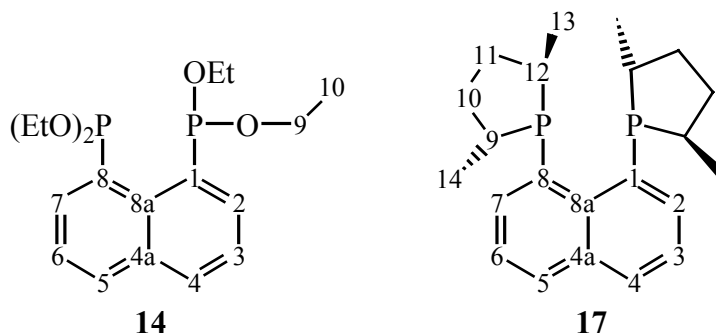
Abb. 3-17: Aliphatischer Teil des ^1H -NMR-Spektrums (400,13 MHz) (oben: experimentelles (C_6D_6); unten: simuliertes) von **36**

Dabei wurden folgende ^{31}P - ^1H -Kopplungen in der Pyrrolidengruppe beobachtet:

$${}^6J(\text{P-H9}) = 7,0 \text{ Hz} \quad {}^7J(\text{P-H10a}) = 2,1 \text{ Hz} \quad {}^7J(\text{P-H14}) = 7,2 \text{ Hz}$$

Diese stützen die zuvor aufgrund der ^{31}P - ^{13}C - und ^1H - ^1H -Kopplungen getroffene Zuordnung. Die beobachteten ${}^6J(\text{PH})$ und ${}^7J(\text{PH})$ -Kopplungen sind mit 7,0 bzw. 7,2 Hz ungewöhnlich groß. Das Signal von H10a weist eine ${}^7J(\text{PH})$ -Kopplung von 2,1 Hz auf, während das Signal von H10b keine ^{31}P - ^1H -Spin-Spin-Wechselwirkung zeigt. H10a liegt somit wahrscheinlich in Richtung des freien Elektronenpaares am Phosphor.

3.6.6 Symmetrisch substituierte Naphthaline



14 und **17** weisen zwei Donor-Phosphoratome auf und sind C_{2v} - bzw. C_2 -symmetrisch. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden jeweils sechs Signale für die C-Atome der Naphthalinringe von **14** und **17**, sowie weitere sechs Signale für die C-Atome der beiden Phospholanringe von **17** bzw. zwei Signale für die C-Atome der Ethylgruppen in **14** beobachtet.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren können nicht nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden, da die C-Atome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum den X-Teil eines ABX-Spektrums ($A = B = ^{31}\text{P}$, $X = ^{13}\text{C}$) darstellen. Der X-Teil eines solchen Spinsystems besteht aus bis zu sechs Linien, die symmetrisch zu ν_X angeordnet sind. Er wird durch die Größen D_+ , D_- und N beschrieben^[102]:

$$D_+ = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\nu_0 \delta_{AB} + \frac{J(\text{AX}) - J(\text{BX})}{2} \right)^2 + J(\text{AB})^2} \quad \nu_0 \delta_{AB} = (\nu_0 \delta_A - \nu_0 \delta_B)$$

$$D_- = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\nu_0 \delta_{AB} - \frac{J(\text{AX}) - J(\text{BX})}{2} \right)^2 + J(\text{AB})^2}$$

$$N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$$

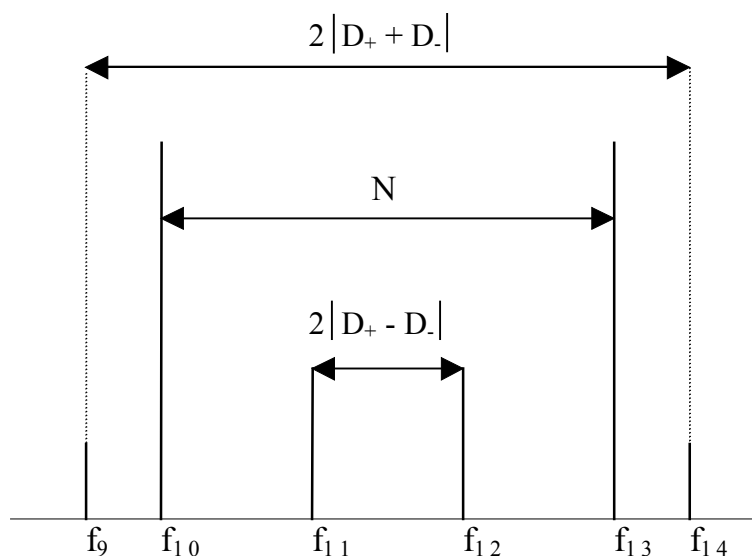


Abb. 3-18: X-Teil eines ABX-Spinsystems

Für seine vollständige Auswertung müssen mindestens fünf Linien beobachtet werden. Das war aber weder bei **14** noch **17** der Fall. Der AB-Teil erscheint im ^{13}C -Satelliten-Spektrum der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und konnte nicht zur Bestimmung herangezogen werden. ^{31}P - ^{31}P - bzw. ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden daher für **14** und **17** nicht bestimmt.

Die beiden äußeren Linien f9 und f14 sind intensitätsschwache Interkombinationslinien, die häufig nicht zu beobachten sind. Der durch die Anwesenheit eines ^{13}C -Kerns im Molekül verursachte Isotopeneffekt ($^1\Delta^{31}\text{P}(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C}) = \delta(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) - \delta(^{31}\text{P}, ^{12}\text{C})$) ist oft sehr klein und somit $\nu_0\delta_{\text{AB}}$ sehr klein. Im Fall großer $J(\text{AB})$ -Kopplungen ($J(\text{AB}) \gg \frac{1}{2} (J(\text{AX}) - J(\text{BX}))$) werden bei hinreichend kleinem $\nu_0\delta_{\text{AB}}$ virtuelle Triplets beobachtet, deren äußere Linien im Abstand N auftreten. Liegt das C-Atom nahe an einem der P-Atome kann der Isotopenshift im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch so groß werden, dass er das Erscheinungsbild mitbestimmt und Dubletts von Dubletts beobachtet werden, die mitunter nur als Dubletts aufgelöst werden^[102].

Für die C-Atome C4a und C8a in **14** und **17** ist $\nu_0\delta_{\text{AB}} = 0$. In diesem Fall ist der Term $2 |D_+ - D_-| = 0$, die Linien f11 und f12 fallen zusammen und es werden Triplets beobachtet (A_2X -Spinsystem).

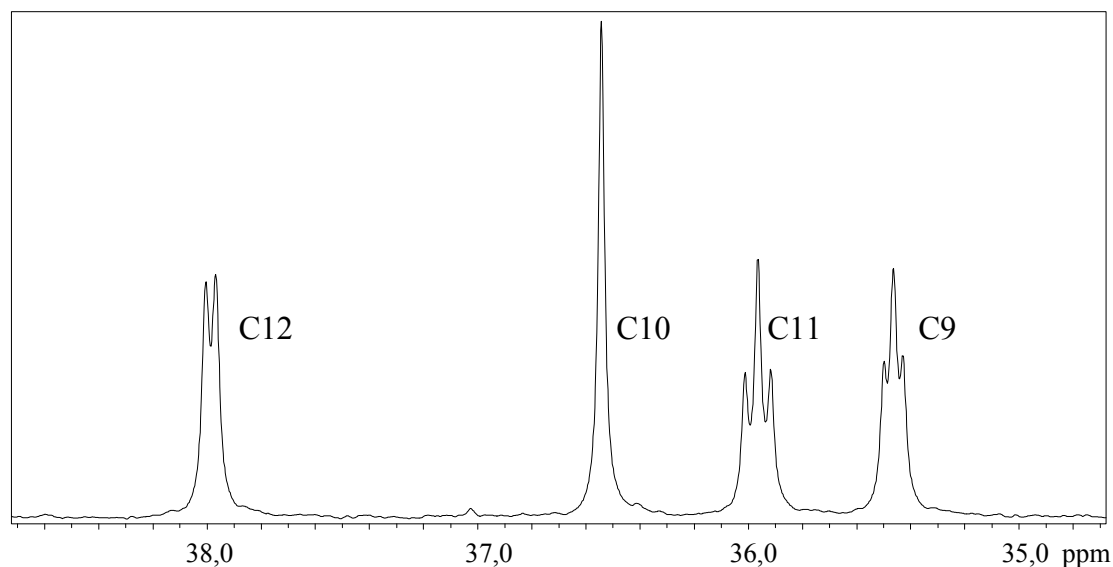


Abb. 3-19: Ausschnitt aus dem 100,6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in C_6D_6) von **17**

Die ermittelten chemischen Verschiebungen sowie die Konstanten N des Naphthalingerüsts von **14** und **17** (Tabelle 15 und 16) entsprechen denen, die auch in anderen 1,8-Bis-(phosphino)naphthalinen beobachtet werden^[57].

4 Liganden mit 1,2-Acenaphthylen- und 1,2-Acenaphthenrückgrat

Phosphanliganden mit Acenaphthylen- oder Acenaphthen-(1,2-Dihydroacenaphthylen)-rückgrat (Abb. 4-1) sind bisher nicht bekannt. Zweizählige 1,2-Bisphosphinoacenaphthene können in der *cis*- (C_S -Symmetrie, *meso*-Verbindung) oder der *trans*-Form (C_2 -symmetrisch, chiral) auftreten. Letztere Verbindungsklasse ist nach erfolgreicher Racematspaltung für die asymmetrische Katalyse interessant.

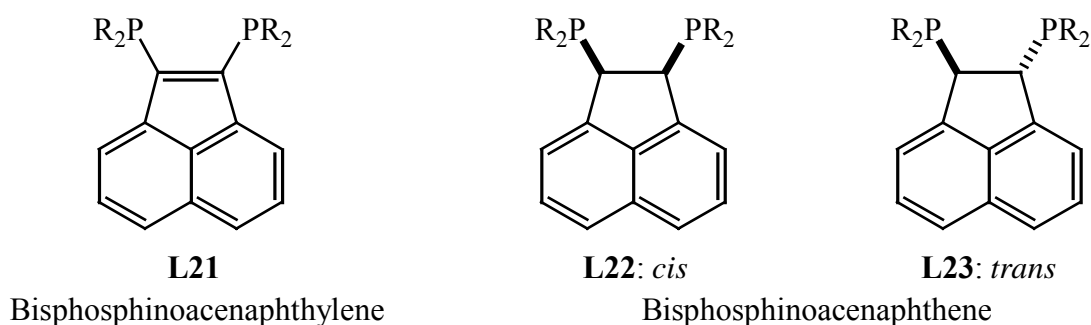
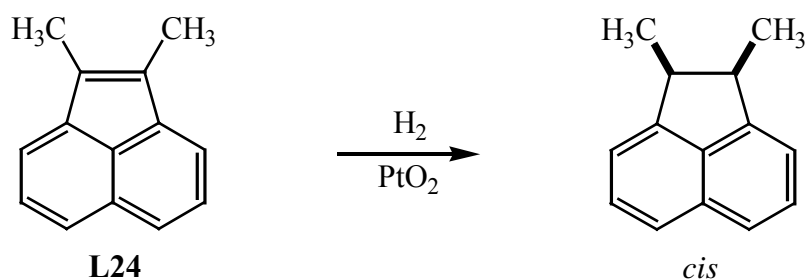


Abb. 4-1

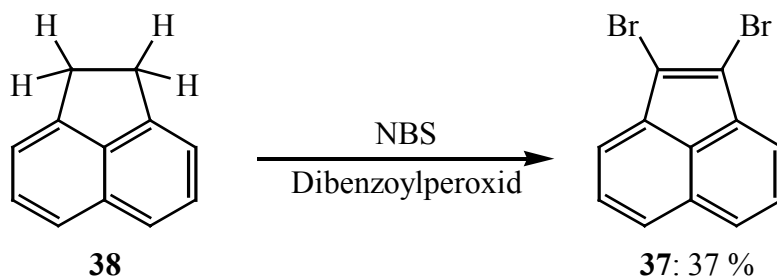
Die π -Bindung im Fünfring von Acenaphthylenen verhält sich wie eine isolierte Doppelbindung. So lässt sich die π -Bindung in dem Fünfring von **L24** mit H₂ in Gegenwart von PtO₂ leicht hydrieren (Schema 4-1)^[103].



Schema 4-1

4.1 Darstellung von 1,2-Bisphosphinoacenaphthylenen

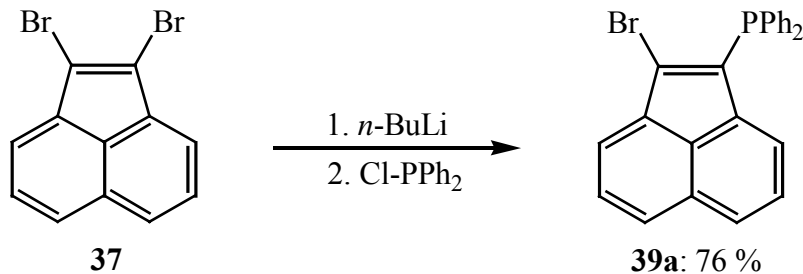
Die Synthese von 1,2-Bisphosphinoacenaphthylen-Derivaten erfolgte über Lithierungs-Phosphinierungsreaktionen ausgehend von 1,2-Dibromacenaphthylen (**37**) (Schema 4-4). **37** wurde in 40 g-Mengen aus dem preiswert erhältlichen Acenaphthen (**38**) mit *N*-Bromsuccinimid (Radikalinitiator Dibenzoylperoxid) in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt (Schema 4-2)^[104].



Schema 4-2

Über den einfachen Halogen-Metallaustausch an **37** mit *n*-Butyllithium in Diethylether und die anschließende Umsetzung des Monolithiumsalzes mit Methyljodid bzw. CO₂ wurde bereits berichtet^[105]. Die zweifache Lithiierung von **37** sowie Reaktionen der metallierten Produkte mit Chlorphosphanen werden erstmals in dieser Arbeit beschrieben.

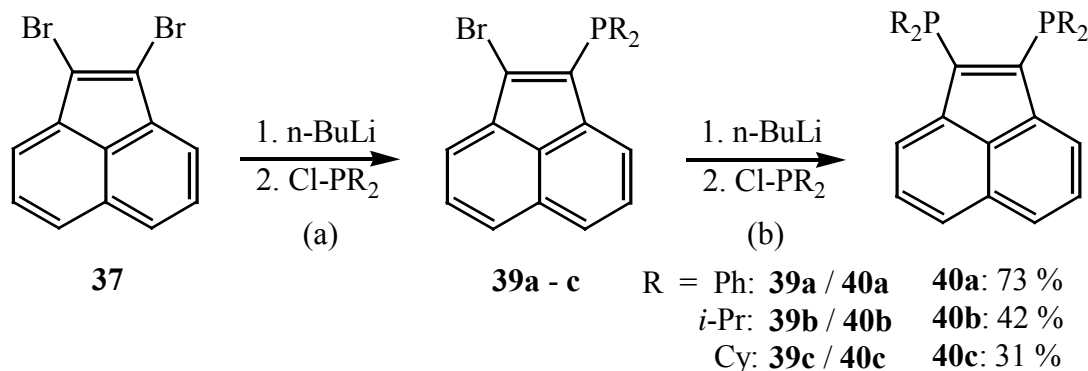
So lässt sich **39a** in einer Eintopfreaktion ausgehend von **37** in guten Ausbeuten darstellen (Schema 4-3). Hierzu wurde **37** zunächst mit *n*-Butyllithium in Diethylether / THF (7,5:1) bei -78 °C umgesetzt und das entstehende Monolithiumsalz von **37** mit Chlordiphenylphosphan versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan / Methanol fiel **39a** als oranger Feststoff in 76 % Ausbeute an. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **39a** zeigt ein Singulett bei δP = -22,0 ppm.



Schema 4-3

Wird **37** jedoch mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und nachfolgend mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphan umgesetzt, treten statt der erwarteten 1,2-Bisphosphino-acenaphthylene unübersichtliche Produktgemischen auf. Die gewünschten Bisphosphino-Derivate lassen sich jedoch in einer Zwei-Stufen-Synthese darstellen. So reagiert **39a** mit *n*-Butyllithium und Chlordiphenylphosphan glatt zu **40a**. Zur Darstellung der Liganden **40a - c** (Schema 4-4) ist die Isolierung von **39a - c** jedoch nicht notwendig. Wird die Metallierung von **37** mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF bei -78 °C durchgeführt und die Reaktionslösung erst nach der Zugabe des Chlorphosphans langsam auf R.T. erwärmt, lassen sich die Verbindungen **39a - c** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Singulettts bei δP = -18,6 ppm (**39a**), -0,5 ppm (**39b**) und -9,5 ppm (**39c**) nachweisen (Schema 4-4a). Bei Temperaturen > -78 °C tritt dagegen eine rasche Zersetzung der lithiierten Zwischenstufe auf. THF hat sich

aufgrund der geringen Löslichkeit von **37** in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ als das geeignetere Lösungsmittel für diese Umsetzung herausgestellt.



Schema 4-4

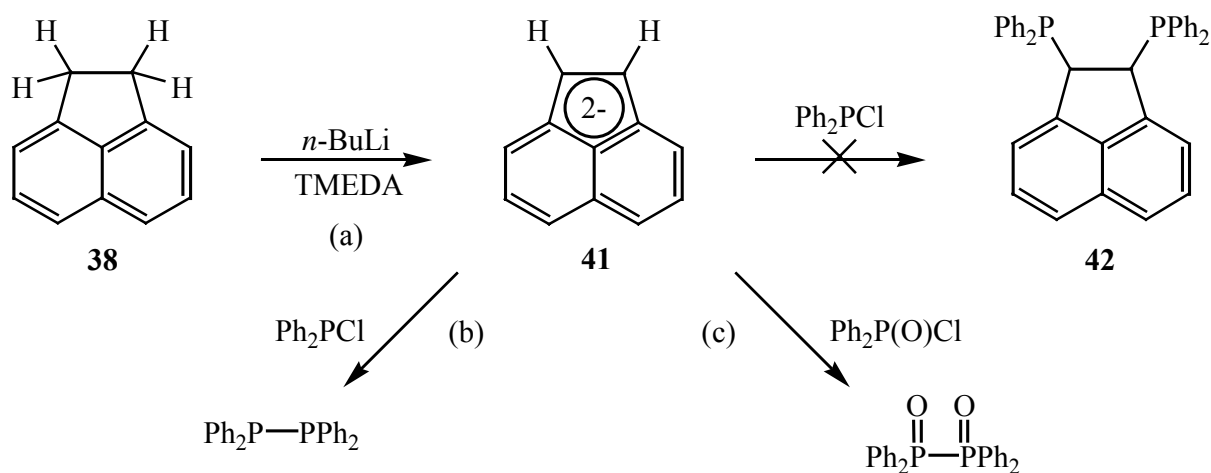
Die weitere Umsetzung der *in situ* erzeugten Verbindungen **39a - c** wurde analog durchgeführt (Schema 4-4b). Die Verbindungen **40a - c** wurden aus Ethanol (**40b**, **40c**) bzw. aus Dichlormethan / Ethanol (**40a**) umkristallisiert und in Ausbeuten zwischen 73 % (**40a**) und 31 % (**40c**) erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Liganden **40a - c** treten Singulets bei $\delta\text{P} = -22,0\text{ ppm}$ (**40a**), $-1,2\text{ ppm}$ (**40b**) bzw. $-12,3\text{ ppm}$ (**40c**) auf.

Die Verbindungen sind intensiv orange (**40a**), gelb (**40b**) bzw. ziegelrot (**40c**) gefärbt.

4.2 Darstellung von 1,2-Bisphosphinoacenaphthenen

1,2-Bisphosphinoacenaphthene sollten sich z.B. analog zu Schema 4-1 durch Hydrierung der entsprechenden 1,2-Bisphosphinoacenaphthylen-Derivate darstellen lassen. Andererseits lässt sich Acenaphthen mit *n*-Butyllithium und TMEDA in Hexan zweifach deprotonieren (Schema 4-5a)^[106]. Eine Lokalisierung der negativen Ladung an den C-Atomen 1 und 2 vorausgesetzt, sollten sich diese Dianionen (**41**) mit zwei Äquivalenten Chlorphosphan direkt zu Liganden des Typs **L22** oder **L23** umsetzen lassen. Die Umsetzung des Dianions **41** mit Chlor-diphenylphosphan führte jedoch nicht zu **42** (Schema 4-5b). Das Dianion **41** wirkt gegenüber dem Chlorphosphan vielmehr als Reduktionsmittel und als Hauptprodukt bildet sich bei dieser Umsetzung Tetraphenyldiphosphan, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben einigen kleineren Signalen über seine chemische Verschiebung ($-13,9\text{ ppm}$, s, Literaturwert: $-14,1\text{ ppm}$ ^[107]) nachgewiesen wurde. Im Massenspektrum der Reaktionslösung ist neben dem Molekülpeak von Ph_2PPPh_2 bei $m/e = 402\text{ g mol}^{-1}$ der Molekülpeak von Acenaphthylen ($m/e = 152\text{ g mol}^{-1}$) zu beobachten. Nachdem die Reaktionslösung durch Einblasen von Luftsauerstoff oxidiert wurde, ließen sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

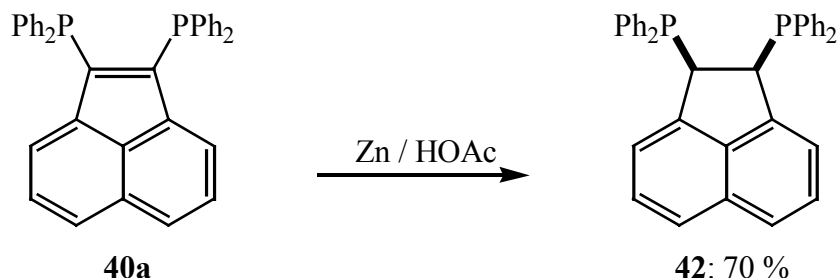
Spektrum außerdem Oxidationsprodukte von Tetraphenyldiphosphan nachweisen: $\text{Ph}_2\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\delta\text{P} = 35,4$ (36,9) ppm, d, bzw. $-22,1$ (-21,6) ppm, d, $^1\text{J}(\text{PP}) = 220,2$ (224) Hz; Literaturwerte^[108] in Klammern) und $\text{Ph}_2(\text{O})\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\delta\text{P} = 22,8$ ppm, s, Literaturwert^[109] $\delta\text{P} = 21,6$ ppm).



Schema 4-5

Letztere Verbindung bildet sich als Hauptprodukt, wenn **41** analog mit Diphenylphosphinsäurechlorid umgesetzt wird (Schema 4-5c). Auch der Einsatz des BH_3 -Adduktes von Chlor-diphenylphosphan führte nicht zu dem gewünschten Diboran-Addukt von **42**.

Da die nach Schema 4-5 geplante Synthese von **42** nicht zum Erfolg führte, sollte die Hydrierung der in Kap. 4.1 beschriebenen Liganden unternommen werden. Da wir insbesondere an der Synthese von C_2 -symmetrischen *trans*-Bisphosphinoacenen interessiert waren, kam die in Schema 4-1 dargestellte Hydrierung in Gegenwart von PtO_2 , die zu *cis*-Produkten führt, nicht in Betracht. Dagegen sollte die Hydrierung von Acenaphthylenen mit Zink in Essigsäure zu den gewünschten *trans*-Verbindungen führen^[110].



Schema 4-6

Hierzu wurde **40a** in Essigsäure suspendiert und mit Zink bei R.T. umgesetzt (Schema 4-6). Bei Reaktionszeiten von mehr als sechs Stunden treten Nebenprodukte auf.

42 konnte nach Kristallisation aus Dichlormethan / Methanol in Form farbloser Kristalle analysenrein gewonnen werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **42** ist ein Singulett bei

$\delta P = -10,0$ ppm zu beobachten. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass es sich bei dieser Verbindung wider Erwarten um die achirale *cis*-Form handelt (Kap. 4.3.2).

4.3 Charakterisierung der Verbindungen

Die Verbindungen **39a**, **40a - c** und **42** wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. Die Massenspektren zeigten in allen Fällen neben dem M^+ -Peak einen Peak bei $m/z = 152$, der sich wahrscheinlich der Stammverbindung Acenaphthylen zuordnen lässt. Die chemische Verschiebungen in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren entsprechen denen, die man für entsprechende Aryl- PR_2 -Verbindungen ($R = Ph, i-Pr, Cy$) erwarten kann.

4.3.1 Charakterisierung der Vorstufe **39a**

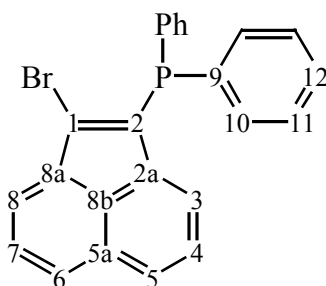


Abb. 4-2: Nummerierung des Acenaphthylengerüsts nach IUPAC

Bei **39a** handelt es sich um einen C_S -symmetrischen, einzähnigen Liganden. Daher werden im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum 16 Signale beobachtet, die aufgrund der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung teilweise eine Dublett-Aufspaltung erfahren. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von DEPT135, C-H- und H-H-COSY sowie H-C-HMBC-Spektren. Die Zuordnung der durch das Acenaphthylengerüst verursachten Signale im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erfordert zunächst die eindeutige Zuordnung der Signale von C1 und C2. In Diphenylvinylphosphanen liegt $^1J(PC)$ in der Regel im Bereich von 6 - 12 Hz, während $^2J(PC)$ im Bereich um 30 Hz liegt^[111]. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **39a** zeigt das Signal bei $\delta C = 135,9$ ppm eine Aufspaltung von 18,7 Hz und wird daher C2 zugeordnet. Die dem C-Atom C1 zugeordnete Resonanz erscheint bei $\delta C = 132,8$ ppm und weist eine Dublett-Feinstruktur mit 35,8 Hz auf. Die quaternären C-Atome C8a, C8b, C2a und C5a wurden über das H-C-HMBC-Spektrum zugeordnet.

Im 1H -NMR-Spektrum zeigt **39a** neben den Signalen der Phenylgruppen zwei ABC-Spin-systeme, die nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet wurden. Während ^{31}P - 1H -Kopplung

über sechs Bindungen meist so klein sind, dass sie nicht beobachtet werden, zeigen die Signale von H5 und H6 ${}^6J(\text{PH})$ -Kopplungen von 0,6 bzw. 0,5 Hz.

4.3.2 Charakterisierung der Liganden **40a - c**, **42**

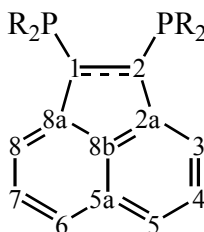


Abb. 4-3: Nummerierung des Acenaphthylengerüsts nach IUPAC

Die dargestellten Acenaphthylene **40a - c** sind C_{2v} - und das Acenaphen **42** ist C_s -symmetrisch. Die C-Atome bilden den X-Teil eines ABX-Spinsystems (A,B = ${}^{31}\text{P}$; X = ${}^{13}\text{C}$) und in den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **40a - c** und **42** werden virtuelle Triplets beobachtet (siehe Kap. 3.6.6). Die Zuordnung erfolgte auch hier über die verschiedenen 2D-Korrelationsspektren. In Tabelle 4 sind die ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des Rückgrats der Verbindungen **40a - c** und **42** zusammengefasst.

Tabelle 4: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des Rückgrats von **40a - c**, **42**

	40a: $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] N [Hz]	40b: $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] N [Hz]	40c: $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] N [Hz]	42: $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] N [Hz]
C1 / C2	149,8 (dd) [#]	153,6 (d) 3,7	152,8 (d) 2,5	47,2 (dd) [‡] 4,3
C2a / C8a	141,0 (vt) 2,7	141,7 (s) -	142,5 (s) -	144,2 (vt) 4,5
C3 / C8	126,9 (vt) 2,8	124,9 (s) -	124,6 (s) -	119,7 (vt) 3,5
C4 / C7	128,2 (s)	127,8 (s)	127,8 (s)	127,5 (s)
C5 / C6	127,8 (s)	127,7 (s)	127,7 (s)	123,1 (s)
C5a	129,3 (s)	129,4 (s)	129,4 (s)	131,6 (s)
C8b	132,1 (vt)	131,6 (s)	131,7 (s)	139,8 (vt)

[#] N = 17,0 Hz, $2 |D_+ - D_-| = 2,2$ Hz; [‡] N = 6,5 Hz, $2 |D_+ - D_-| = 2,1$ Hz (Bezeichnungen siehe Kap. 3.6.6)

Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen von C1 in **40a - c** liegen in einem charakteristischen Bereich zwischen 149 und 154 ppm. Auch die Signale der C2a-Kohlenstoffatome

erscheinen bei tiefem Feld zwischen 141 und 143 ppm. Die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen dieser Verbindungen fallen im Vergleich zu denen, die bei den Naphthalin-Derivaten **14** und **17** beobachtet wurden, verhältnismäßig klein aus. In **40b** und **40c** zeigt nur das Signal von C1 eine entsprechende Aufspaltung.

Das Erscheinungsbild der Signale der Protonen H3 - H5 im ^1H -NMR-Spektrum von **40b** und **40c** entspricht dem der entsprechenden H-Atome von 1,8-substituierten Naphthalinen. In den ^1H -NMR-Spektren von **40a** und **42** sind diese Signale von den Resonanzen der Phenylgruppen überlagert. Unter Vernachlässigung von *long-range*- ^{31}P - ^1H - und ^1H - ^1H -Kopplungen sind die Protonen Teil eines ABC-Spinsystems, das hier nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet wurde. Aufgrund von ^1H - ^1H -Kopplungen sind die Resonanzen von H3 (H8) und H5 (H6) als Dubletts zu beobachten, während das Signal von H4 (H7) als Dublett von Dublett erscheint.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von **40a** und **42** zeigen die Resonanzen von C1 in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erwartungsgemäß große Unterschiede. Im Spektrum von **40a** erscheint dieses Signal bei $\delta\text{C} = 149,8$ ppm, während das entsprechende Signal von **42** als virtuelles Triplet bei $\delta\text{C} = 47,2$ ppm beobachtet wird. Die entsprechenden Protonen von **42** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein virtuelles Triplet bei $\delta\text{H} = 4,75$ ppm. Insgesamt weichen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Signale des Naphthalingerüsts von **42** von denen der Liganden **40a - c** ab (Tabelle 4). Außerdem sind die Phenylgruppen von **42** diastereotop. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **42** zeigen die Phenylgruppen einen doppelte Signalsatz.

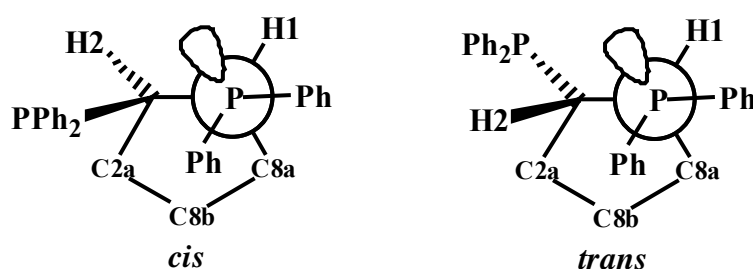


Abb. 4-4: Newman-Projektion entlang der C1-P-Achse des *cis*- und *trans*-Isomeren von **42**

Die beiden Phenylgruppen besitzen sowohl im *cis*- als auch im *trans*-Isomeren unterschiedliche chemische Umgebungen (Abb. 4-4). Die Protonen H1 / H2 bilden in beiden Fällen den X-Teil eines AA'XX'-Spinsystems (A, A' = ^{31}P ; X, X' = ^1H). Das Signal dieser Protonen ist im ^1H -NMR-Spektrum von **42** nur als pseudo-Triplet mit $N = 11,2$ Hz zu beobachten und im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint ein breites Singulett, dessen Halbwertsbreite mit 17 Hz größer ist als die Triplet-Aufspaltung des Protonensignals im ^1H -NMR-Spektrum.

AA'-Teile von AA'XX'-Spinsystemen erscheinen als 1:2:1-Tripletts, wenn $J_{AX} \cong J_{AX'}$, d.h. ${}^3J(\text{PH}) \cong {}^2J(\text{PH})$ ist^[112]. Weitergehende Rückschlüsse auf die *cis*- oder *trans*-Konfiguration der beiden Phosphinogruppen in **42** lassen sich derzeit aus den NMR-Spektren nicht ableiten, da die Orientierung der freien Elektronenpaare an den P-Atomen gegenüber den koppelnden Protonen nicht eindeutig festgelegt werden kann.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten benzolischen Lösung von **42** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden (Tabelle 54). Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die angenommene *cis*-Anordnung der Diphenylphosphinogruppen (Abb. 4-5), jedoch konnten die Strukturparameter aufgrund einer Restelektronendichte innerhalb der van der Waals-Abstände der Moleküle im Kristall, die keinem Solvatmolekül zugeordnet werden konnte, nicht ausreichend verfeinert werden^[113].

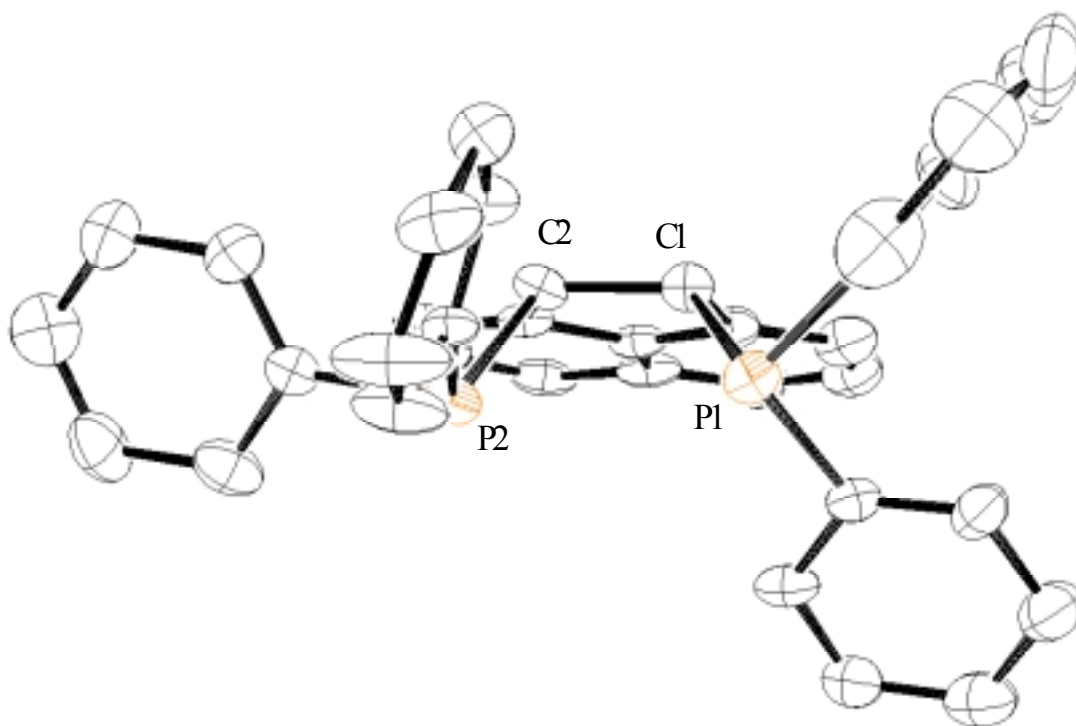


Abb. 4-5: Röntgenstruktur von **42**, Ellipsoide mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

4.3.3 Röntgenstrukturanalyse von 40a und 40c

Durch Kristallisation aus Dichlormethan / Ethanol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **40a** erhalten werden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 46 - 49 zusammengefasst. Das Acenaphthylen-Rückgrat ist annähernd planar, die mittlere Abweichung einzelner C-Atome aus der Ebene, die durch das Acenaphthylenrückgrat (C1 - C8b) definiert wird, beträgt 0,005 Å. Die beiden P-Atome liegen ebenfalls in dieser Ebene. Ihre Positionen weichen aus dieser Ebene nur zu +0,015(1) Å (P1) bzw. -0,001(1) Å (P2) ab. Je eine Phenylgruppe der Ph₂P-Substituenten steht annähernd senkrecht zu dieser Ebene (Diederwinkel (C2-C1-P1-C15) = 74,81(13)°; Diederwinkel (C1-C2-P2-C21) = -101,16°), wobei die entsprechenden Phenylgruppen parallel zueinander orientiert sind. Die Phenylgruppen beider PPh₂-Einheiten sind propellerartig gegeneinander verdreht und vermindern so sterische Wechselwirkungen untereinander und mit dem Rückgrat (Abb. 4-6).

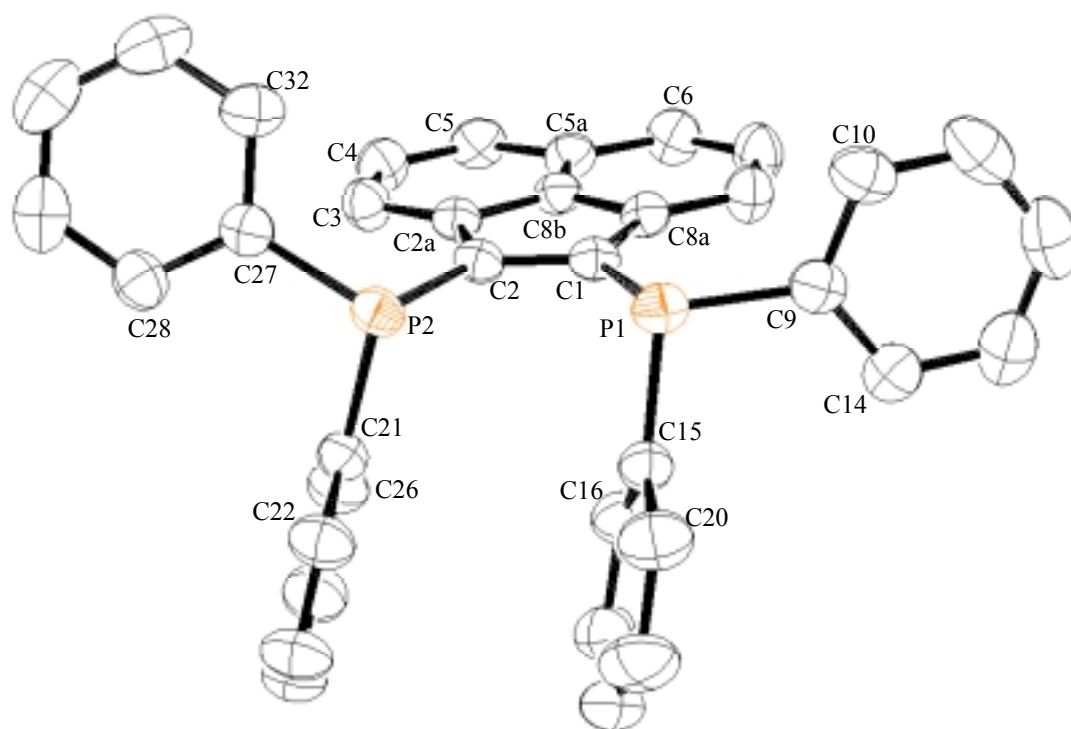


Abb. 4-6: Röntgenstruktur von **40a**, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden ebenfalls durch langsames Eindampfen einer Lösung von **40c** in Dichlormethan / Ethanol gewonnen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 50 - 53 zusammengefasst.

Die Cyclohexylgruppen nehmen eine Sessel-Konformation ein (Abb. 4-7). Auch hier ist das Acenaphthylenrückgrat annähernd planar, die Abweichung der einzelnen C-Atome aus der Ebene, die von den Acenaphthylenkohlenstoffatomen (C1 - C8b) gebildet wird, beträgt 0,021 Å. Die P-Atome liegen 0,145(1) Å ober- bzw. unterhalb dieser Ebene. Die Auslenkung der P-Atome aus der Ebene des Rückgrats ist vermutlich aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Cyclohexylgruppen stärker als die in **40a**. Der Abstand der P-Atome beträgt 3,301 Å.

Die C-P-C-Bindungswinkel der trigonal-pyramidal koordinierten P-Atome betragen sowohl in **40a** als auch in **40c** zwischen 102 und 104°. Die P-C-Bindungslängen liegen im üblichen Bereich^[100].

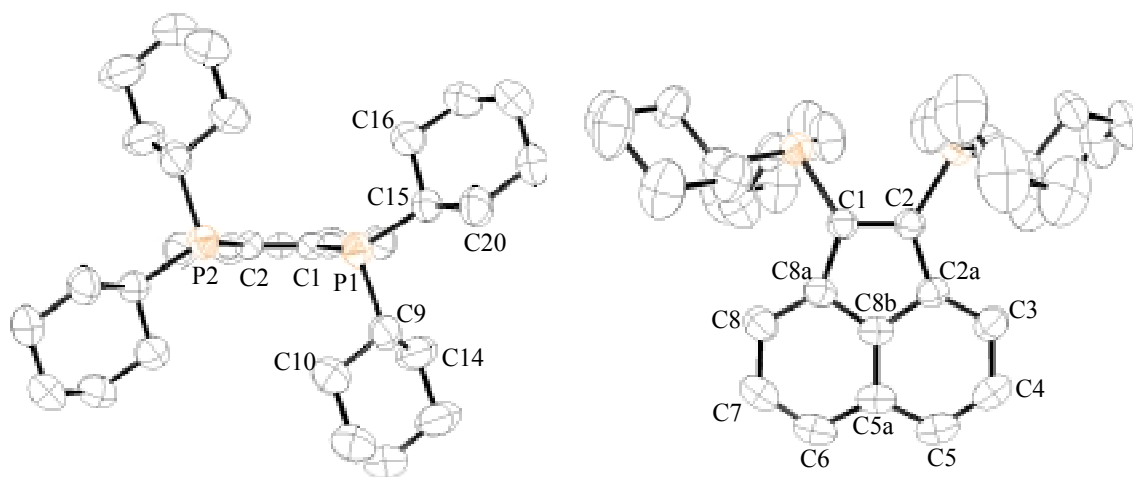
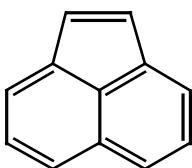


Abb. 4-7: Röntgenstruktur von **40c**, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen

Die Bindungslänge C2a-C8b und C8a-C8b sind sowohl in **40a** (1,406(2) Å, 1,414(2) Å) als auch in **40c** (1,405(2) Å) kürzer als in **L25** (1,441(6) Å)^[114]. Die Winkel C1-C2-P2 und C2-C1-P1 (**40a**: 121,40(11)° bzw. 120,82(11)°; **40c**: 121,58(5)°) sind trotz des raumausfüllenden Anspruchs der Phosphinogruppen deutlich kleiner als der entsprechende Winkel C2-C1-H1 in **L25** (125,2(7)°). Aufgrund dieser Winkelverkürzung fallen die Winkel C2a-C2-P2 und C8a-C1-P1 (**40a**: 129,72(12)° bzw. 130,81(11)°; **40c**: 130,12(12)°) entsprechend größer aus als in **L25** (126,0(8)°).



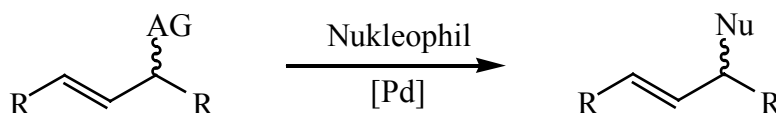
L25

5 Katalyseexperimente

Die Eignung der neuen Liganden für die enantioselektive Hydrierung und die allylische Substitution wurde in standardisierten Katalyseexperimenten untersucht. Die hierzu üblicherweise verwendeten Standardreaktionen sind die Palladium-katalysierte Reaktion von Malonsäuredimethylester (**43**) mit Essigsäure-(1,3-diphenylallylester) (**44**) (allylische Substitution) sowie die Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung von *N*-Acyl-*Z*-amidozimtsäuremethylester (**45**).

5.1 Allylische Substitution

Bei Pd-katalysierten allylischen Substitutionen wird eine Abgangsgruppe (AG) in allylischer Position katalytisch durch ein Nukleophil (Nu) ersetzt (Schema 5-1).



Schema 5-1: AG: Abgangsgruppe; Nu: Nukleophil

Die ersten stereoselektiven Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen wurden von Trost im Jahre 1977 durchgeführt^[115]. Seitdem sind zahlreiche Substrate, Nukleophile sowie unterschiedliche chirale Liganden mit Erfolg eingesetzt worden^[24]. Abgangsgruppe ist häufig ein Acetatrest.

Bevorzugt werden für die allylische Substitution sog. weiche Nukleophile (hier: Säuren mit einem pK_A -Wert < 25) eingesetzt^[24]. Hierzu werden üblicherweise Malonsäureester, β -Diketone, 1,1-Bis(sulfonyl)methane, Thiole, Amine, Amide, Carboxylate und Alkoxide gezählt. Der angenommene Katalysezyklus ist in Abb. 5-1 dargestellt. Im ersten Schritt (I) koordiniert das Substrat η^2 an den $\text{L}_2\text{Pd}(0)$ -Komplex (L = chiraler Ligand). Dann erfolgt im zweiten Schritt (II) unter Eliminierung der Abgangsgruppe eine oxidative Addition an das Palladium unter Bildung eines kationischen η^3 -Komplexes. Das weiche Nukleophil greift dann die η^3 -koordinierte Allylgruppe auf der dem Liganden gegenüberliegenden Seite an (III). Dabei entsteht wieder ein η^2 -Komplex, aus dem das Olefin durch Lösungsmittelmoleküle verdrängt werden kann (IV). Bei der allylischen Substitution mit harten Nukleophilen wird ein anderer Katalysezyklus angenommen. Harte Nukleophile addieren bevorzugt an das Palladium und erst dann erfolgt ein Angriff an die ebenfalls koordinierte Allylgruppe. Als harte Nukleophile gelten z.B. Grignard-Verbindungen und BH_4^- .

Während bei weichen Nucleophilen, die nicht in die Koordinationssphäre des Palladiums eintreten, bereits vor der nucleophilen Addition an die Allylgruppe für die Enantiomerenunterscheidung eine entsprechende Orientierung des Substrats vorhanden sein muss, kann beim Einsatz von harten Nucleophilen auch deren Komplexierung sowie die anschließende Alkylierung (III) zur Enantiomerenunterscheidung beitragen.

Der Erfolg einer Pd-katalysierten enantioselektiven allylischen Substitution wird somit nicht nur vom Substrat und dem Katalysatorkomplex, sondern auch von der Natur des Nucleophils entscheidend beeinflusst.

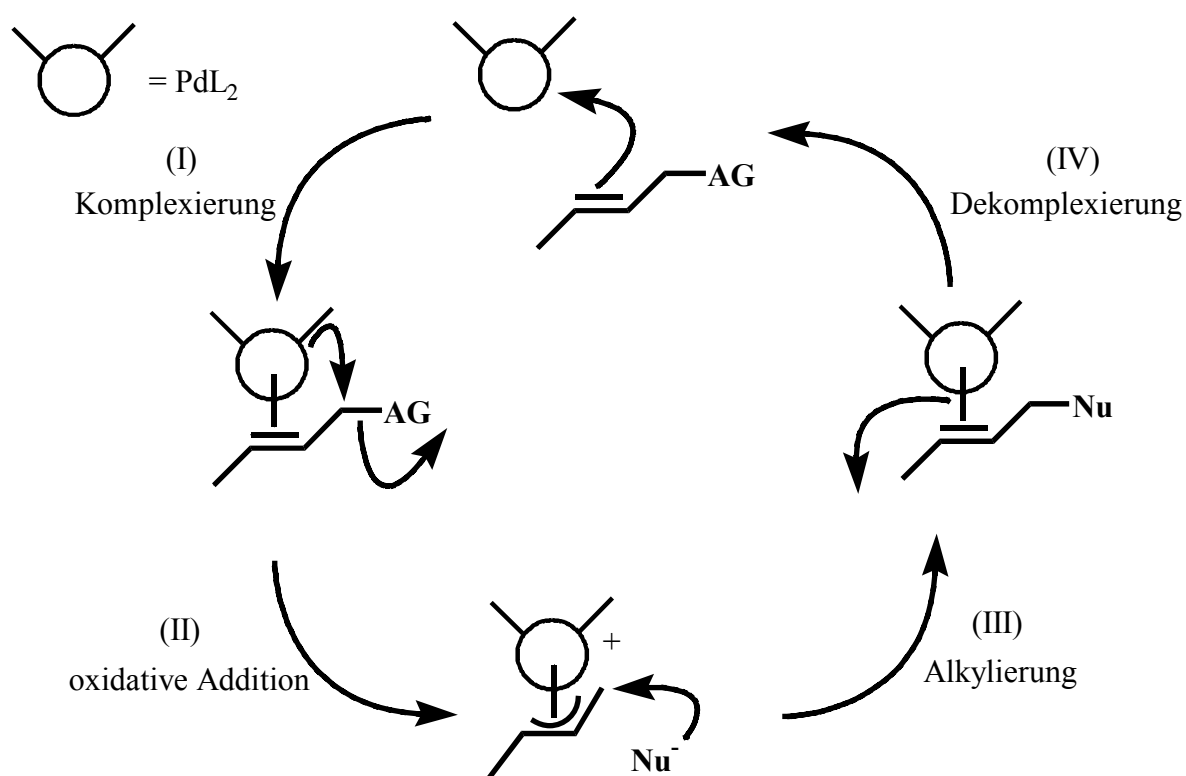


Abb. 5-1: Katalysezyklus der Pd-katalysierten allylischen Substitution mit weichen Nucleophilen

Die hohe Stereo- und Enantioselektivität der Pd-katalysierten Substitution an symmetrischen linearen Allylverbindungen lässt sich auf der Grundlage des in Abb. 5-2 dargestellten Quadrantenmodells deuten^[116]. In der allylischen Substitution werden häufig chirale Substrate in Form der Racemate eingesetzt. Mit C_2 -symmetrischen Liganden am Palladium erhält man nach der Koordination eines symmetrischen racemischen Substrates zwei diastereomere Komplexe. Aus diesen bildet sich durch oxidative Addition ein syn, anti - und ein $\text{syn, syn-}\eta^3$ -Propenyl-Pd-Kation. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit dem Liganden ist die syn, syn -Form energetisch ungünstiger und bildet sich langsamer.

Nach dem Angriff des Nucleophils auf eines der beiden terminalen Kohlenstoffatome der Allylgruppe bildet sich im Fall des syn, syn -Konformeren das Racemat, im Fall des syn, anti -

Konformeren nur eines der Enantiomeren. Im letzteren Fall wird beim Angriff auf das *anti*-konfigurierte C-Atom ein energetisch günstigerer Übergangszustand als beim Angriff auf das *syn*-konfigurierte C-Atom durchlaufen, weshalb sich ausschließlich das *trans*-Alken bildet^[116].

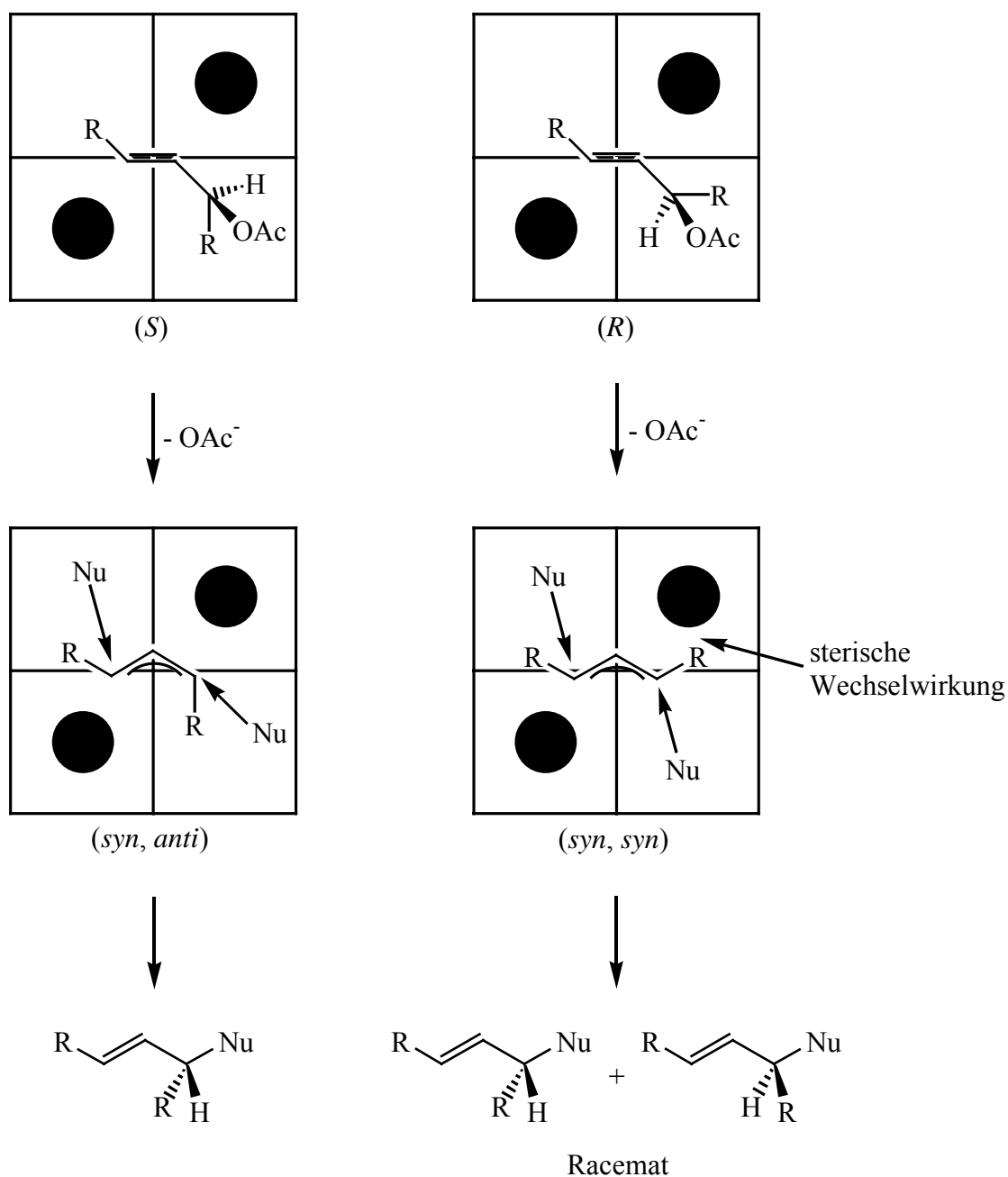
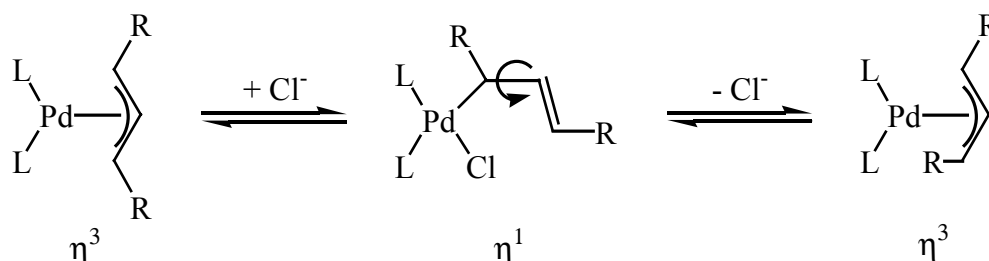


Abb. 5-2: Quadrantenmodell eines chiralen Olefin- bzw. Allylpalladiumkomplexes; das Pd-Atom befindet sich im Zentrum, der Raumanspruch der Liganden ist durch schwarze Kugeln symbolisiert.

Unter günstigen Bedingungen kann die Bevorzugung des *syn, anti*-Komplexes zu einer kinetischen Racematspaltung des Edukts führen. Meist bildet sich jedoch auch der *syn, syn*-Komplex und reagiert mit dem Nucleophil. Allylgruppen unterliegen jedoch einer *syn-anti*-Isomerisierung (Schema 5-2)^[117]. Damit hohe Enantioselektivitäten erzielt werden können,

muss die Isomerisierung vom *syn, syn*- zum *syn, anti*-Komplex zu sehr viel schneller ablaufen als der nukleophile Angriff. Halogenidionen können die Isomerisierung stark beschleunigen, da ihre Koordination am Pd zu einer Stabilisierung des η^1 -Komplexes führt. In Gegenwart von Halogenidionen wird auch das ausschließliche Vorliegen eines Halogenid-stabilisierten η^1 -Komplexes diskutiert^[118]. Die durch Chloridionen induzierte Erhöhung der Isomerisierungsaktivität beschleunigt die Gesamtreaktion und steigert oft die Enantioselektivität^[117, 119].

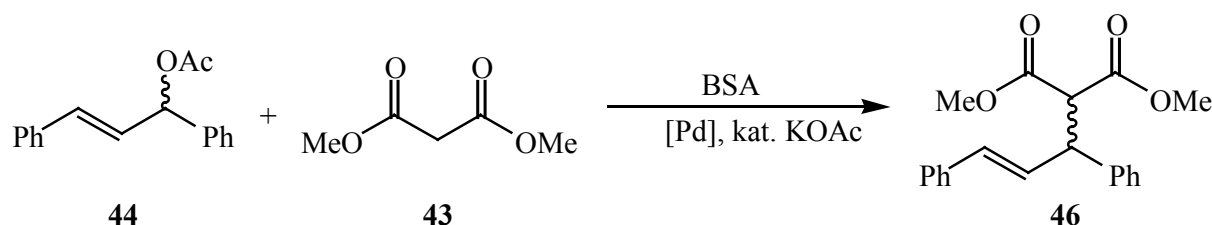


Schema 5-2

In Pd-Allyl-Komplexen mit P,N-Liganden führt die im Vergleich zu N stärkere π -Akzeptorfähigkeit von P zu einer verminderten Elektronendichte am C-Atom *trans* zum P gegenüber dem entsprechenden C-Atom *trans* zu N. In den entsprechenden Komplexen symmetrischer Allylverbindungen lässt sich dieser „*trans*-Einfluss“ von P anhand der unterschiedlichen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebung unmittelbar nachweisen^[120]. Mit *C*₁-symmetrischen Liganden lässt sich die Reaktion somit so steuern, dass der nukleophile Angriff bevorzugt am C-Atom *trans* zum Phosphor erfolgt^[24a, 121]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Orientierung der Allylgruppe im vorherrschenden Allyl-Komplexes die Stereochemie des Produkts bestimmt^[122].

5.1.1 Katalyseexperimente

Als Standard-„benchmark“-Reaktion hat sich die allylische Substitution der Acetatgruppe in Essigsäure-(1,3-diphenylallylester) durch Malonsäuredimethylester etabliert (Schema 5-3).



Schema 5-3

Als Base wird meist *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) eingesetzt und die Reaktion durch die Zugabe einer katalytischen Menge Kaliumacetat initiiert^[123]. **44** wurde aus

kommerziell erhältlichem *trans*-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Um auch den Einfluss von Chlorid-Ionen auf die Reaktion zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Precursorkomplexe eingesetzt: $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$ und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$. Der jeweilige Precursorkomplex wurde in Dichlormethan gelöst und 1,5 eq. des Liganden zugegeben. Nach 30 min wurde **44** zugegeben und weitere 30 min gerührt. Anschließend wurden **43**, BSA und einige Kristalle Kaliumacetat zu der Lösung gegeben, und die Reaktionslösungen vier Tage bei R.T. gerührt. Der Umsatz von **44** und die Ausbeute an **46** wurde über ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Nach der Aufarbeitung wurde der Enantiomerenüberschuss mit Hilfe chiraler HPLC bestimmt. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse allylische Substitution

Ligand	Metallkomplex	Umsatz	ee [%]
6	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	> 95 %	85 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	> 95 %	87 (<i>S</i>)
7	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	> 95 %	1 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	> 95 %	3 (<i>R</i>)
17	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	76 %	87 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	79 %	89 (<i>S</i>)
28	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	> 95 %	25 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	57 %	25 (<i>S</i>)
29	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	42 %	13 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	14 %	12 (<i>S</i>)
34	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	> 95 %	56 (<i>R</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	> 95 %	34 (<i>R</i>)
35	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	66 %	50 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	55 %	37 (<i>S</i>)
36	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$	> 95 %	34 (<i>S</i>)
	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$	87 %	44 (<i>S</i>)

Mit den Naphthalinliganden **17**, **28**, **29**, **35** und **36** wurde eine geringere Aktivität (Umsatz) in der getesteten Reaktion erreicht als mit den Liganden **6** und **7**, die auf dem 1,2-Phenylenrück-

grat basieren. **7** lieferte in beiden Fällen das Racemat, während mit **6** Enantioselektivitäten von über 85 % erreicht wurden. Die Methylgruppen in α -Position zum P-Atom des Phospholanrings in **6** haben offensichtlich wesentlich größeren Einfluss auf die Stereochemie der Reaktion als die konformative Rigidität des Phospholanrings in **7**, der nur H-Atome in α -Position zum P-Atom aufweist. Mit dem 1,8-Bisphosphinonaphthalin **17** wurden noch etwas bessere Enantioselektivitäten (bis zu 89 %ee) erreicht. Nach einer weiteren Optimierung (Lösungsmittel, Halogenidionenkonzentration) kann im Fall von **6** und **17** mit sehr guten Ergebnissen gerechnet werden. Obwohl P,N-Liganden in dieser Reaktion oft sehr gute Enantioselektivitäten erbringen, sind mit den hier getesteten P,N-Liganden **28**, **29** und **34** - **36** nur mäßige Ergebnisse erzielt worden. Dabei zeigte sich, dass mit den Liganden mit chiralem Rest am N-Atom (**34**, **35**) etwas bessere Ergebnisse erzielt wurden als mit den Liganden, die chirale Substituenten am Phosphor aufweisen (**28**, **29**). Da das Nukleophil bevorzugt das allylische C-Atom *trans* zum Phosphor angreift, ist der Einfluss der Substituenten am Stickstoff stärker als der der Substituenten am Phosphor^[121a]. Mit Ausnahme von **34** steuern alle Liganden die Reaktion zum (*S*)-Enantiomeren von **46**.

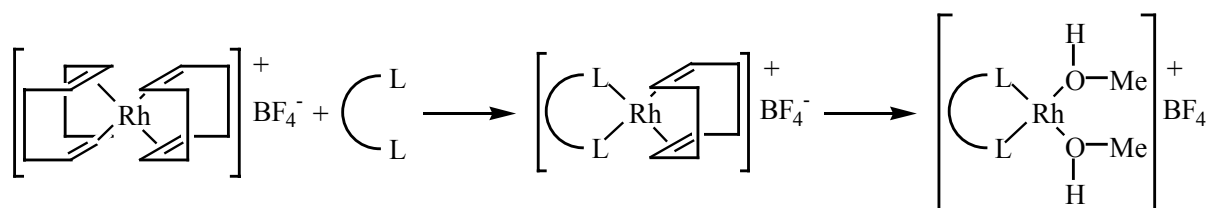
Die Anwesenheit von Chloridionen wirkt sich uneinheitlich auf die erzielten Enantioselektivitäten aus. Im Falle von **34** und **35** ist der Enantiomerenüberschuss in Gegenwart von Chlorid etwas größer, im Fall von **36** etwas kleiner. Bei den übrigen untersuchten Liganden hat die Gegenwart von Chlorid keinen Einfluss auf die Enantioselektivität. Die Aktivität der Katalysatorkomplexe wird jedoch durch die Anwesenheit von Chlorid zum Teil erheblich beeinflusst. So erzeugte **29** in Verbindung mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3]$ als Palladiumquelle nur einen Umsatz von 14 %. Wurde $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ eingesetzt, lag der Umsatz immerhin bei 42 %. Bei den Liganden **6** und **17** spielte der eingesetzte Precursorkomplex jedoch weder beim Umsatz noch bei der Enantioselektivität eine Rolle.

Auch hier zeigt sich, dass in der allylischen Substitution sowohl mit C_1 - wie auch C_2 -symmetrischen Liganden gute Ergebnisse erzielt werden können.

5.2 Hydrierung

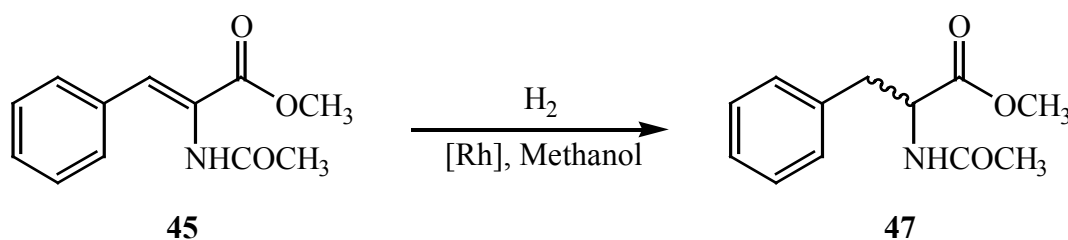
Die asymmetrische Hydrierung ist eine der am Besten untersuchten stereoselektiven Katalysereaktionen. Der Katalysekreislauf und die Mechanismen, die zur Stereoselektivität dieser Reaktion führen sind in [124] anschaulich diskutiert.

Die Hydrierungsreaktionen wurden nach Schema 5-5 in einem Autoklaven in Methanol bei 5 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Die Rhodiumkomplexe der Liganden bildeten sich *in situ* nach Zugabe von 2,4 mol% (bezogen auf die eingesetzte Menge **45**) des entsprechenden Liganden zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (2 mol%) in Methanol. Dabei verdrängt der Ligand im ersten Schritt ein Molekül COD. Im zweiten Schritt wird der zweite COD-Ligand hydriert und das dabei gebildete Cyclooctan durch das schwach koordinierende Lösungsmittel Methanol ersetzt (Schema 5-4). Der dabei entstehende Komplex ist der katalytisch aktive.



Schema 5-4

Die Präformierung wurde bei Raumtemperatur unter 5 bar Wasserstoff innerhalb einer Stunde durchgeführt. Dann wurde **45** zugegeben und 16 h unter 5 bar Wasserstoff gerührt. Dabei entsteht *N,O*-geschütztes Phenylalanin (**47**) (Schema 5-5).



Schema 5-5

Der Umsatz wurde über das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs bestimmt. Nach der Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Hilfe chiraler HPLC. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

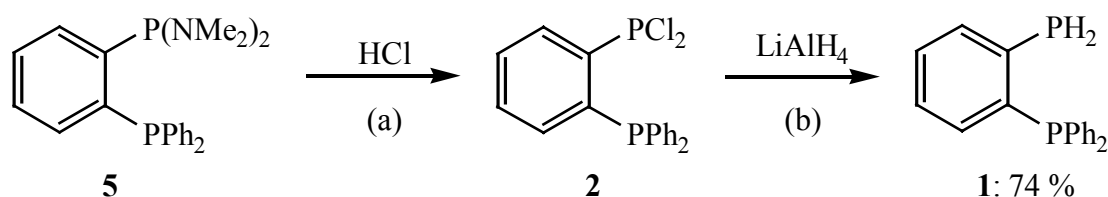
Tabelle 6: Ergebnisse der Rh-katalysierten Hydrierung von **45**

Ligand	Umsatz [%]	ee [%]
6	> 95 %	74 (<i>R</i>)
7	> 95 %	10 (<i>S</i>)
17	> 95 %	94 (<i>S</i>)
28	> 95 %	66 (<i>S</i>)
29	74	38 (<i>S</i>)
34	16	75 (<i>S</i>)
35	43	73 (<i>S</i>)
36	> 95 %	77 (<i>R</i>)

Mit den P,N-Liganden **29**, **34** und **35** wurden nur niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, die sich in einem unvollständigen Umsatz bemerkbar machen. **7** und **29** erzeugten fast keine asymmetrische Induktion. Dagegen sind die Ergebnisse von **17** mit einem Enantiomerüberschuss von 94,1 %ee sehr gut. Die anderen Liganden erbringen nur mäßige Enantioselektivitäten in dieser Reaktion. Die Liganden **6** und **36** steuern die Reaktion zum (*R*)-Enantiomeren, alle anderen begünstigen die (*S*)-Form.

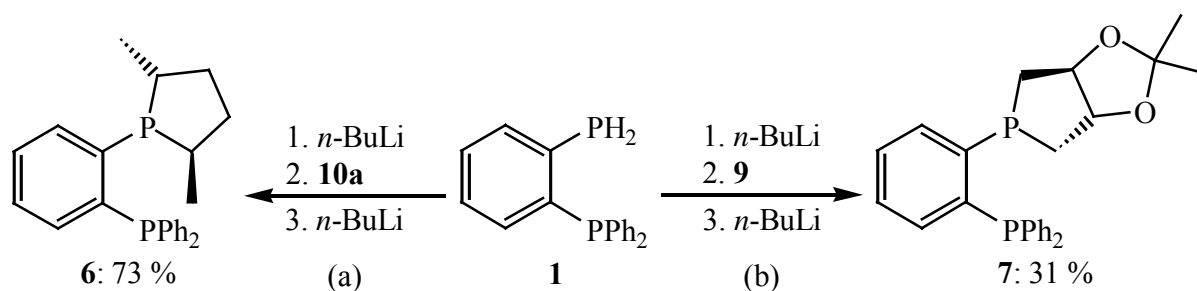
6 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese des primär-tertiären Phosphans **1**, das sich in der Folge als besonders geeignete Vorstufe zur Darstellung C_1 -symmetrischer Bisphospane mit 1,2-Phenylenrückgrat herausgestellt hat. **1** wurde durch Spaltung der P-N-Bindungen in **5** mit Chlorwasserstoff und anschließende Reduktion von **2** mit LiAlH_4 in 74 % Ausbeute (bezügl. **5**) im 30 g-Maßstab dargestellt.



Schema 6-1

Anhand von zwei Beispielen wurde die Eignung von **1** als zentrale Vorstufe für die Synthese chiraler Phospane demonstriert. Metallierung von **1** mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzungen mit dem zyklischen Sulfat von (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol (**10a**) bzw. (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-toluolsulfonyl-2,3-*O*-isopropyliden-*D*-threitol (**9**) lieferten die neuen chiralen Liganden **6** und **7** in 73 bzw. 31 % Ausbeute (Schema 6-2).

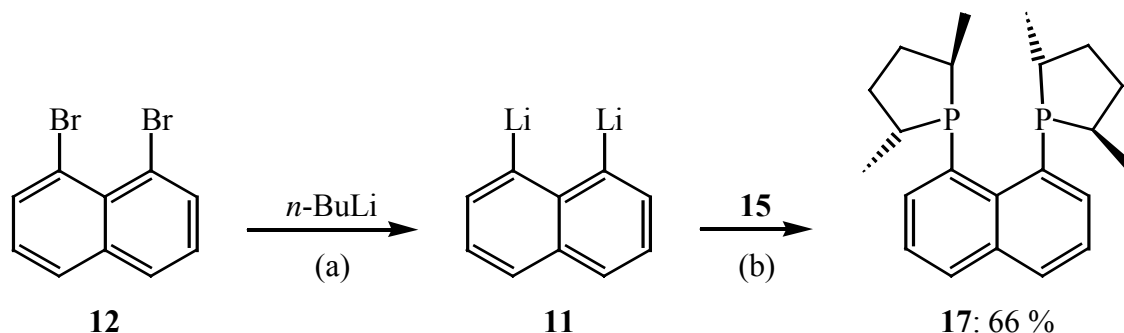


Schema 6-2

6 wurde aus Hexan als HCl-Addukt **6b** gefällt und konnte nach Umsetzung mit NaHCO_3 im Zweiphasensystem Dichlormethan / Wasser aus seinem HCl-Addukt in analysenreiner Form zurückgewonnen werden. Die ^1H -NMR-Spektren der Phospholanringe von **6** und **7** wurden vollständig ausgedeutet. Aus den ^1H - ^1H -, ^{31}P - ^1H - und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten lassen sich Rückschlüsse auf die Konformation der Phospholanringe von **6** und **7** in Lösung ziehen.

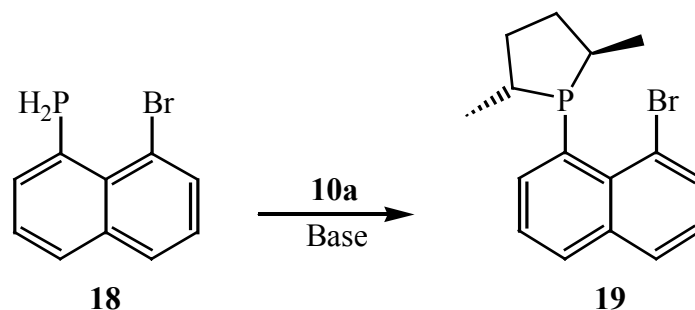
Im zweite Teil der vorliegenden Arbeit wurden neuartige chirale C_1 - und C_2 -symmetrische 1,8-Bis(phosphino)- und 1-Amino-8-phosphinonaphthaline dargestellt und untersucht. Die Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin (**11**) mit $\text{ClP}(\text{OEt})_2$ lieferte **14**. Dessen Reduktion mit

LiAlH_4 verlief unter Verlust eines Phosphinosubstituenten zu 1-Naphthylphosphan. Das gewünschte diprimäre Phosphan **13** konnte nicht isoliert werden. Die Darstellung des C_2 -symmetrischen 1,8-Bis(phosphino)naphthalin-Derivats **17** ist dagegen in guter Ausbeute durch Umsetzung von **11** mit dem chiralen (2*R*,5*R*)-1-Chlor-2,5-Dimethylphospholan (**15**) möglich (Schema 6-3).



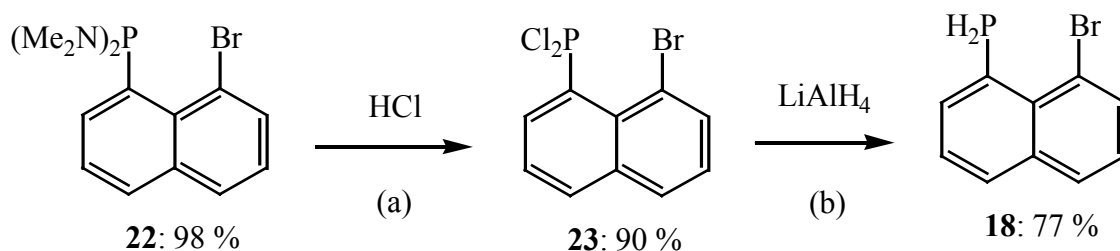
Schema 6-3

Das chirale Phosphinonaphthalin **19** sollte einen Zugang zu chiralen C_1 -symmetrischen 1,8-Bis(phosphino)naphthalinen ermöglichen. Die Derivatisierung von **18** mit dem zyklischen Sulfat **10a** nach Schema 6-4 führte selbst unter optimierten Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel: Toluol; Base: Bis(trimethylsilyl)lithiumamid) stets zu Produktgemischen, aus denen **19** nicht isoliert werden konnte.



Schema 6-4

19 ist auch durch Reaktion von **15** mit 1-Brom-8-Lithionaphthalin (**20**) zugänglich. Dieser Syntheseweg wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da die Synthese von **15** relativ aufwendig ist.



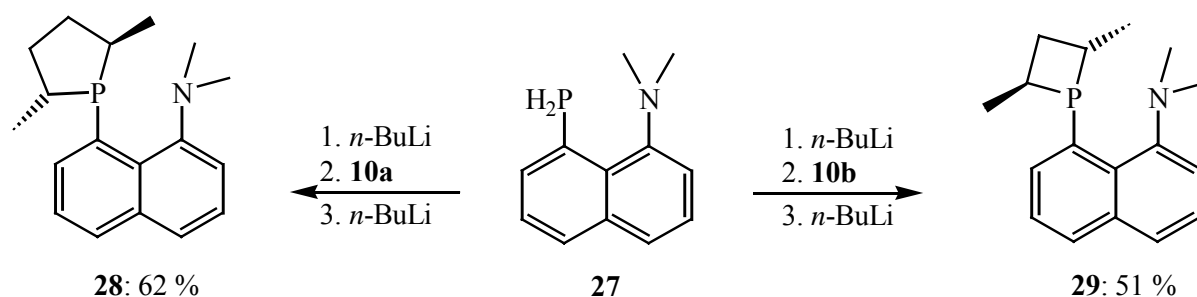
Schema 6-5

Zur Darstellung von **18** wurde **12** in Diethylether selektiv zu **20** monolithiiert und das Monolithiumsalz quantitativ mit $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ zu **22** umgesetzt (Schema 6-5). Anschließende HCl-Spaltung der P-N-Bindungen in **22** und nachfolgende Reduktion von **23** mit LiAlH_4 lieferte **18** in einer Gesamtausbeute $> 60\%$ bezogen auf eingesetztes **12**.

Die Reduktion von 1-Brom-8-diethoxyphosponaphthalin (**21**) mit LiAlH_4 führte dagegen nicht zum Zielprodukt **18**, sondern zur Bildung von 1-Naphthylphosphan (**L9**). **21** wurde quantitativ durch Umsetzung des Monolithiumsalzes **20** mit $\text{ClP}(\text{OEt})_2$ erhalten.

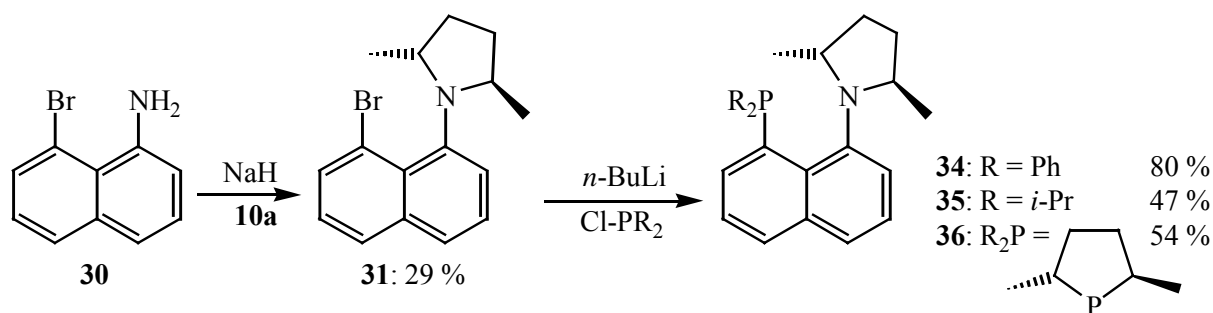
Das primäre Phosphan **27**, das für die Synthese von chiralen 1-Dimethylamino-8-phosphino-naphthalinen genutzt wurde, ist durch Reduktion des entsprechenden Diethoxyphosphino-Derivats **26** mit LiAlH_4 in guter Ausbeute zugänglich. **26** wurde durch *peri*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin mit *n*-Butyllithium und nachfolgende Umsetzung des Monolithiumsalzes mit $\text{ClP}(\text{OEt})_2$ dargestellt.

Durch Metallierung von **27** mit *n*-Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit den zyklischen Sulfaten **10a** bzw. **10b** konnten **28** und **29** in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 6-6). **29** wurde zur Reinigung als HCl-Addukt gefällt und aus dem HCl-Addukt mit NaHCO_3 im Zweiphasensystem Wasser / Dichlormethan zurückgewonnen.



Schema 6-6

Das als Vorstufe nach Schema 6-7 für die Synthese von 1-Pyrrolidino-8-phosphino-naphthalinen verwendete **31** wurde durch Umsetzung von **30** mit **10a** in Anwesenheit von Natriumhydrid dargestellt.

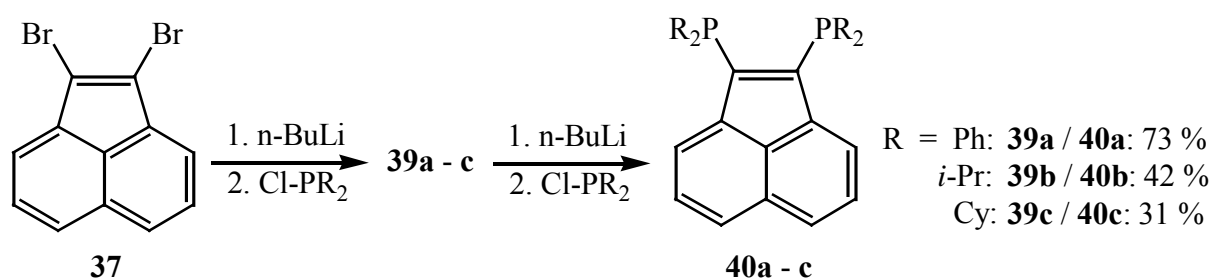


Schema 6-7

Als Nebenprodukt bildet sich hierbei stets **32**, das destillativ abgetrennt wurde. Nach Lithierung von **31** mit *n*-Butyllithium und Umsetzung des gebildeten Lithiumsalzes mit dem entsprechenden Chlorphosphan konnten **34** - **36** in Ausbeuten zwischen 47 und 80 % isoliert werden. **36** wurde zur Aufarbeitung als HCl-Addukt **36a** gefällt und aus dem HCl-Addukt mit NaHCO₃ im Zweiphasensystem Wasser / Dichlormethan zurückgewonnen. Die Festkörperstruktur von **34** konnte über eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Phosphetan-, Phospholan- und Pyrrolidingruppen von **28**, **29**, **34** - **36** wurden aufgenommen und vollständig ausgewertet. Dabei konnte anhand der ¹H-¹H-, ³¹P-¹H- und ³¹P-¹³C-Kopplungen auf die Konformation der Verbindungen in Lösung geschlossen werden. Die von **34** in Lösung gewonnenen NMR-Daten stehen im Einklang mit der im Kristall vorgefundenen Konformation.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von 1,2-Bis(phosphino)acenaphthylenen und 1,2-Bis(phosphino)acenaphthenen. Durch zweimalige Metallierung-Phosphinierung wurden aus dem gut zugänglichen 1,2-Dibromacenaphthylen (**37**) die 1,2-Bis(phosphino)acenaphthylene **40a** - **40c** dargestellt. Die einfach PPh₂-substituierte Verbindung **39a** konnte isoliert werden. Von **40a** und **40c** wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt.



Schema 6-8

Reaktionen des Dilithiumsalzes von Acenaphthen mit Chlordiphenylphosphan, Diphenylphosphinsäurechlorid und Chlordiphenylphosphinsäure-Boranaddukt führten nicht zu den gewünschten Bis(phosphino)acenaphthen-Derivaten, sondern zu einer reduktiven P-Cl-Spaltung und P-P-Kupplung der eingesetzten Chlor- bzw. Oxochlorphosphate. Die Reduktion von **40a** mit Zink in Essigsäure lieferte anstelle des erwarteten *trans*-Produkts *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)acenaphthen **42**.

Die Liganden **6**, **7**, **17**, **28**, **29**, und **34** - **36** wurden auf ihre Eignung als Katalysatorliganden in der Rh-katalysierten Hydrierung von *N*-Acyl-*Z*-amidozimtsäuremethylester (**45**) und der Pd-katalysierten allylischen Substitution der Acetatgruppe in Essigsäure-(1,3-diphenylallylester) (**44**) durch Malonsäuredimethylester (**43**) untersucht. In der allylischen Substitution wurden mit **6** und **17** Enantiomerenüberschüsse von über 85 %ee erzielt. Die Anwesenheit von

Chlorid-Ionen in der Reaktionslösung hatte bei einigen der getesteten Liganden einen positiven Einfluss auf Aktivität und Stereoselektivität. Bei der Hydrierung mit **17** als Ligand wurden Enantioselektivitäten von 94 %ee erreicht.

7 Experimenteller Teil

Luftempfindliche Substanzen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenktechnik gehandhabt. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet, Lösungsmittel für luftempfindliche Substanzen vor Gebrauch mit Stickstoff gesättigt^[125].

Die ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC 250 (^1H : 250,13 MHz; ^{13}C : 62,90 MHz; ^{31}P : 101,26 MHz) selber und an einem Bruker AMX 400 (^1H : 400,13 MHz; ^{13}C : 100,63 MHz; ^{31}P : 161,98 MHz) von Frau I. Polanz aufgenommen. Als externer Standard für die ^{31}P -NMR-Spektren diente 85 %ige Phosphorsäure, für die ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde Tetramethylsilan als interner Standard verwendet. In der Regel diente das Lösungsmittel als Referenz.

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

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. Dr. D.J. Brauer auf einem Siemens P3 Diffraktometer aufgenommen.

Die EI-Massenspektren wurden von Frau Dipl. Ing. E. Smets an einem Varian 311 A (70 eV) aufgenommen.

Die HPLC-Analysen wurden von Herrn J. Dönecke mit einer Merck Lachrom-HPLC-Anlage durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller durchgeführt.

7.1 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Strem und Chempur kommerziell erworben, spektroskopisch untersucht und ggf. gereinigt:

Alle Lösungsmittel, Acenaphthen, *N*-Acyl-*Z*-Amidozimtsäure, Allylpalladiumchlorid Dimer, Ammoniak, Ammoniumchlorid, Ammoniumhexafluorophosphat, Bis(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-tetrafluoroborat Hydrat, *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid, Bis(trimethylsilyl)-lithiumamid (1 M in Hexanfraktion), 1-Brom-2-iodbenzol, *N*-Bromsuccinimid, Bromwasserstoffsäure (konz.), *n*-Butyllithium (15%ig oder 1,6 M in Hexan), *t*-Butyllithium (1,5 M in Pentan), Chlordiphenylphosphan, Chlorwasserstoff (1 M oder 2 M in Diethylether), 1,8-

Diaminonaphthalin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dimethylmalonat, *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin, *trans*-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol, Essigsäure (konz.), (2*S*,5*S*)-Hexan-2,5-diol, Kalium, Kalium-*t*-butylat, Kaliumcarbonat, Kupfer(I)bromid, Lithiumdiisopropylamid (2,0 M in THF / Heptan / Ethylbenzol), Lithiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Natrium, Natriumchlorid, Natriumhydrid (60 % in Mineralöl), Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, (2*R*,4*R*)-Pentan-2,4-diol, Phosphortrichlorid, Pyridin, Salzsäure (konz.), Schwefelsäure (konz.), *N, N, N', N'*-Tetramethylethyldiamin, (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-Tosyl-2,3-*O*-isopropyliden-D-threitol, Triethylphosphit, Triphenylphosphan, Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt, Tris(dimethylamino)phosphan.

Chlordiisopropylphosphan^[126], Chlordicyclohexylphosphan^[127] und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)^[128] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

Bis(dimethylamino)chlorphosphan^[129]

Zu Tris(dimethylamino)phosphan (44,90 g, 275,1 mmol) wurde unter Eiskühlung tropfenweise Phosphortrichlorid (18,89 g, 137,6 mmol) gegeben. Dann wurde für 20 min auf 100 °C erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb verfärbte. Das Rohprodukt wurde im Vakuum (R.T., 0,01 mbar) umkondensiert.

Ausbeute: 56,95 g (89 %) farblose Flüssigkeit

Bis(diethoxy)chlorphosphan

Zu Phosphortrichlorid (140,1 g, 1,02 mol) wurde unter Eiskühlung Triethylphosphit (336,8 g, 2,03 mmol) getropft. Nach 30 min wurde auf 80 °C erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch bei reduziertem Druck (ca. 10 mbar) und 40 °C fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 81,50 g (17 %) farblose Flüssigkeit

Diphenylphosphan

In einen auf -78 °C gekühltem Dreihalskolben wurde Ammoniak (ca. 900 mL) einkondensiert und Natrium (23,0 g, 1 mol) im Verlauf von 45 min darin gelöst. Innerhalb einer Stunde wurde Triphenylphosphan (131,1 g, 0,5 mol) zugegeben. Die Lösung verfärbte sich ca. 20 min nach der Zugabe rot. Es wurde noch 40 min gerührt und dann im Verlauf von 45 min Ammoniumchlorid (53,5 g, 1 mol) zugegeben. Die Lösung verfärbte sich gelb und der Ammoniak wurde durch langsames Erwärmen entfernt. Es blieb ein farbloser Rückstand, der

mit Ether (1×500 mL, 3×150 mL) extrahiert wurde. Nach Abdestillieren des Ethers wurde der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen im Vakuum (0,01 mbar) destilliert.

Ausbeute: 79,62 g (86 %) farblose Flüssigkeit

7.2 1,2-Phenylen-Derivate

1-Diphenylphosphino-2-phosphinobenzol (1)

Zu einer Lösung von **5** (60,0 g, 157,7 mmol) in Toluol (800 ml) wurde Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether, 320 mL, 640 mmol, 4,06 eq.) bei -78 °C innerhalb einer Stunde getropft. Nach zehn Minuten wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung bei Raumtemperatur 45 min gerührt. Der Großteil des Diethylethers wurde i.V. (20 °C, 0,01 mbar) abdestilliert und die Suspension unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss über eine Umkehrfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde vollständig i.V. abdestilliert und der Rückstand in THF (400 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 2 h bei 0 °C eine Lösung von LiAlH₄ (1 M, 100 mL, 100 mmol, 1,25 eq.) in THF (400 mL) getropft. Nach 45 min wurde überschüssiges LiAlH₄ mit konz. Salzsäure (10 mL) vernichtet und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (1 L) aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure (1 L Wasser + 15 mL konz. Salzsäure) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 34,4 g (74 %) farbloser Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 9; MS: *m/z* (%) 295 (41, [M + H]⁺), 294 (100, M⁺), 293 (64, [M - H]⁺), 292 (23, [M - 2 H]⁺), 186 (43, [M - PPh]⁺), 185 (49, [M - PPh - H]⁺), 183 (97, [9-Phosphafluorenyl]⁺); EA ber. für C₁₈H₁₆P₂ [294,27]: C 73,47; H 5,48; P 21,05; gef.: C 73,38; H 5,28; P 20,87

o-Bromphenyldiphenylphosphan (3)

In einem Schlenkkolben wurde Toluol (500 ml) vorgelegt und Diphenylphosphan (43,16 g, 231,8 mmol), Triethylamin (25,98 g, 258 mmol), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (1,34 g, 1,05 mmol) und 1-Brom-2-iodbenzol (65,55 g, 231,8 mmol) zugegeben. Nach zwölf Stunden Rühren bei 80 °C wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan (400 ml) aufgenommen. Es wurde zweimal mit Wasser (400 ml) gewaschen

und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.V. wurde das braune Öl bei 200 - 300 °C i.V. (0,01 mbar) destilliert.

Ausbeute: 76,50 g (97 %) cremefarbener Feststoff

***N,N,N',N'*-Tetramethyl-*o*-diphenylphosphinophenylphosphonigsäurediamid (5)^[31]**

Zu einer Lösung von *o*-Bromphenyldiphenylphosphan (30,00 g, 88,1 mmol) in Diethylether (550 ml) wurde bei R.T. *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 55,1 mL, 88,1 mmol, 1 eq.) getropft. Nach 20 min Rühren bei R.T. wurde zehn Minuten unter Eiskühlung gerührt, damit **3** vollständig ausfiel. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff mit Diethylether (40 ml) gewaschen und in Toluol (400 mL) gelöst. Dann wurde bei -78 °C Bis(dimethylamino)chlorphosphan (11,57 g, 74,84 mmol, 0,85 eq.) zugetropft und zehn Minuten gerührt. Das Kühlbad wurde entfernt und noch 50 min gerührt. Um den Überschuss an Bis(dimethylamino)chlorphosphan zu entfernen wurden eine Dimethylamin-Lösung (2,0 M in THF, 10 mL, 20 mmol) zugetropft und der entstandene Niederschlag über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei 50 °C im Vakuum (0,01 mbar) abdestilliert.

Ausbeute: 27,44 g (82 %) farbloses Pulver

(2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-(*o*-diphenylphosphinophenyl)phospholan-Dihydrochlorid (6b) und (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-(*o*-diphenylphosphinophenyl)phospholan (6)

Zu einer Lösung von **1** (4,00 g, 13,6 mmol) in THF (250 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 8,5 mL, 13,6 mmol, 1 eq.) getropft, wobei eine intensive Rotfärbung eintrat. Nach 30 min wurde eine Lösung von **10a** (2,45 g, 13,6 mmol) in THF (20 mL) bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung zwei Stunden bei R.T. gerührt, wobei sie sich entfärbte. Danach wurde *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 10,2 mL, 16,3 mmol, 1,2 eq.) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden gerührt und überschüssiges *n*-Butyllithium durch Zugabe von Methanol (1 mL) zerstört. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der pastenartige Rückstand bei 60 °C mit Hexan (zweimal 200 mL) extrahiert und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 3,93 g (77 %) gelbes, nicht analysenreines Öl

Zur Darstellung von **6b** wurde **6** (3,84 g, 10,2 mmol) in Hexan (60 mL) gelöst und mit Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether, 15 mL) versetzt. Dabei scheidet sich aus der Lösung ein Öl ab. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel i.V. wurde ein zweites Äquivalent Chlorwasserstoff in Diethylether zugegeben. Durch Zugabe von Hexan konnte **6b** als farbloser

Feststoff ausgefällt werden. Anschließend wurde dreimal mit Hexan (15 mL) gewaschen und der Feststoff i.V. getrocknet.

Ausbeute: 4,40 g (96 %) farbloser hygroskopischer Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 12; MS: m/z (%) 376 (23, $[M - 2 HCl]^+$), 183 (24, $[9\text{-Phosphafluorenyl}]^+$), 38 (100, $[HCl]^+$), 36 (67, $[HCl]^+$), 35 (78, Cl^+); EA ber. für $C_{24}H_{28}Cl_2P_2$ [449,34]: C 64,15; H 6,28; gef.: C 64,11; H 6,93

6 konnte aus dem Dihydrochlorid **6b** durch Umsetzen mit $NaHCO_3$ im Zweiphasensystem H_2O / CH_2Cl_2 quantitativ zurückgewonnen werden (Gesamtausbeute ca. 73 %).

NMR-Daten: siehe Tabelle 10 und 11; MS: m/z (%) 376 (99, M^+), 375 (44, $[M - H]^+$), 299 (65, $[M - Ph]^+$), 183 (100, $[9\text{-Phosphafluorenyl}]^+$); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -171,8^\circ$ ($c = 0,815$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{24}H_{26}P_2$ [376,41]: C 76,58; H 6,96; P 16,46; gef.: C 76,69; H 6,86; P 15,88

(3R,4R)-1-*o*-Diphenylphosphinophenyl-3,4-*O*-isopropylidenphospholan (7)

Zu einer Lösung von **1** (2,00 g, 6,8 mmol) in THF (120 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 4,3 mL, 6,88 mol, 1 eq.) getropft und die Lösung 30 min gerührt. Danach wurde eine Lösung von (*R,R*)-(+)-1,4-Di-*O-p*-Tosyl-2,3-*O*-isopropyliden-D-threitol (**9**) (3,20 g, 6,8 mmol) in THF (20 mL) innerhalb von 5 min zu der tief-roten Lösung getropft und zwei Stunden bei R.T. gerührt. Dann wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 5,5 mL, 8,8 mmol, 1,3 eq.) zugegeben. Die Lösung wurde bei R.T. 2 h gerührt und das überschüssige *n*-Butyllithium mit Methanol (1 mL) vernichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Dichlormethan (120 mL) aufgenommen, zuerst mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung (3×100 mL) und dann mit einer gesättigten Kochsalzlösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,89 g (31 %) farbloser Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 13 und 14; MS: m/z (%) 422 (70, $[M + 2H]^+$), 421 (30, $[M + H]^+$), 420 (60, M^+), 362 (20, $[M - Me_2CO]^+$), 305 (21, $[M - 2 Me_2CO]^+$), 294 (81, $[M - C_7H_{10}O_2]^+$), 183 (100, $[9\text{-Phosphafluorenyl}]^+$); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +61,3^\circ$ ($c = 1,435$ in $CHCl_3$); EA ber. für: $C_{25}H_{26}O_2P_2$ [420,23]: C 71,42; H 6,23; P 14,73; gef.: C 70,77; H 6,40; P 13,75

Versuch zur Darstellung von (2*S*,4*S*)-2,4-Dimethyl-1-(*o*-diphenylphosphinophenyl)phosphetan (8)

Zu einer Lösung von **1** (2,00 g, 6,80 mmol) in THF (120 ml) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 4,3 mL, 6,88 mmol, 1 eq.) getropft. Nach einer halben Stunde Rühren bei 0 °C wurde die tief-rote Lösung bei -78 °C zu einer Lösung von **10b** (1,13 g, 6,80 mmol) in THF (120 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von vier Stunden auf R.T. erwärmt. Dann wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 5,1 ml, 1,2 eq.) zugegetropft, über Nacht langsam auf R.T. erwärmt, überschüssiges *n*-Butyllithium mit Methanol (1 mL) zerstört und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde dreimal mit Hexan (100 mL) bei 60 °C extrahiert und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 1,66 g (67 %) hellgelbes Öl

Versuche die Verbindung zu kristallisieren, als BH₃- bzw. HCl-Addukt oder als PdCl₂-Komplex (aus Pd(COD)Cl₂) zu reinigen, blieben erfolglos.

Zyklisches Sulfat von (2*S*,5*S*)-Hexan-2,5-diol (10a)^[130]

Zu einer Lösung von (2*S*,5*S*)-Hexan-2,5-diol (71,58 g, 606 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff (800 mL) wurde innerhalb von 1 - 2 h Thionylchlorid (56 mL, 767 mmol) getropft. Dann wurde 90 min am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und flüchtige Reste vorsichtig i.V. entfernt. Der Rückstand wurde in Tetrachlorkohlenstoff (360 mL), Acetonitril (360 mL) und Wasser (540 mL) aufgenommen und Rutheniumchlorid-Trihydrat (0,35 g) zugegeben. Bei 0 °C wurde Natriumperjodat (260,60 g, 1,22 mol) portionsweise zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Lösung entfärbte sich innerhalb von wenigen Minuten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (500 mL) verdünnt und viermal mit Diethylether (500 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung (300 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 85,57 g (78 %) farbloser Feststoff

Zyklisches Sulfat von (2*R*,4*R*)-Pentan-2,4-diol (10b)

Die Synthese erfolgte analog zu der von **10a** aus (2*R*,4*R*)-Pentan-2,4-diol (10,00 g, 96 mmol).

7.3 C₂-Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline

1,8-Dibromnaphthalin (12)

In einem 10 L Reaktor wurden 1,8-Diaminonaphthalin (120 g, 0,76 mol) in Schwefelsäure (6,9 M, 2 L) suspendiert. Dann wurde bei -20 °C langsam eine Lösung von Natriumnitrit (160 g, 2,32 mol) in Wasser (1 L) zugegeben. Die Temperatur wurde während der Zugabe auf -20 °C gehalten. Direkt nach dem Ende der Zugabe wurde Kupfer(I)bromid (430 g, 3 mol) in Bromwasserstoffsäure (konz., 1 L) zugegeben. Die schwarze Suspension wurde langsam auf 60 °C erwärmt. Dabei wurden große Mengen Stickstoff frei, wobei das Reaktionsgemisch stark schäumte. Der entstehende Schaum konnte durch Zugabe kleiner Mengen Diethylether zerstört werden. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (etwa 2-3 h) wurde die Lösung auf R.T. abgekühlt. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert und getrocknet. Der Rückstand wurde erschöpfend am Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Feststoff über ein Schlenkrohr destilliert und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 104,5 g (48 %) gelbe Kristalle

1,8-Bis(diethoxyphosphino)naphthalin (14)

Zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin (12) (0,50 g, 1,75 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde unter Eiskühlung *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 1,65 g Lösung, 3,86 mol, 2,2 eq.) getropft. Nach einer Stunde Rühren bei R.T. wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C abgekühlt und Bis(diethoxy)chlorphosphan (0,63 g, 4,02 mmol, 2,3 eq.) langsam zugegeben. Innerhalb von zwei Stunden wurde das Gemisch auf 0 °C erwärmt und weitere 30 min bei R.T. gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.V. wurde der Rückstand in Toluol (5 mL) aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 0,59 g (92 %) braunes Öl

NMR-Daten: siehe Tabelle 15; MS: *m/z* (%) 368 (4, M⁺), 248 (55, [M - P(OEt)₂ + H]⁺), 237 (31, [M - 3 OEt + 4 H]⁺), 220 (24), 192 (45, [C₁₀H₆(PH₂)₂]⁺), 191 (91, [C₁₀H₆(PH₂)₂ - H]⁺), 173 (35, [C₁₀H₆PO]⁺), 128 (100, [Naphthalin]⁺), 127 (59, [Naphthalin - H]⁺), 65 (32); EA ber. für C₁₈H₂₆O₄P₂ [368,35]: C 58,69; H 7,11; P 16,82; gef.: C 58,79; H 6,95; P 17,03

Reduktion von 14 mit LiAlH₄

Zu einer Lösung von **14** (0,38 g, 1,03 mmol) in THF (2 mL) wurde bei 0 °C LiAlH₄ (1 M in THF, 1,2 mL, 1,2 mmol) getropft. Es trat sofort eine Rotfärbung ein. Nach 24 h wurde überschüssiges LiAlH₄ mit Wasser vernichtet und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde zweimal mit Dichlormethan (5 mL) extrahiert und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.V. wurde eine weiß-gelb Paste erhalten.

(2*R*,5*R*)-1-Chlor-2,5-Dimethylphospholan (15)^[74, 75]

In einem 2 L Dreihalskolben wurde Ammoniak (300 mL) einkondensiert und Natrium (2,30 g, 0,10 mol) dazu gegeben. Die tiefblaue Lösung wurde mit Phosphan gesättigt (Farbumschlag nach gelb) und **10a** (18,00 g, 0,10 mol) fest zugegeben. Dann wurde die Lösung über Nacht gerührt, wobei der Ammoniak abdampfte. Der Kolben wurde evakuiert bis der Druck unter 1 mbar gesunken war und der Rückstand mit Diethylether (250 mL) versetzt. Unter Eiskühlung wurde *n*-Butyllithium (2,0 M in Pentan, 65 mL, 0,13 mol, 1,3 eq.) zugegeben und die Suspension drei Tage gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung mit Methanol (2,3 g) versetzt. Das Lösungsmittel wurde über eine 60 cm Vigreux-Kolonnen langsam abdestilliert, der Rückstand i.V. umkondensiert und dann bei 90-110 °C fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 5,91 g (51 %) (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan

In einem Dreihalskolben mit zwei Gaseinlässen wurde (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethylphospholan (5,81 g, 0,05 mol) in Dichlormethan (100 mL) gegeben. Dann wurde Phosgen (0,05 mol) bei -50 °C eingeleitet. Eine Stunde nach Ende des Einleitens wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung auf R.T. erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im statischen Vakuum umkondensiert.

Ausbeute: 3,53 g (47 %) farblose Flüssigkeit

1,8-Bis((*R,R*)- α,α' -dimethylphospholano)naphthalin (17)

Zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin (**12**) (2,00 g, 6,99 mmol) in Diethylether (40 mL) wurde unter Eiskühlung *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 6,27 g, 14,68 mmol, 2,1 eq.) getropft. Nach 1,5 h Rühren bei R.T. wurde das rot-braune Reaktionsgemisch auf -78 °C abgekühlt und (2*R*,5*R*)-1-Chlor-2,5-dimethylphospholan (**15**) (2,22 g, 14,74 mmol, 2,1 eq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht langsam auf R.T. erwärmt und das Lö-

sungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen, dreimal mit Wasser (20 mL) gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.V. wurde die gelb-orange Paste aus Dichlormethan / Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,64 g (66 %) orange Kristalle

NMR-Daten: siehe Tabelle 16; MS: m/z (%) 356 (8, M^+), 272 (100, $[M - C_6H_6]^+$), 190 (24, $[M - 2 C_6H_{11}]^+$), 189 (31, $[M - C_6H_{11} - C_6H_{12}]^+$), 188 (21, $[M - 2 C_6H_{12}]^+$); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -555,8^\circ$ ($c = 1,115$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{22}H_{30}P_2$ [356,42]: C 74,14; H 8,48; gef.: C 73,73; H 8,29

7.4 C_1 -Symmetrische 1,8-Bis(phosphino)naphthaline

1-Brom-8-phosphinonaphthalin (18)

Zu $LiAlH_4$ (1 M in THF, 35 mL, 140 mmol, 1,3 eq.) in THF (200 mL) wurde bei $0^\circ C$ eine Lösung von **23** (16,98 g, 55,14 mmol) in THF (100 mL) getropft. Nach zehn Minuten wurde das Kühlbad entfernt und eine Stunde bei R.T. gerührt. Dann wurde überschüssiges $LiAlH_4$ mit Chlorwasserstoff (1 M in Diethylether, 30 mL) zerstört und die Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (150 mL) aufgenommen, mit Wasser (5 mL) versetzt und 15 min gerührt. Danach wurde Magnesiumsulfat zum Trocknen zugesetzt und alle Feststoffe abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum (0,01 mbar) bei $105-115^\circ C$ destilliert und mit Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 10,20 g (77 %) farbloses Pulver

NMR-Daten: siehe Tabelle 17; MS (angegeben sind nur Peaks von ^{81}Br): m/z (%) 240 (59, M^+), 159 (71, $[M - Br]^+$), 158 (30, $[M - Br - H]^+$), 157 (100, $[M - Br - 2 H]^+$), 133 (37), 129 (58, $[Naphthyl + H]^+$), 127 (63, $[Naphthyl - H]^+$); EA ber. für $C_{10}H_8BrP$ [239,05]: C 50,24; H 3,37; P 12,96; gef.: C 51,00; H 3,36; P 13,11

Versuch zur Darstellung von 1-Brom-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylphospholano)naphthalin (19) aus 18

Zu einer Lösung von **18** (5,00 g, 20,9 mmol) und **10a** (3,77 g, 20,9 mmol) in Toluol (100 mL) wurde Bis(trimethylsilyl)lithiumamid (1M in Hexanfraktion, 21 mL, 21 mmol, 1 eq.) innerhalb von 30 min getropft. Die Lösung verfärbte sich orange-gelb und nach wenigen Minuten

fiel ein Feststoff aus. Nach einer Stunde Rühren wurde weiteres Bis(trimethylsilyl)lithiumamid (1M in Hexanen, 21 mL, 21 mmol, 1 eq.) zugetropft. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt hatte, wurde Ammoniumchlorid zugesetzt, das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Toluol (60 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das sich bei 150 °C in Vakuum destillieren ließ.

Ausbeute: 1,63 g gelbes Öl

Versuch zur Darstellung von **19** durch Reaktion von **20** und **15**

Zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin (**12**) (100 mg, 0,35 mmol) in Diethylether (2 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 150 mg, 0,35 mmol, 1,0 eq) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 90 min auf R.T. erwärmt. Dann wurde **15** (60 mg, 1,2 eq.) bei -78 °C zugetropft und innerhalb von zwei Stunden auf R.T. erwärmt. Nach dem Abdestillieren flüchtiger Bestandteile i.V. wurde der Rückstand in C₆D₆ aufgenommen und vermessen.

1-Brom-8-(diethoxyphospino)naphthalin (**21**)

Zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin (**12**) (1,00 g, 3,50 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 1,50 g, 3,50 mmol) getropft. Das Gemisch wurde innerhalb von einer Stunde auf R.T. erwärmt und noch eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Zutropfen des Bis(diethoxy)chlorphosphans (0,60 g, 3,85 mmol, 1,1 eq.) bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von zwei Stunden auf 0 °C erwärmt. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei R.T. wurden die flüchtigen Bestandteile i.V. entfernt und der Rückstand in Toluol (5 mL) aufgenommen. Die festen Bestandteile wurden abfiltriert, mit Toluol (5 mL) gewaschen und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 1,05 g (92 %) braunes Öl

NMR-Daten: siehe Tabelle 18; MS (angegeben sind nur Peaks von ⁸¹Br) *m/z* (%) 328 (6, M⁺), 208 (100, [M - P(OEt)₂ + H]⁺), 127 (95, [Naphthalin - H]⁺), 126 (35, [Naphthalin - 2 H]⁺); EA ber. für C₁₄H₁₆BrO₂P [327,15]: C 51,40; H 4,93; P 9,47; gef.: C 51,33; H 4,85; P 9,50

1-Brom-8-(*N,N,N',N'*-tetramethyldiaminophospino)naphthalin (**22**)

Zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin (**12**) (20,00 g, 69,94 mmol) in Diethylether (200 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 30,16 g, 70,63 mmol, 1,01 eq.) getropft. Innerhalb einer Stunde wurde die Lösung auf -35 °C erwärmt, das Kühlbad entfernt

und die Lösung eine Stunde bei R.T. gerührt. Dann wurde Bis(dimethylamino)chlorphosphan (11,35 g, 7,34 mmol, 1,05 eq.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf R.T. erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Toluol (200 ml) aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt.

Ausbeute: 22,25 g (98 %) orange-brauner Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 19; MS (angegeben sind nur Peaks von ^{81}Br): m/z (%) 326 (32, M^+), 282 (100, $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$), 239 (24, $[\text{M} - 2 \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}]^+$), 186 (26), 158 (24, $[\text{M} - 2 \text{NMe}_2 - \text{Br} + \text{H}]^+$), 157 (84, $[\text{M} - 2 \text{NMe}_2 - \text{Br}]^+$), 119 (21, $[\text{P}(\text{NMe}_2)_2]^+$), 76 (24), 44 (24); EA ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrN}_2\text{P}$ [325,18]: C 51,71; H 5,58; N 8,61; P 9,52; gef.: C 51,99; H 5,58; N 8,45; P 9,71

1-Brom-8-(dichlorphosphino)naphthalin (23)

Zu einer Lösung von **22** (21,09 g, 64,86 mmol) in Toluol (200 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Chlorwasserstoff (1 M in Diethylether, 300 mL, 300 mmol, 1,2 eq.) getropft. Nach 30 min wurde das Kühlbad entfernt und die Suspension eine Stunde bei R.T. gerührt. Der Diethylether wurde größtenteils i.V. entfernt, der Niederschlag abfiltriert und das restliche Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 17,94 g (90 %) gelbes Pulver

NMR-Daten: siehe Tabelle 20; MS (angegeben sind nur Peaks von ^{81}Br und ^{35}Cl): m/z (%) 308 (47, M^+), 273 (39, $[\text{M} - \text{Cl}]^+$), 227 (100, $[\text{M} - \text{Br}]^+$), 157 (95, $[\text{M} - 2 \text{Cl} - \text{Br}]^+$), 126 (39, $[\text{C}_{10}\text{H}_6]^+$), 36 (25, $[\text{HCl}]^+$); EA ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrCl}_2\text{P}$ [307,94]: C 39,00; H 1,96; P 9,84; gef.: C 39,60; H 2,00; P 10,06

7.5 1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthaline

1-Diethoxyphosphino -8-(dimethylamino)naphthalin (26)

N,N-Dimethyl-1-naphthylamin (25,00 g, 146 mmol) wurde in Diethylether (150 mL) gelöst und *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 105 mL, 168 mmol, 1,15 eq.) bei R.T. zugegeben. Nach zwei Tagen Rühren wurde das Lösungsmittel von dem ausgefallenen Feststoff abdekantiert und der Rückstand zweimal mit Diethylether (50 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde in Diethylether (150 mL) aufgenommen und Bis(diethoxy)chlorphosphan (23,23 g,

160 mmol, 1,1 eq.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam über Nacht auf R.T. erwärmt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Dann wurde das zurückgebliebene gelbe Öl im Vakuum (0,01 mbar) bei $115 - 122\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine verspiegelte 15 cm Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 21,82 g (51 %) gelbe Flüssigkeit

NMR-Daten: siehe Tabelle 21; MS: m/z (%) 291 (18, M^+), 262 (24, $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$), 234 (36, $[\text{M} - 2\text{C}_2\text{H}_5]^+$), 219 (28), 171 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NP}]^+$), 170 (57, $[\text{M} - \text{P}(\text{OEt})_2]^+$), 154 (25, $[\text{M} - \text{P}(\text{OEt})_2 - \text{CH}_4]^+$), 128 (27, $[\text{Naphthalin}]^+$), 127 (24, $[\text{Naphthalin} - \text{H}]^+$), 42 (45); EA ber. für: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$ [291,33]: C 65,97; H 7,61; N 4,81 %; P 10,63; gef.: C 65,03; H 7,95; N 4,96; P 11,20

1-Dimethylamino-8-phosphinonaphthalin (27)

26 (18,00 g, 61,8 mmol) wurde in THF (100 mL) gelöst, LiAlH_4 (1,0 M in THF, 40 mL, 1,3 eq.) bei R.T. zugegeben und zwei Tage gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (7 mL), Toluol (50 mL) und Natriumsulfat versetzt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und mit reichlich Dichlormethan gewaschen. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel i.V. wurde der ölige Rückstand im Vakuum (1 mbar) über eine verspiegelte 15 cm Vigreux-Kolonnen bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ destilliert.

Ausbeute: 9,37 g (75 %) hellgelbe Flüssigkeit, die nach einigen Wochen kristallisierte

NMR-Daten: siehe Tabelle 22; MS: m/z (%) 203 (89, M^+), 202 (73, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 187 (26, $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{H}]^+$), 186 (37, $[\text{M} - \text{CH}_3 - 2\text{H}]^+$), 172 (33, $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NP}]^+$), 171 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NP}]^+$), 170 (65, $[\text{M} - \text{PH}_2]^+$), 128 (24, $[\text{Naphthalin}]^+$), 127 (24, $[\text{Naphthalin} - \text{H}]^+$), 42 (24); EA ber. für: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NP}$ [203,22]: C 70,92; H 6,94; N 6,89; P 15,24; gef.: C 70,21; H 6,78; N 6,88; P 15,05

1-Dimethylamino-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylphospholano)naphthalin (28)

Zu einer Lösung von **27** (2,00 g, 9,84 mmol) in THF (60 mL) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 6,8 mL, 10,88 mmol, 1,1 eq.) getropft. Nach 15 min Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde **10a** (1,80 g, 10 mmol) in THF (10 mL) langsam zu der roten Lösung gegeben. Nach dem Entfernen des Kühlbads wurde die Lösung zwei Stunden bei R.T. gerührt, wobei sie sich entfärbte. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde weiteres *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 8 mL, 12,8 mmol, 1,3 eq.) zugegeben und über Nacht bei R.T. gerührt. Der Ansatz wurde mit Ethanol (2 mL) versetzt, das Reaktionsgemisch mit Diethylether (80 mL) verdünnt und dreimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (30 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Dichlor-

methan (30 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Das braune Öl wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,73 g (62 %) gelber Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 23 und 24; MS: m/z (%) 285 (98, M^+), 202 (32, $[M - C_6H_{12} + H]^+$), 201 (45, $[M - C_6H_{12}]^+$), 200 (100, $[M - C_6H_{12} - H]^+$), 186 (91, $[M - C_6H_{12} - CH_3]^+$), 169 (30, $[M - PC_6H_{12} - 2 H]^+$), 168 (26); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -237,7^\circ$ ($c = 1,095$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{18}H_{24}NP$ [285,37]: C 75,76; H 8,48; N 4,91; P 10,85; gef.: C 75,45; H 8,38; N 4,89; P 10,80

1-Dimethylamino-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylphosphetano)naphthalin (**29**)

Zu einer Lösung von **27** (2,00 g, 9,84 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 6,8 mL, 10,8 mmol, 1,1 eq.) getropft. Nach 15 min wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung 30 min gerührt. Dann wurde die rote Lösung bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von **10b** (1,64 g, 9,84 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Es wurde mit THF (20 mL) nachgespült und eine Stunde bei R.T. gerührt. Bei -78 °C wurde *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 8 mL, 12,8 mmol, 1,3 eq.) zugetropft, die Lösung innerhalb von zwei Stunden auf 0 °C erwärmt und das Kühlbad entfernt. Nach zwölf Stunden Rühren wurde Ethanol (2 mL) zugegeben und mit Diethylether (80 mL) verdünnt. Danach wurde dreimal mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit Dichlormethan (30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 2,60 g (97 %) hellgelbes Öl

Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in Toluol (25 mL) gelöst und bei R.T. Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether, 4,3 mL, 0,9 eq.) zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abdekantiert und die ausgefallene Paste mit Toluol (15 mL) gewaschen. Lösungsmittelreste wurden i.V. entfernt, der gelbe Feststoff in Dichlormethan (25 mL) aufgenommen und 30 min mit einer ges. $NaHCO_3$ -Lösung (50 mL) intensiv gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 1,35 g (51 %) gelbes Öl

NMR-Daten: siehe Tabelle 25 und 26; MS: m/z (%) 271 (19, M^+), 229 (30, $[M - N(CH_3)_2 + H]^+$), 226 (12, $[M - N(CH_3)_2 - 2 H]^+$), 202 (22, $[M - C_5H_{10} + H]^+$), 200 (27, $[M - C_5H_{10} - H]^+$),

186 (65, $[M - C_5H_{10} - CH_3]^+$), 185 (49, $[M - C_5H_{10} - CH_3 - H]^+$), 184 (100, $[M - C_5H_{10} - CH_3 - 2 H]^+$), 46 (25), 44 (24); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +374,0^\circ$ ($c = 1,590$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{17}H_{22}NP$ [271,34]: C 75,25; H 8,17; N 5,16; P 11,42; gef.: C 74,26; H 8,10; N 4,85; P 10,69

7.6 (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl- α -naphthylpyrrolidin-Derivate

1-Amino-8-bromnaphthalin (30)

Zu einer Lösung von 1,8-Diaminonaphthalin (50,0 g, 316 mmol) in verdünnter Salzsäure (116 mL konz. Salzsäure in 3 L Wasser) wurde innerhalb von 45 min bei 0 °C eine Lösung von Natriumnitrit (22,4 g, 326 mmol) in Wasser (500 mL) getropft. Die Lösung wurde weitere 15 min gerührt und über Nacht bei 5 °C stehen gelassen. Im Folgenden wurden zwei solche Ansätze zusammen weiter verarbeitet. Der ausgefallene rot-braune Feststoff wurde abfiltriert und in einen 4 L Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Kühler mit Blasenähler und einem Tropftrichter, in konz. Bromwasserstoffsäure (700 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückfluss erhitzt und Kupfer(I)bromid (181,3 g, 1,26 mol) in Wasser (750 mL) suspendiert zugegeben. Es wurde weiter am Rückfluss erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (1-2 Stunden). Das Gemisch wurde heiß filtriert, der Feststoff mit kochendem Wasser extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen mit wässrigem Ammoniak neutralisiert. Dann wurde zweimal mit Diethylether und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Das Rohprodukt wurde bei 100 - 130 °C (Kopftemperatur) i.V. (0,01 mbar) destilliert und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 35,06 g (25 %) farblose Kristalle

1-Brom-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylpyrrolidino)naphthalin (31)

1-Amino-8-bromnaphthalin (30) (15,00 g, 67,5 mmol) und Natriumhydrid (1,78 g, 74,1 mmol, 1,1 eq.) wurden in THF (250 mL) gegeben und am Rückfluss erhitzt. Nach 30 min war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Es wurde auf R.T. abgekühlt und **10a** (13,39 g, 74,3 mmol, 1,1 eq.) in THF (80 mL) zugesetzt. Nach einer Stunde Erhitzen am Rückfluss wurde Natriumhydrid (1,78 g, 74,1 mmol, 1,1 eq.) zugegeben und über Nacht am Rückfluss erhitzt. Dann wurde weiteres **10a** (6,00 g, 33,3 mmol, 0,5 eq.) und Natriumhydrid (1,63 g, 67,9 mmol, 1 eq.) bei R.T. zugegeben und vier Stunden am Rückfluss erhitzt.

Das Lösungsmittel wurde i.V. abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan (500 mL) aufgenommen und dreimal mit ges. NaHCO₃-Lösung (250 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (250 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i.V. entfernt.

Der schwarze Rückstand wurde im Vakuum (0,01 mbar) über eine 15 cm Vigreux-Kolonne bei 115-135 °C fraktionierend destilliert. Durch Kristallisation des gelben Öls aus Pentan wurde das Produkt in analysenreiner Form gewonnen.

Ausbeute: 3,66 g (18 %) hellgrüne Nadeln

NMR-Daten: siehe Tabelle 27 und 28; MS (angegeben sind nur Peaks von ⁸¹Br): *m/z* (%) 305 (19, M⁺), 290 (57, [M - CH₃ + H]⁺), 224 (29, [M - Br]⁺), 223 (99, [C₁₀H₈BrN]⁺), 222 (34, [M - Br - 2 H]⁺), 140 (28), 116 (27), 115 (100), 114 (51), 113 (25), 111 (33). 71 (25), 63 (23); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +102,1^\circ$ (c = 0,825 in CHCl₃); EA ber. für C₁₆H₁₈BrN [304,23]: C 63,17; H 5,96; N 4,60; Br 26,26; gef.: C 62,61; H 5,90; N 4,70; Br 26,16

Durch Einengen der Mutterlauge, Vereinigung mit den Vorfraktionen der Destillation und Umkristallisieren aus Hexan konnten weitere 2,22 g (11 %) **31** in ausreichender Reinheit gewonnen werden.

(2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl- α -naphthylpyrrolidin (32**)**

Ein Lösung von 1-Amino-8-bromnaphthalin (**30**) (10,00 g, 45 mmol) in THF (100 mL) wurde mit Natriumhydrid (4,32 g, 180 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf R.T. wurde **10a** (8,12 g, 45 mmol) in THF (50 mL) zugegeben, 30 min gerührt und das Reaktionsgemisch für zwei Tage am Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von Wasser (2 mL) wurde mit Dichlormethan (250 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel i.V. wurde das schwarze Öl im Vakuum (0,01 mbar) über eine verspiegelte 15 cm Vigreux-Kolonne bei 93 - 100 °C fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 4,55 g (45 %) hellgelbe Flüssigkeit

NMR-Daten: siehe Tabelle 29; MS: *m/z* (%) 225 (100, M⁺), 211 (70, [M - CH₃ + H]⁺), 210 (98, [M - CH₃]⁺), 168 (34, [C₁₂H₁₀N]⁺), 167 (22, [C₁₂H₉N]⁺), 155 (24), 154 (47), 127 (26,

[Naphthalin - H]⁺, 115 (21), 71 (22); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +155,0^\circ$ (c = 1,605 in CHCl₃); EA ber. für C₁₆H₁₉N [225,33]: C 85,29; H 8,50; N 6,22; gef.: C 85,15; H 8,75; N 6,42

1-Phosphino-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylpyrrolidino)naphthaline (34 - 36)

Zu einer Lösung von **31** in Diethylether (40 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium getropft. Die Lösung wurde innerhalb von 90 min auf -20 °C aufgewärmt, wobei sie sich gelb verfärbte. Nach drei Stunden Rühren bei R.T. wurde die Reaktionslösung erneut auf -78 °C gekühlt, anschließend langsam Chlorphosphan zugetropft und die Lösung über Nacht auf R.T. erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i.V. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und dreimal mit Wasser (20 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Aufarbeitung s.u..

1-Diphenylphosphino-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylpyrrolidino)naphthalin (34)

31	1,50 g (4,93 mmol)
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)	3,4 mL (5,44 mmol, 1,1 eq.)
Chlordiphenylphosphan	1,20 g (5,44 mmol, 1,1 eq.)
Aufarbeitung: Waschen mit heißem und kaltem Methanol (15 bzw. 10 mL)	

Ausbeute: 1,61 g (80 %) farbloser Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 30 und 31; MS: *m/z* (%) 409 (100, M⁺), 366 (27, [M - C₃H₅]⁺), 352 (24, [M - C₄H₇]⁺), 222 (31, [M - HPPH₂ - H₂]⁺), 208 (27, [M - PPh₂ - CH₄]⁺), 172 (21, [C₁₀H₇NP]⁺), 168 (26); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -196,0^\circ$ (c = 1,070 in CHCl₃); EA ber. für C₂₈H₂₈NP [409,51]: C 82,12; H 6,89; N 3,42; 7,56; gef.: C 81,57; H 7,08; N 3,66; P 7,80

1-Diisopropylphosphino-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylpyrrolidino)naphthalin (35)

31	2,05 g (6,74 mmol)
<i>n</i> -Butyllithium (15%ig in Hexan)	3,45 g (8,08 mmol, 1,2 eq.)
Chlordiisopropylphosphan	1,23 g (8,06 mmol, 1,2 eq.)
Aufarbeitung: Kristallisieren aus Ethanol (5 mL)	

Ausbeute: 1,00 g (47 %) hellbrauner Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 32 und 33; MS: m/z (%) 341 (13, M^+), 299 (27, $[M - C_3H_6]^+$), 298 (100, $[M - C_3H_7]^+$), 172 (22, $[C_{10}H_7NP]^+$); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -282,0^\circ$ ($c = 1,165$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{22}H_{32}NP$ [341,48]: C 77,38; H 9,45; N 4,10; P 9,07; gef.: C 77,02; H 9,78; N 4,14; P 10,01

1-((*R,R*)- α,α' -dimethylphospholano)-8-((*R,R*)- α,α' -dimethylpyrrolidino)-naphthalin (36)

31	1,58 g (5,19 mmol)
<i>n</i> -Butyllithium (15%ig in Hexan)	2,66 g (6,23 mmol, 1,2 eq.)
(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-1-Chlor-2,5-Dimethylphospholan (15)	0,94 g (6,24 mmol, 1,2 eq.)

Aufarbeitung: Der Rückstand wurde in heißem Hexan aufgenommen. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung von festen Bestandteilen abdekantiert und das Hexan i.V. abdestilliert. Hierbei fiel das Rohprodukt als oranges Öl an. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Öl in Toluol (25 mL) aufgenommen und bei R.T. Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether, 2,4 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde kurz zum Sieden erhitzt und dann eine Stunde bei R.T. gerührt. Das Lösungsmittel wurde von dem ausgefallenen Öl abdekantiert und das Öl mit Toluol (15 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten wurde das HCl-Addukt in Dichlormethan (15 mL) gelöst und 30 min intensiv mit einer ges. $NaHCO_3$ -Lösung (50 mL) gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Ausbeute: 0,95 g (54 %) oranges Öl

NMR-Daten: siehe Tabelle 34 - 36; MS: m/z (%) 339 (45, M^+), 255 (35, $[M - C_6H_{12}]^+$), 254 (100, $[M - C_6H_{13}]^+$), 208 (23, $[M - C_6H_{12}P - CH_4]^+$), 172 (52, $[C_{10}H_7NP]^+$); Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -361,5^\circ$ ($c = 1,050$ in $CHCl_3$); EA ber. für $C_{22}H_{30}NP$ [339,46]: C 77,84; H 8,91; gef.: C 77,04; H 8,67

7.7 Acenaphthylen- und Acenaphthen-Derivate

1,2-Dibromacenaphthylen (37)^[104]

In einen 4 L-Rundkolben wurde Acenaphthen (61,48 g, 0,4 mol), *N*-Bromsuccinimid (284,78 g, 1,6 mol), Dibenzoylperoxid (1,00 g) und Tetrachlorkohlenstoff (2 L) gegeben und die Reaktionsmischung für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Dann wurden ausgefallene Feststoffe abfiltriert, die Lösung mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung (1 L) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 45,60 g (37 %) oranger Feststoff

1-Brom-2-diphenylphosphinoacenaphthylen (39a)

Zu einer Lösung von 1,2-Dibromacenaphthylen (37) (8,00 g, 25,81 mmol) in Diethylether (250 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 11,02 g, 25,81 mmol, 1 eq.) getropft. Nach einer Stunde hatte sich die Lösung auf -40 °C erwärmt und das Kühlbad wurde entfernt. Die gelbe Suspension wurde noch drei Stunden bei R.T. gerührt, dann auf -78 °C gekühlt, anschließend Chlordiphenylphosphan (5,70 g, 25,81 mmol, 1 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf R.T. erwärmt. Flüchtige Bestandteile wurden i.V. abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan (120 mL) aufgenommen. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser (40 mL) wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der gelbe Feststoff wurde aus Methanol / Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 8,16 g (76 %) orange Kristalle

NMR-Daten: siehe Tabelle 37; MS (angegeben sind nur Peaks von ⁸¹Br): *m/z* (%) 416 (96, M⁺), 335 (48, [M - Br]⁺), 258 (100, [M - Br - Ph]⁺), 257 (33), 226 (31), 181 (29); EA ber. für C₂₄H₁₆BrP [415,27]: C 69,42; H 3,88; gef.: C 69,33; H 3,85

Darstellung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)acenaphthylen (40a) aus 39a

Zu einer Lösung von 39a (2,00 g, 4,82 mmol) in Diethylether / THF (150 mL / 20 mL) wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium (15%ig in Hexan, 2,47 g, 5,79 mmol, 1,2 eq.) getropft. Innerhalb von zwei Stunden wurde die Lösung auf 0 °C erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag

bildete. Nach der langsamen Zugabe von Chlordiphenylphosphan (1,38 g, 6,25 mmol, 1,3 eq.) bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch über Nacht auf R.T. erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i.V. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und dreimal mit Wasser (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der dunkelbraune Feststoff aus Methanol / Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,40 g (56 %) oranger Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 38; MS: m/z (%) 520 (14, M^+), 258 (24, $[C_{18}H_{11}P]^+$), 257 (100, $[C_{18}H_{10}P]^+$), 183 (28, $[9\text{-Phosphafluorenyl}]^+$), 152 (7, $[Acenaphthylen]^+$); EA ber. für $C_{36}H_{26}P_2$ [520,54]: C 83,07; H 5,03; P 11,90; gef.: C 82,79; H 5,00; P 11,90

Darstellung von 1,2-Bisphosphinoacenaphthylenen (40a - c) aus 37

Zu einer Lösung von 1,2-Dibromacenaphthylen (37) in THF wurde bei -78 °C 1,0 eq. *n*-Butyllithium in Hexan getropft und die Lösung zwei Stunden bei -78 °C gerührt. Nach der Zugabe von 1,0 eq. Chlorphosphan wurde 30 min bei -78 °C und nach dem Aufwärmen weitere 30 min bei R.T. gerührt. Anschließend wurde ein weiteres Äquivalent *n*-Butyllithium in Hexan zu der auf -78 °C gekühlten Lösung getropft, die Lösung zwei Stunden bei -78 °C gerührt und anschließend erneut 1,0 eq. Chlorphosphan zugegeben. Nach 30 min bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch über Nacht langsam auf R.T. erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung dreimal mit Wasser gewaschen, die organische Phase anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und i.V. destilliert. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol bzw. Ethanol / Dichlormethan umkristallisiert (s.u.).

1,2-Bis(diphenylphosphino)acenaphthylen (40a)

1,2-Dibromacenaphthylen (37)	10,00 g (32,26 mmol)	in 200 mL THF
<i>n</i> -Butyllithium (15%ig in Hexan)	13,93 g, 32,62 mmol, 1,01 eq.	
Chlordiphenylphosphan	7,19 g, 32,59 mmol, 1,01 eq.	
<i>n</i> -Butyllithium (15%ig in Hexan)	14,48 g, 33,91 mmol, 1,05 eq.	
Chlordiphenylphosphan	7,48 g, 33,90 mmol, 1,05 eq.	

170 mL Dichlormethan zum Aufnehmen des Rückstands, 60 mL Wasser zum Ausschütteln, Umkristallisieren aus Dichlormethan / Ethanol

Ausbeute: 12,20 g (73 %) oranger Feststoff, NMR / EA / MS: s.o.

1,2-Bis(diisopropylphosphino)acenaphthylen (40b)

1,2-Dibromacenaphthylen (**37**) 3,00 g (9,68 mmol) in 50 mL THF
n-Butyllithium (15%ig in Hexan) 4,22 g, 9,88 mmol, 1,02 eq.
 Chlordiisopropylphosphan 1,51 g, 9,90 mmol, 1,02 eq.
n-Butyllithium (15%ig in Hexan) 4,26 g, 9,98 mmol, 1,03 eq.
 Chlordiisopropylphosphan 1,52 g, 9,96 mmol, 1,03 eq.
 50 mL Dichlormethan zum Aufnehmen des Rückstands, 20 mL Wasser zum Ausschütteln, Umkristallisieren aus Ethanol
 Ausbeute: 1,56 g (42 %) gelber Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 39; MS: m/z (%) 384 (9, M^+), 342 (29, $[M - C_3H_6]^+$), 341 (100, $[M - C_3H_7]^+$), 183 (17, $[C_{12}H_8P]^+$), 152 (17, $[Acenaphthylen]^+$); EA ber. für $C_{24}H_{34}P_2$ [384,48]: C 74,97; H 8,91; P 16,11; gef.: C 74,86; H 8,83; P 15,99

1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)acenaphthylen (40c)

1,2-Dibromacenaphthylen (**37**) 3 g (9,68 mmol) in 50 mL THF
n-Butyllithium (15%ig in Hexan) 4,22 g, 9,88 mmol, 1,02 eq.
 Chlordicyclohexylphosphan 2,30 g, 9,88 mmol, 1,02 eq.
n-Butyllithium (15%ig in Hexan) 4,26 g, 9,98 mmol, 1,03 eq.
 Chlordicyclohexylphosphan 2,32 g, 9,97 mmol, 1,03 eq.
 50 mL Dichlormethan zum Aufnehmen des Rückstands, 20 mL Wasser zum Ausschütteln, Umkristallisieren aus Ethanol
 Ausbeute: 1,65 g (31 %) ziegelroter Feststoff

NMR-Daten: siehe Tabelle 40; MS: m/z (%) 544 (24, M^+), 462 (100, $[M - C_6H_{10}]^+$), 461 (58, $[M - C_6H_{11}]^+$), 183 (22, $[C_{12}H_8P]^+$), 153 (33, $[Acenaphthylen + H]^+$), 152 (20, $[Acenaphthylen]^+$), 55 (25); EA ber. für $C_{36}H_{50}P_2$ [544,74]: C 79,38; H 9,25; P 11,37; gef.: C 79,55; H 9,36; P 11,40

Reduktion von 40a zu *cis*-Bis(diphenylphosphino)acenaphthen (42)

Zu einer Suspension von **40a** (5 g, 9,61 mmol) in Essigsäure (500 mL) wurden zwei Portionen Zink (5 g) im zeitlichen Abstand von zwei Stunden gegeben und weitere zwei Stunden bei R.T. gerührt. Nicht umgesetztes Zink wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i.V. abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung (20 mL) und dreimal mit Wasser (20 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesium-

sulfat wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan / Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,50 g (70 %) farblose Kristalle

NMR-Daten: siehe Tabelle 41; MS: m/z (%) 522 (8, M^+), 370 (100, $[M - 2 \text{ Ph} + 2 \text{ H}]^+$), 185 (82, $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}]^+$), 183 (61, $[\text{9-Phosphafluorenyl}]^+$), 152 (44, $[\text{Acenaphthylen}]^+$); EA ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2$ [522,56]: C 82,74; H 5,40; gef.: C 81,88; H 5,21

Versuche zur Darstellung von 42 aus Acenaphthen

Zu einer Lösung von Acenaphthen (3,00 g, 19,45 mmol) und TMEDA (4,65 g, 40 mmol) in Hexan (300 mL) wurde bei R.T. *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 25 mL, 40 mmol) getropft und anschließend 18 h gerührt. Danach wurde Chlordiphenylphosphan (8,58 g, 38,9 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und das Reaktionsgemisch innerhalb von 90 min wurde auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt, weitere 90 min bei R.T. gerührt und wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 9,99 g gelbe Paste, die hauptsächlich aus Acenaphthylen und Ph_2PPPh_2 besteht.

Die Umsetzung mit Diphenylphosphinsäurechlorid erfolgte analog.

7.8 Katalyseexperimente

Essigsäure-(1,3-diphenylallylester) (44)

Trans-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol (50 g, 237,8 mmol) wurde in Pyridin (100 mL) gelöst und Essigsäureanhydrid (29 g, 284,1 mmol, 1,2 eq.) bei R.T. zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurde das Reaktionsgemisch für 90 min am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf R.T. wurde Diethylether (300 mL) zugegeben und zweimal mit Wasser (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde erst über Natriumsulfat und dann über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Das Rohprodukt wurde i.V. fraktionierend bei 155°C destilliert.

Ausbeute: 31,64 g (53 %) gelbes Öl

N-Acyl-*Z*-Amidozimtsäuremethylester (45)

Unter Eiskühlung wurde Thionylchlorid (50 ml, 2,5 eq.) zu Methanol (400 mL) getropft und 30 min bei R.T. gerührt. *N*-Acyl-*Z*-Amidozimtsäure (56,45 g, 275 mmol) wurde fest zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.V. abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan (500 mL) aufgenommen. Nach dreimaligem Ausschütteln mit ges. NaHCO₃-Lösung (250 mL) und Trocknen der organische Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit siedendem Hexan (150 mL) gewaschen und aus Hexan / Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 27,3 g (45 %) farbloses Pulver

Allylische Substitution

Der Ligand (1,5 mol%, 0,015 mmol) und der Metallkomplex (1 mol% Pd; [PdCl(η^3 -C₃H₅)]₂: 1,8 mg; [Pd₂(dba)₃·CHCl₃]: 5,2 mg) wurden in Dichlormethan (2 mL) gelöst. Nach 30 min wurde Essigsäure-(1,3-diphenylallylester) (44) (0,25 g, 1 mmol) in Dichlormethan (1 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Danach wurden Dimethylmalonat (43) (0,40 g, 3 mmol), BSA (0,61 g, 3 mmol) und einige Kristalle Kaliumacetat hinzugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wurde weiteres Dichlormethan (3 mL) gegeben und vier Tage gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether (20 mL) verdünnt und zweimal mit ges. Ammoniumchloridlösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über

Magnesiumsulfat getrocknet und über 1 cm Florisil filtriert. Dann wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Der Umsatz wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts und der Enantiomerenüberschuss über chirale HPLC (Säule: Chiracel ODH; Lsgm.: Heptan : Isopropanol 99:1; Flow: 0,8 mL/min; UV-Detektor 254 nm; $R_f(R)$: ca. 15 min; $R_f(S)$: ca. 16 min) bestimmt.

Katalytische Hydrierung

In einem Autoklaven wurden der Ligand (2,4 mol%) und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (16,2 mg, 2 mol% Rh) in Methanol (30 mL) gelöst und der Autoklav mehrmals mit Wasserstoff gespült. Zur Präformierung wurde eine Stunde unter 5 bar Wasserstoffdruck gerührt. Dann wurde *N*-Acyl-*Z*-Amidozimtsäuremethylester (**45**) zugegeben und unter 5 bar Wasserstoffdruck 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über 1 cm Celite filtriert und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert.

Der Umsatz wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts und der Enantiomerenüberschuss über chirale HPLC (Säule: Chiracel ODH; Lsgm.: Heptan : Isopropanol 80:20; Flow: 0,8 mL/min; UV-Detektor 254 nm; $R_f(R)$: ca. 6,5 min. $R_f(S)$: ca. 7,5 min) bestimmt.

8 Tabellen

8.1 NMR-Daten

Tabelle 7: ³¹P-NMR-Daten (Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7)

Verb.	δPR_2 (R \neq Ph) [ppm]	$\delta\text{P}(\text{PPh}_2)$ [ppm]	$^3\text{J}(\text{PP})$ [Hz]	$^1\text{J}(\text{PH})$ [Hz]	Lösungsmittel
1	-125,0	-9,3	93,7	202,2	C ₆ D ₆
6	1,0	-9,8	159,8		C ₆ D ₆
6a	-40,4 -29,4	-10,8 -11,2	92,1 94,3	213,9 206,8	C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
6b	33,5	-10,0	42,8		CDCl ₃
7	7,0	-13,0	155,3		C ₆ D ₆
8	19,2	-12,1	120,8		C ₆ D ₆
8a	-36,9 -31,2	-11,0 -11,2	95,4 96,6		C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
14	147,1				C ₆ D ₆
17	-1,4				C ₆ D ₆
18	-97,4			203,4	C ₆ D ₆
19	13,2				C ₆ D ₆
21	151,2				C ₆ D ₆
22	102,9				C ₆ D ₆
23	161,5				C ₆ D ₆
26	140,5				C ₆ D ₆
27	-103,6			198,2	C ₆ D ₆
28	22,0				C ₆ D ₆
28a	2,4 -6,6			185,3 190,7	C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
29	22,8				C ₆ D ₆
29a	2,9 -5,1			183,7 189,9	C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
29b	14,9				CDCl ₃
34		4,1			C ₆ D ₆
35	17,3				C ₆ D ₆
36	22,0				C ₆ D ₆
36a	27,2			530,0	CDCl ₃
39a		-18,6			C ₆ D ₆
39b	-0,5				C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
39c	-9,5				C ₆ D ₆ / THF (1 : 2)
40a		-22,0			C ₆ D ₆
40b	-1,2				C ₆ D ₆
40c	-12,3				C ₆ D ₆
42		-10,0			

Tabelle 8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten des Naphthalinrückgrats: δC [ppm][‡]Lösungsmittel C_6D_6 , in Klammern sind Kopplungskonstanten $J(\text{PC})$ [Hz] angegeben.

Atom	14 [#]	17 [#]	18	21	22	23	26
C1	141,0	135,5	122,1	120,6 (2,2)	121,0 (3,3)	119,3 (1,9)	152,3 (4,6)
C2	130,7	134,2	133,0 (0,8)	133,5 (1,1)	133,4 (1,4)	133,8 (1,9)	119,7
C3	125,0	124,9	126,1	125,9 (0,6)	125,7 (1,1)	126,5 (1,0)	125,85
C4	132,1	130,5	129,5 (1,8)	129,4 (1,6)	129,1 (2,0)	129,3 (2,2)	126,3 (1,0)
C4a	134,5	134,8	136,8 (1,5)	136,9	137,2 (0,9)	136,1	135,6
C5			130,2 (1,3)	131,5 (1,1)	130,0 (2,5)	133,7 (1,2)	130,1 (1,0)
C6			125,8	125,6	125,4	126,2 (1,5)	125,95
C7			137,8 (2,8)	131,7 (7,8)	132,3 (9,6)	134,8 (6,0)	130,9 (6,4)
C8			130,4 (23,9)	140,1 (48,1)	140,4 (37,2)	137,7 (88,5)	138,1 (47,0)
C8a	135,5	143,39	134,7 (9,7)	134,5 (12,3)	134,4 (9,4)	133,0 (16,6)	133,1 (7,9)

[#] Kohlenstoffatome sind Bestandteil eines ABX-Spinsystems (A,B = ^{31}P , X = ^{13}C)

Atom	27	28	29	31	32	34	35	36
C1	151,7 (2,8)	152,9 (3,2)	152,5 (3,3)	144,1	144,3	144,9 (3,3)	145,1 (2,2)	145,4 (2,6)
C2	119,5	117,8	117,4	120,9	118,4	120,8 (0,6)	118,9 (0,9)	118,7
C3	126,0	125,59*	125,8	126,0	125,9*	125,3	125,1	125,0
C4	126,3 (1,3)	126,3 (1,0)	126,0 (0,8)	123,2	122,8	125,0 (1,1)	124,2 (0,7)	124,7 (0,8)
C4a	135,7 (1,5)	135,9 (1,1)	135,3	137,8	135,5	136,2 (2,2)	136,93 (2,8)	136,2 (1,3)
C5	128,7 (1,3)	128,6 (1,0)	127,7 (1,0)	128,9	128,6	130,2	129,8	129,1
C6	126,1	125,64*	125,9 (2,0)	125,8	125,8*	125,5 (0,5)	124,4	124,8
C7	135,0	129,6 (2,2)	129,2 (7,1)	133,1	125,03*	134,4 (1,5)	130,6 (2,3)	129,3 (1,1)
C8	129,1 (14,2)	136,6 (44,1)	140,5 (48,1)	119,2	125,00*	135,1 (30,6)	136,88 (38,1)	136,9 (46,0)
C8a	133,5 (7,4)	132,6 (8,9)	131,8 (4,3)	128,8	131,7	133,1 (11,3)	132,6 (12,9)	133,1 (10,0)

[‡] Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

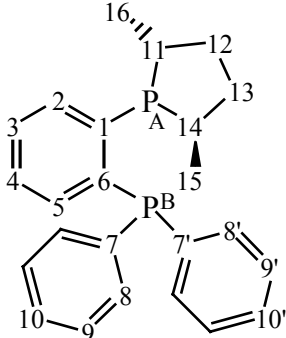
* Zuordnung unsicher

Tabelle 9: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **1**[‡]

1					
δC [ppm]	J [Hz]	Zuord.	δC [ppm]	J [Hz]	Zuord.
142,2 (dd)	J(PC) = 14,5 J(PC) = 10,9	C1 / C6	134,3 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 19,3$ $^5\text{J(PC)} = 0,6$	C8
137,5 (dd)	J(PC) = 35,9 J(PC) = 10,4	C1 / C6	133,8 (d)	J(PC) = 3,1	C2/3/4/5
136,8 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 11,4$ $^4\text{J(PC)} = 2,8$	C7	129,0 (s)	-	C10
136,1 (dd)	J(PC) = 9,7 J(PC) = 6,6	C2 / C5	128,9 (d)	$^3\text{J(PC)} = 7,1$	C9
			128,8 (d)	J(PC) = 3,6	C2/3/4/5
			128,6 (s)	-	C3 / C4
δH [ppm]	J [Hz]	Zuord.	δP [ppm]	J [Hz]	Zuord.
6,8 - 7,4 (m)		aromat. H	-125,0 (tddd)	$^1\text{J(PH)} = 202,2$ $^3\text{J(PP)} = 93,7$	PA
4,03 (dd)	$^1\text{J(PH)} = 202,2$ $^4\text{J(HH)} = 11,7$	PH_2		$^3\text{J(PH)} = 6,3$ $^4\text{J(PH)} = 2,6$	
			-9,3 (d)	$^3\text{J(PP)} = 93,7$	PB

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 10: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten von **6**[‡]

					
6					
δC [ppm]	J [Hz]	Zuord.	δC [ppm]	J [Hz]	Zuord.
146,4 (dd)	J(PC) = 32,6 J(PC) = 11,2	C1 / C6	129,0 (d)	J(PC) = 0,9	C3 / C4
143,7 (dd)	J(PC) = 29,5 J(PC) = 28,5	C1 / C6	128,7 (d)	$^3\text{J(PC)} = 6,1$	C9 / C9'
139,2 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 16,3$ $^4\text{J(PC)} = 10,7$	C7 / C7'	128,57 (d)	$^3\text{J(PC)} = 7,1$	C9 / C9'
138,4 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 11,7$ $^4\text{J(PC)} = 4,1$	C7 / C7'	128,56 (s)	-	C10 ⁽ⁱ⁾
134,8 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 19,8$ $^5\text{J(PC)} = 1,0$	C8 / C8'	128,5 (s)	-	C3 / C4
134,3 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 18,8$ $^5\text{J(PC)} = 1,0$	C8 / C8'	128,4 (s)	-	C3/C4/C10 ⁽ⁱ⁾
133,8 (d)	J(PC) = 7,1	C2 / C5	37,1 (d)	$^2\text{J(PC)} = 2,0$	C12
133,1 (dd)	J(PC) = 6,1 J(PC) = 2,5	C2 / C5	36,4 (d)	$^2\text{J(PC)} = 3,1$	C13
			35,6 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 13,0$ $^4\text{J(PC)} = 9,4$	C14
			35,0 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 14,8$ $^4\text{J(PC)} = 1,0$	C11
			20,6 (d)	$^2\text{J(PC)} = 36,1$	C15
			17,2 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 5,1$	C16
				$^5\text{J(PC)} = 2,0$	
$\delta^{31}\text{P}$	$^3\text{J(PP)}$ [Hz]		$^1\text{H-NMR}$	J [Hz]	Zuord.
1,0 (d)	159,8	PA	7,50 - 6,93 (m)		H _{aromat.}
-9,8 (d)	159,8	PB	H11 - H16	Tabelle 11	

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 11: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Phospholanrings von **6**[‡]

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H11	H12a	H12b	H13a	H13b	H14	H15	H16
H11	2,31								
H12a	1,83	6,6							
H12b	1,42	10,4	-12,6						
H13a	1,15	-	6,0	11,8					
H13b	1,98	-	2,8	5,9	-13,0				
H14	2,45	-	-	-	9,8	7,2			
H15	1,09	-	-	-	-	-	7,2		
H16	0,99	6,9	-	-	-	-	-	-	
PA		22,5	8,6	4,3	2,8	14,7	5,4	18,5	9,1

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 12: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **6b**[‡]

6b					
δC [ppm]	J [Hz]	δC [ppm]	J [Hz]	δC [ppm]	J [Hz]
143,9 (dd)	J(PC) = 14,8 J(PC) = 9,7	133,3 (d) 133,1 (d)	J(PC) = 5,6 J(PC) = 5,6	35,0 (dd)	J(PC) = 6,6 J(PC) = 3,6
137,6 (dd)	J(PC) = 12,5 J(PC) = 9,4	131,2 (d) 130,0 (d)	J(PC) = 12,2 J(PC) = 1,5	34,1 (dd)	J(PC) = 44,8 J(PC) = 11,2
136,3 (d)	J(PC) = 10,7	129,3 (d)	J(PC) = 7,1	33,8 (d)	J(PC) = 9,7
135,0 (d)	J(PC) = 3,1	129,2 (d)	J(PC) = 7,6	31,1 (dd)	J(PC) = 45,8 J(PC) = 2,0
133,6 (d)	J(PC) = 18,8	121,1 (d)	J(PC) = 38,1		
133,5 (d)	J(PC) = 18,8	120,3 (d)	J(PC) = 37,6	14,5 (s)	-
				14,4 (d)	J(PC) = 2,5
δH [ppm]	J [Hz]	Zuordn.	δH [ppm]	J [Hz]	Zuordn.
9,24 (bs)	-	HCl	2,18-2,00 (m)	-	CH_2
8,35-7,15 (m)	-	$\text{H}_{\text{aromat.}}$	1,37 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 19,8$	CH_3
3,72-3,58 (m)	-	CH		$^3\text{J}(\text{HH}) = 6,6$	
3,45-3,27 (m)	-	CH	1,18 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 19,8$	CH_3
2,66-2,38 (m)	-	CH_2		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	
δP [ppm]	$^3\text{J}(\text{PP})$ [Hz]	Zuordn.			
33,5 (d)	42,8	PA			
-10,0 (d)	42,8	PB			

[‡] Lsgm. CDCl_3 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 13: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 7 ‡

7					
δC [ppm]	J [Hz]	Zuord.	δC [ppm]	J(PC) [Hz]	Zuord.
146,4 (dd)	J(PC) = 31,7 J(PC) = 27,2	C1 / C6	83,9 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 7,4$ $^5\text{J(PC)} = 1,6$	C12
142,7 (dd)	J(PC) = 29,8 J(PC) = 11,6	C1 / C6	27,73 (s)	-	C16 / C17
			27,67 (s)	-	C16 / C17
137,7 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 12,4$ $^4\text{J(PC)} = 1,0$	C7 / C7'	24,8 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 19,5$ $^4\text{J(PC)} = 7,4$	C11
137,6 (d)	$^1\text{J(PC)} = 12,3$	C7 / C7'	20,9 (dd)	$^1\text{J(PC)} = 20,9$ $^4\text{J(PC)} = 11,4$	C14
134,7 (d)	J(PC) = 5,7	C2 / C5			
134,4 (d)	$^2\text{J(PC)} = 19,7$	C8 / C8'			
134,2 (d)	$^2\text{J(PC)} = 19,5$	C8 / C8'			
129,5 (s)	-	C3 / C4	^1H [ppm]	J [Hz]	Zuord.
129,3 (d)	J(PC) = 7,8	C2 / C5	7,39-6,88 (m)		H _{aromat.}
128,83 (s)	-	C10 / C10'	1,42 (s)		CH ₃
128,80 (d)	$^3\text{J(PC)} = 6,4$	C9 / C9'	1,40 (s)		CH ₃
128,77 (d)	$^3\text{J(PC)} = 6,7$	C9 / C9'	H11 - H14	Tabelle 14	
128,77 (s)	-	C10 / C10'			
128,7 (s)	-	C3 / C4			
118,6 (d)	$^4\text{J(PC)} = 1,3$	C15	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	$^3\text{J(PP)}$ [Hz]	Zuord.
84,7 (dd)	$^2\text{J(PC)} = 2,0$ $^5\text{J(PC)} = 1,8$	C13	7,0 (d)	155,3	PA
			-13,0 (d)	155,3	PB

 ‡ Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 14: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Phospholanrings von 7 ‡

J [Hz]	δH [ppm]	H11a	H11b	H12	H13	H14a	H14b
H11a	2,23						
H11b	1,79	-11,1					
H12	3,80	6,0	12,6				
H13	4,25	-	-	9,3			
H14a	1,74	-	-	-	12,3		
H14b	1,92	-	-	-	6,2	-12,7	
PA		29,0	4,2	1,4	-	22,4	-

‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

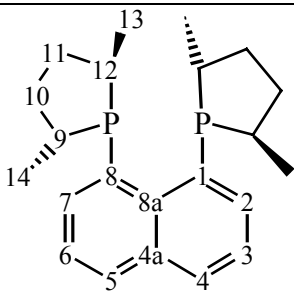
Tabelle 15: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 14 ‡

14					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	[Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
141,0 (vt)	N = 44,5	C1, C8	8,55 (dt)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$	H2, H7
135,5 (t)	N = 53,5	C8a		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$	
134,5 (t)	N = 11,8	C4a		$^5\text{J}(\text{PH}) = 1,5$	
132,1 (s)	-	C4, C5	7,66 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4, H5
130,7 (vt)	N = 4,7	C2, C7		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$	
125,0 (s)	-	C3, C6	7,35 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H3, H6
62,9 (vt)	N = 19,3	C9		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$	
17,4 (vt)	N = 7,0	C10	3,94 (m) {dq} $^\#$	$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,2$	H9
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
			3,83 (m) {dq} $^\#$	$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,1$	H9
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]			$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
147,1 (s)	-		1,14 (t) [t]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H10

‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

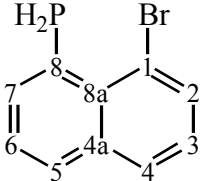
$^\#$ aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 16: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 17 ‡

17					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	[Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
143,3 (t)	N = 43,7	C8a	7,73 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	H2, H7
135,5 (dd)	N = 34,1 $ D_+ - D_- = 2,3$	C1, C8	7,60 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,1$	H4, H5
134,8 (t)	N = 11,2	C4a	7,26 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H3, H6
134,2 (vt)	N = 3,3	C2, C7	2,72 - 2,89 (m)	-	H9
130,5 (s)	-	C4, C5	2,31 - 2,49 (m)	-	H12
124,9 (s)	-	C3, C6	1,96 - 2,17 (m)	-	H10 / H11
38,0 (d)	N = 3,6	C12	1,35 - 1,54 (m)	-	H10 / H11
36,5 (s)	-	C10	1,22 (m) {d} $^\#$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H14
36,0 (vt)	N = 9,9	C11	1,17 (m) {d} $^\#$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H13
35,5 (vt)	N = 7,4	C9			
21,0 (vt)	N = 10,2	C14			
19,7 (vt)	N = 39,9	C13			
			$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	-1,4 (s)	

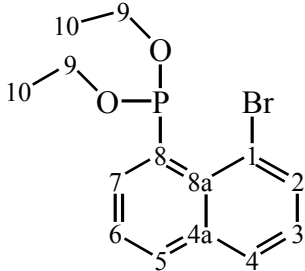
 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7 $^\#$ aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 17: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **18**[‡]

18					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$	J [Hz]	Zuord.
137,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 2,8$	C7	7,50 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
136,8 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,5$	C4a		$^3\text{J}(\text{PH}) = 1,3$	
134,7 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 9,7$	C8a	7,46 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H7
133,0 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,8$	C2		$^3\text{J}(\text{PH}) = 6,1$	
130,4 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 23,9$	C8		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,2$	
130,2 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C5	7,32 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
129,5 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,8$	C4		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
126,1 (s)	-	C3	7,28 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
125,8 (s)	-	C6		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
122,1 (s)	-	C1	6,84 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H6
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	
				$^4\text{J}(\text{PH}) = 0,9$	
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]		6,71 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H3
-97,4 (td)	$^1\text{J}(\text{PH}) = 203,4$			$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	
	$^3\text{J}(\text{PH}) = 5,8$		4,63 (d)	$^1\text{J}(\text{PH}) = 203,6$	PH ₂

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 18: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 21 ‡

21					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
140,1 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 48,1$	C8	8,48 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$	H7
136,9 (s)	-	C4a		$^3\text{J}(\text{PH}) = 2,3$	
134,5 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 12,3$	C8a		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
133,5 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C2	7,69 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
131,7 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 7,8$	C7		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
131,5 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C5	7,49 (m)	-	H5
129,4 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,6$	C4	7,42 (m)	-	H4
125,9 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 0,6$	C3	7,26 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H6
125,6 (s)	-	C6		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	
120,6 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,2$	C1	6,83 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H3
62,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 18,0$	C9		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	
17,3 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 6,0$	C10	3,88 (ddq)	$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,2$	H9
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$ $^2\text{J}(\text{PH}) = 8,8$	
			3,73 (ddq)	$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,2$	H9
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$ $^2\text{J}(\text{PH}) = 7,2$	
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]		1,11 (td)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H10
151,2 (t)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 7,6$			$^4\text{J}(\text{PH}) = 0,5$	

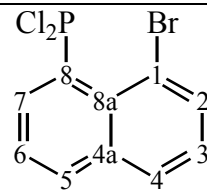
 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 19: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 22 ‡

22					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord,	$\delta^1\text{H}$	J [Hz]	Zuord,
140,4 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 37,2$	C8	7,81 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$	H7
137,2 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 0,9$	C4a		$^3\text{J}(\text{PH}) = 3,6$	
134,4 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 9,4$	C8a		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
133,4 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,4$	C2	7,70 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
132,3 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 9,6$	C7		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$	
130,0 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 2,5$	C5	7,48 (dt)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
129,1 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 2,0$	C4		$^5\text{J}(\text{PH}) = 1,7$	
125,7 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C3	7,45 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
125,4 (s)	-	C6		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,5$	
121,0 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 3,3$	C1	7,25 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H6
40,9 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 18,5$	C9		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$	
				$^4\text{J}(\text{PH}) = 1,1$	
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]		6,83 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H3
102,9 (s)	-		2,51 (d)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 8,3$	H9

 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 20: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 23[‡]

23									
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	J [Hz]	Zuordnung				
137,7 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 88,5$	C8	8,68 (m) {d} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H7				
136,1 (s)	-	C4a	7,37 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2				
134,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 6,0$	C7	7,28 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5				
133,8 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,9$	C2	7,21 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H4				
133,7 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,2$	C5	6,98 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$	H6				
133,0 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 16,6$	C8a	6,68 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$	H3				
129,3 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 2,2$	C4	<table border="1"> <thead> <tr> <th>$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]</th> <th>J [Hz]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>161,5 (s)</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>			$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]	161,5 (s)	-
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]								
161,5 (s)	-								
126,5 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C3							
126,2 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,5$	C6							
119,3 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,9$	C1							

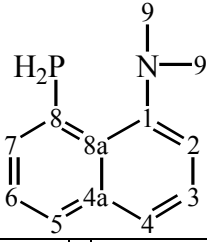
[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7[#] aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 21: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 26[‡]

26					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuordn.
152,3 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 4,6$	C1	8,56 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H7
138,1 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 47,0$	C8		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
135,6 (s)	-	C4a		$^3\text{J}(\text{PH}) = 1,8$	
133,1 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 7,9$	C8a	7,69 (m) {dd} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
130,9 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 6,4$	C7		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
130,1 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C5	7,53 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H4
126,3 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C4		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
125,95 (s)	-	C6	7,43 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H6
125,85 (s)	-	C3		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	
119,7 (s)	-	C2	7,25 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H3
60,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 12,5$	C10	7,20 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	H2
46,0 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 8,9$	C9		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
17,5 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 5,1$	C11	3,89 (ddq)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 7,8$	H10
				$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,2$	
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
3,58 (ddq)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 7,0$	H10	$^2\text{J}(\text{HH}) = 10,2$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
					3,57 (s)
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]		1,09 (td)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H11
140,5 (qi)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 7,3$			$^4\text{J}(\text{PH}) = 0,6$	

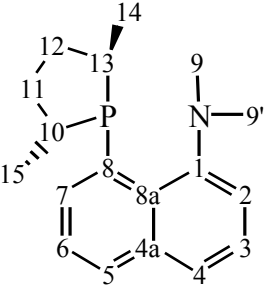
[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7[#] aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 22: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 27 ‡

27					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
151,7 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,8$	C1	7,67 (ddq)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H7
135,7 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,5$	C4a		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,1$	
135,0 (s)	-	C7		$^3\text{J}(\text{PH}) = 5,6$	
133,5 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 7,4$	C8a	7,55 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
129,1 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 14,2$	C8	7,47 (dd)	$^4\text{J}(\text{HH}) = 0,6$	H4
128,7 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C5		$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	
126,3 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C4	7,21 (dd)	$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,1$	H3
126,1 (s)	-	C6		$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	
126,0 (s)	-	C3	7,11 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	H6
119,5 (s)	-	C2		$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	
45,7 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 3,5$	C9	7,05 (dd)	$^4\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H2
				$^4\text{J}(\text{PH}) = 1,3$	
			4,50 (d)	$^1\text{J}(\text{PH}) = 198,1$	PH2
			2,37 (d)	$^5\text{J}(\text{PH}) = 1,3$	H9
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]				
-103,6 (td)	$^1\text{J}(\text{PH}) = 198,2$				
	$^3\text{J}(\text{PH}) = 5,1$				

 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 23: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **28**[‡]

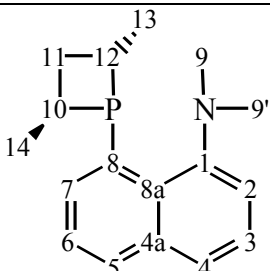
28					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
152,9 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 3,2$	C1	7,68 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H2
136,6 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 44,1$	C8		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,0$	
135,9 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C4a		$^3\text{J}(\text{PH}) = 3,8$	
132,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 8,9$	C8a	7,63 (m) {dd} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H5
129,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 2,2$	C7		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
128,6 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C5	7,51 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
126,3 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C4		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
125,64 (s)	-	C3 / C6	7,30 (m) {dd} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H6
125,59 (s)	-	C3 / C6		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	
117,8 (s)	-	C2	7,24 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H3
50,3 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 20,4$	C9 / C9'	7,10 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
43,7 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 0,9$	C9' / C9		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	
34,9 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 3,4$	C11	2,62 (s)	-	H9' / H9
34,5 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 20,3$	C12	2,51 (d)	$^6\text{J}(\text{PH}) = 1,3$	H9 / H9'
32,7 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 12,4$	C10			
31,9 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 15,8$	C13	H10 - H15	Tabelle 24	
20,1 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 5,0$	C15			
19,4 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 32,4$	C14	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]: 22,0 (s)		

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7[#] aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-SpektrumTabelle 24: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Phospholanrings von **28**[‡]

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H10	H11a	H11b	H12a	H12b	H13	H14	H15
H10	2,64								
H11a	2,15	8,4							
H11b	1,11	6,6	-12,9						
H12a	1,91	-	3,0	6,4					
H12b	1,67	-	6,9	11,0	-12,8				
H13	2,33	-	-	-	6,5	11,0			
H14	1,49	-	-	-	-	-	6,7		
H15	0,53	7,1	-	-	-	-	-	-	
P		24,9	8,3	6,4	24,0	5,7	3,5	14,8	7,1

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 25: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 29 ‡

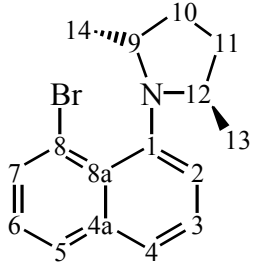
29					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
152,5 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 3,3$	C1	7,59 (m) {dd} $^\#$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H5 / H7
140,5 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 48,1$	C8		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
135,3 (s)	-	C4a	7,58 (m) {dd} $^\#$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	H5 / H7
131,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 4,3$	C8a		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
129,2 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 7,1$	C7	7,51 (m) {dd} $^\#$	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
127,7 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,0$	C5		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
126,0 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,8$	C4	7,31 (ddd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$	H6
125,9 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,0$	C6		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	
125,8 (s)	-	C3	7,22 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H3
117,4 (s)	-	C2		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	
50,1 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 15,8$	C9 / C9'	7,05 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
43,6 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C9' / C9		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	
35,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 6,1$	C11	2,55 (s)	-	H9' / H9
33,5 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 6,4$	C10			
29,4 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 6,4$	C12	2,43 (d)	$^6\text{J}(\text{PH}) = 0,5$	H9 / H9'
20,9 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 21,1$	C14			
17,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 6,6$	C13	H10 - H14	Tabelle 26	
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]: 22,8 (s)					

 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7 $^\#$ aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-SpektrumTabelle 26: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Phosphetanrings von 29 ‡

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H10	H11a	H11b	H12	H13	H14
H10	2,77						
H11a	1,91	9,3					
H11b	2,20	11,4	-11,8				
H12	2,50	1,2	1,3	8,0			
H13	0,73	-	-	-	7,3		
H14	1,51	6,7	-	-	-	-	
P	-	3,6	39,3	3,6	21,0	7,2	14,1

 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 27: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **31**[‡]

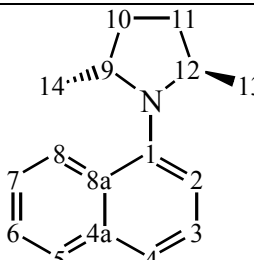
31						
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuord.	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
144,1	C1	120,9	C2	7,68 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H7
137,8	C4a	119,2	C8		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,1$	
133,1	C7	60,5	C9	7,44 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
128,9	C5	52,4	C12		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,1$	
128,8	C8a	32,7	C11	7,28 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
126,0	C3	31,2	C10		$^4\text{J}(\text{HH}) = 1,2$	
125,8	C6	19,6	C13	7,20 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H3
123,2	C4	17,6	C14	6,99 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
				6,82 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,9$	H6
				H9 - H14	Tabelle 28	

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7**Tabelle 28:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Pyrrolidingruppe von **31**[‡]

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H9	H10a	H10b	H11a	H11b	H12	H13
H9	4,03							
H10a	2,31	7,5						
H10b	1,231	3,3	-12,2					
H11a	1,97	-	5,3	8,7				
H11b	1,65	-	10,2	6,8	-12,2			
H12	3,64	-	-	-	6,9	7,8		
H13	1,228	-	-	-	-	-	5,9	
H14	0,36	6,49	-	-	-	-	-	-

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

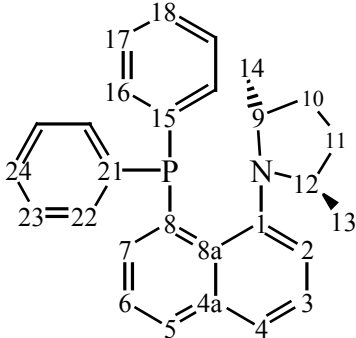
Tabelle 29: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 32 ‡

32					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	
144,3	C1	8,32 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$	H8	
135,5	C4a	7,71 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H5	
131,7	C8a	7,46 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4	
128,6	C5*	7,28 - 7,39 (m)	-	H3, H6	
125,9	C3 / C6			H7	
125,8	C3 / C6	6,91 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2	
125,03	C7 / C8	4,10 - 4,20 (m)	-	H9 / H12	
125,00	C7 / C8	3,57 - 3,70 (m)	-	H9 / H12	
122,8	C4*	2,02 - 2,17 (m)	-	H10 / H11	
118,4	C2	1,84 - 1,98 (m)	-	H10 / H11	
58,6	C9 / C12	1,46 - 1,59 (m)	-	H10 / H11	
52,7	C9 / C12	1,20 - 1,31 (m)	-	H10 / H11	
33,0	C10 / C11	1,09 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 5,3$	H13 / H14	
32,3	C10 / C11	0,52 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 6,0$	H13 / H14	
19,7	C13 / C14				
18,4	C13 / C14				

 ‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

* Zuordnung nicht sicher

Tabelle 30: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **34**[‡]

34																																			
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.																														
144,9 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 3,3$	C1	32,3 (s)	-	C11																														
142,2 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 23,8$	C15 / C21	30,2 (d)	4,2	C10																														
141,6 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 10,8$	C15 / C21	17,1 (s)	-	C14																														
136,2 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,2$	C4a	16,1 (d)	0,6	C13																														
135,9 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 23,5$	C16 / C22	<table border="1"> <thead> <tr> <th>$\delta^1\text{H}$ [ppm]</th> <th>J [Hz]</th> <th>Zuord.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7,61 (dd)</td> <td>$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$</td> <td>H5</td> </tr> <tr> <td>7,49 (dd)</td> <td>$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$</td> <td>H4</td> </tr> <tr> <td>7,45 (m)</td> <td>-</td> <td>H16</td> </tr> <tr> <td>7,26 (t)</td> <td>$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$</td> <td>H3</td> </tr> <tr> <td>7,24 (dd)</td> <td>$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$</td> <td>H7</td> </tr> <tr> <td>7,10 - 7,20 (m)</td> <td>-</td> <td>H17 / H18</td> </tr> <tr> <td>7,02 (t)</td> <td>$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$</td> <td>H6</td> </tr> <tr> <td>6,81 - 6,99 (m)</td> <td>-</td> <td>H2 / H16 / H17 / H18</td> </tr> <tr> <td>H9 - H14</td> <td>Tabelle 31</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	7,61 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	H5	7,49 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	H4	7,45 (m)	-	H16	7,26 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H3	7,24 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	H7	7,10 - 7,20 (m)	-	H17 / H18	7,02 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H6	6,81 - 6,99 (m)	-	H2 / H16 / H17 / H18	H9 - H14	Tabelle 31	
$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.																																	
7,61 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	H5																																	
7,49 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,3$	H4																																	
7,45 (m)	-	H16																																	
7,26 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H3																																	
7,24 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,4$	H7																																	
7,10 - 7,20 (m)	-	H17 / H18																																	
7,02 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H6																																	
6,81 - 6,99 (m)	-	H2 / H16 / H17 / H18																																	
H9 - H14	Tabelle 31																																		
135,1 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 30,6$	C8																																	
134,4 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 1,5$	C7																																	
133,1 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 11,3$	C8a																																	
133,0 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 20,6$	C16 / C22																																	
130,2 (s)	-	C5																																	
128,6 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 6,0$	C17 / C23																																	
128,4 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 7,6$	C17 / C23																																	
128,34 (s)	-	C18 / C24																																	
127,9 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,5$	C18 / C24																																	
125,5 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 0,5$	C6																																	
125,3 (s)	-	C3																																	
125,0 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C4																																	
120,8 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,6$	C2																																	
60,7 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 26,4$	C9																																	
51,7 (d)	$^4\text{J}(\text{PH}) = 1,1$	C12																																	
			$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]																															
			4,1 (s)	-																															

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7Tabelle 31: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Pyrrolidengruppe von **34**[‡]

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H9	H10a	H10b	H11a	H11b	H12	H13
H9	4,55							
H10a	2,75	8,0						
H10b	1,33	2,3	-12,0					
H11a	1,85	-	3,7	9,6				
H11b	1,69	-	11,8	7,1	-11,7			
H12	3,43	-	-	-	6,1	9,8		
H13	0,34	-	-	-	-	-	6,2	
H14	0,49	6,6	-	-	-	-	-	-

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 32: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **35**[‡]

35					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
145,1 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,2$	C1	7,66 (m)	-	H5
136,93 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,8$	C4a	7,57 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	H7
136,88 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 38,1$	C8	7,44 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$	H4
132,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 12,9$	C8a	7,27 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$	H3
130,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 2,3$	C7	7,23 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,7$	H6
129,8 (s)	-	C5	7,00 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H2
125,1 (s)	-	C3	2,21 (hpd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 6,7$ $^2\text{J}(\text{PH}) = 3,0$	H17
124,4 (s)	-	C6	1,67 (hp)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,3$	H15
124,2 (d)	$^4\text{J}(\text{PP}) = 0,7$	C4	1,30 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 13,8$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 6,8$	H18 / H18'
118,9 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,9$	C2	1,21 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 13,6$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 6,7$	H18 / H18'
60,3 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 25,0$	C9	1,06 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 14,0$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H16 / H16'
51,4 (d)	$^4\text{J}(\text{PH}) = 1,1$	C12	0,64 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$ $^3\text{J}(\text{PH}) = 7,4$	H16 / H16'
32,8 (s)	-	C11			
30,3 (d)	$^6\text{J}(\text{PC}) = 4,6$	C10			
28,2 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 21,3$	C15 [‡]			
22,0 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 20,4$	C16 / C16'			
21,54 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 23,4$	C17			
21,47 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 21,7$	C18 / C18'			
20,3 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 26,6$	C18 / C18'			
18,3 (d)	$^6\text{J}(\text{PC}) = 0,5$	C13			
17,3 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 2,6$	C16 / C16'			
17,1 (d)	$^6\text{J}(\text{PC}) = 0,6$	C14			
			H9 - H14	Tabelle 33	
				$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]
				17,3 (s)	-

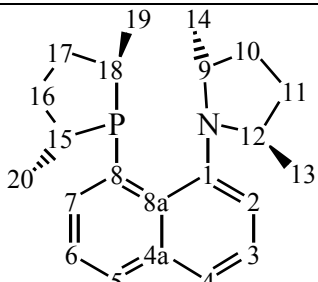
[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 33: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Pyrrolidengruppe von **35**[‡]

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H9	H10a	H10b	H11a	H11b	H12	H13
	H9	4,36						
	H10a	2,59	7,6					
	H10b	1,27	2,7	-12,0				
	H11a	2,01	-	4,7	9,1			
	H11b	1,81	-	10,9	6,7	-11,9		
	H12	3,66	-	-	-	6,8	8,5	
	H13	1,33	-	-	-	-	-	5,9
	H14	0,39	6,6	-	-	-	-	-

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 34: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 36[‡]

36					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
145,4 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 2,6$	C1	34,3 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 15,8$	C15
136,9 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 46,0$	C8	32,7 (s)	-	C11
136,2 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C4a	32,3 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 15,5$	C18
133,1 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 10,0$	C8a	30,0 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 4,7$	C10
129,3 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C7	19,59 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 34,5$	C19
129,1 (s)	-	C5	19,58 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 4,5$	C20
125,0 (s)	-	C3*	18,2 (d)	$^6\text{J}(\text{PC}) = 1,3$	C13
124,8 (s)	-	C6*	16,6 (d)	-	C14
124,7 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 0,8$	C4			
118,7 (s)	-	C2	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
60,9 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 27,1$	C9	7,64 (m) {d} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H5, H7
51,1 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C12	7,47 (m) {dd} [#]	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^4\text{J}(\text{HH}) = 1,2$	H4
35,4 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 2,4$	C16	7,3 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,7$	H3
34,6 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 18,2$	C17	7,2 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,6$	H6
			6,95 (m)	-	H2
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]	H9 - H14			Tabelle 35
22,0 (s)	-	H15 - H20			Tabelle 36

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfreq. und Standard s. Kap. 7 * Zuordnung nicht eindeutig [#] aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 35: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Pyrrolidgruppe von 36 ‡

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H9	H10a	H10b	H11a	H11b	H12	H13	H14
H9	4,38								
H10a	2,60	7,8							
H10b	1,22	2,4	-12,1						
H11a	1,97	-	4,6	6,8					
H11b	1,73	-	11,3	9,3	-11,9				
H12	3,57	-	-	-	9,3	6,5			
H13	1,28	-	-	-	-	-	6,1		
H14	0,324	6,7	-	-	-	-	-	-	
P		7,0	2,1	-	-	-	-	-	7,2

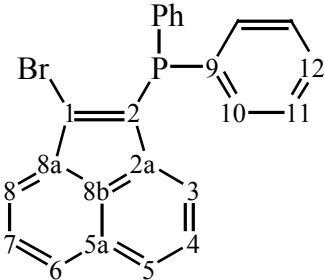
‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 36: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Phospholgruppe von 36 ‡

J [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	H15	H16a	H16b	H17a	H17b	H18	H19	H20
H15	2,67								
H16a	2,07	8,0							
H16b	1,06	6,9	-12,9						
H17a	1,88	-	3,2	6,3					
H17b	1,58	-	6,6	11,0	-12,9				
H18	2,40	-	-	-	6,4	10,9			
H19	1,49	-	-	-	-	-	6,8		
H20	0,320	7,2	-	-	-	-	-	-	
P		27,0	8,0	6,4	23,7	5,6	3,2	15,7	7,2

‡ Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 37: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 39a[‡]

39a					
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J [Hz]	Zuord.
140,3 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 1,8$	C2a	7,54 - 7,61 (m)	-	H10
138,6 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 5,1$	C8a	7,51 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 6,9$ $^5\text{J}(\text{PH}) = 0,4$	H8
136,6 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 10,6$	C9	7,43 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^6\text{J}(\text{PH}) = 0,5$	H6
135,9 (d)	$^1\text{J}(\text{PC}) = 18,7$	C2	7,30 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$ $^6\text{J}(\text{PH}) = 0,6$	H5
133,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 19,7$	C10	7,16 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H7
132,8 (d)	$^2\text{J}(\text{PC}) = 35,8$	C1	6,98 - 7,07 (m)	-	H11, H12
129,6 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,1$	C8b	6,90 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H4
129,3 (d)	$^5\text{J}(\text{PC}) = 0,5$	C6	6,77 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H3
128,8 (s)	-	C12			
128,8 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 6,7$	C11			
128,4 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 0,3$	C5a			
128,1 (s)	-	C4			
127,9 (s)	-	C7			
127,1 (s)	-	C5			
125,8 (d)	$^3\text{J}(\text{PC}) = 1,2$	C3	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	J [Hz]	
123,9 (d)	$^4\text{J}(\text{PC}) = 2,4$	C8	-18,6 (qi)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 7,7$	

[‡] Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 38: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **40a**[‡]

40a					
δC [ppm]	[Hz]	Zuord.	δC [ppm]	[Hz]	Zuord.
149,8 (dd)	N = 17,0 $ D_+ - D_- = 2,2$	C1, C2	128,6 (vt)	N = 6,6	C11
			128,4 (s)	-	C12
141,0 (vt)	N = 2,7	C2a, C8a	128,2 (s)	-	C4, C7
137,9 (dd)	N = 7,9 $ D_+ - D_- = 0,4$	C9	127,8 (s)	-	C5, C6
			126,9 (vt)	N = 2,8	C3, C8
133,8 (vt)	N = 20,0	C10			
132,1 (vt)	N = 2,6	C8a	δH [ppm]		Zuord.
129,3 (s)	-	C5a	7,51 - 7,59 (m)	-	H10
			7,31 - 7,38 (m)	-	H4 / H7
δP [ppm]	-22,0 (m)		6,92-7,04 (m)	-	Intg. 16 H

[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 39: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 40b[‡]

40b					
δC [ppm]	[Hz]	Zuord.	δH [ppm]	J [Hz]	Zuord.
153,6 (d)	N = 3,7	C1, C2	7,85 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H3
141,7 (s)	-	C2a, C8a	7,56 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,3$	H5
131,6 (s)	-	C8b	7,32 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H4
129,4 (s)	-	C5a		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
127,8 (s)	-	C4, C7	2,50 - 2,65 (m)	-	H9
127,7 (s)	-	C5, C6	1,29 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 15,6$	H10 / H11
124,9 (s)	-	C3, C8		$^3\text{J}(\text{HH}) = 6,9$	
26,8 (vt)	N = 9,9	C9	1,02 (dd)	$^3\text{J}(\text{PH}) = 12,1$	H10 / H11
22,4 (vt)	N = 25,7	C10 / C11		$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	
22,0 (vt)	N = 11,6	C10 / C11'			
			$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	-1,2 (s)	

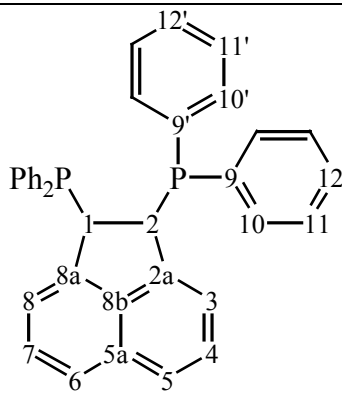
[‡] Lsgm. C_6D_6 , Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 40: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 40c[‡]

40c					
δC [ppm]	[Hz]	Zuord.	δH [ppm]	J [Hz]	Zuord.
152,8 (d)	2,5	C1, C2	8,01 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0$	H3
142,5 (s)	-	C2a, C8a	7,54 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5
131,7 (s)	-	C8b	7,35 (dd)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$ $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H4
129,4 (s)	-	C5a	2,51 - 2,63 (m)	-	H9
127,8 (s)	-	C4, C7			Integral:
127,7 (s)	-	C5, C6	2,20 (d)	13,2	4 H
124,6 (s)	-	C3, C8	1,73 - 1,85 (m)	-	8 H
37,1 (vt)	N = 10,2	C9	1,48 - 1,65 (m)	-	12 H
33,0 (vt)	N = 22,9	C10 / C14	1,27 - 1,44 (m)	-	8 H
31,6 (vt)	N = 9,2	C10 / C14	1,06 - 1,24 (m)	-	8 H
27,6 (vt)	N = 8,1	C11 / C13			
27,4 (vt)	N = 12,7	C11 / C13			
26,8 (s)	-	C12	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	-12,3 (bs)	

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

Tabelle 41: ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von 42[‡]

42					
δC [ppm]	[Hz]	Zuord.	δC [ppm]	[Hz]	Zuord.
144,2 (vt)	N = 4,5	C2a, C8a	123,1 (s)	-	C5, C6
139,8 (vt)	N = 7,0	C8b	119,7 (vt)	N = 3,5	C3, C8
139,3 (vt)	N = 9,8	C9 / C9'	47,2 (dd)	N = 4,3	C1, C2
136,7 (vt)	N = 13,3	C9 / C9'	D ₊ - D ₋ = 2,2		
135,3 (vt)	N = 24,3	C10 / C10'			
133,1 (vt)	N = 19,4	C10 / C10'	δH [ppm]	J [Hz]	Zuordn.
131,6 (s)	-	C5a	7,56 - 7,64 (m)	-	H10 / H10'
129,2 (s)	-	C12 / C12'	7,38 - 7,46 (m)	-	H10 / H10'
128,5 (vt)	N = 6,0	C11 / C11'	7,31 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 8,1$	H5, H6
128,2 (s)	-	C12 / C12'	7,02 - 7,18 (m)	-	H11 / H12
128,0 (vt)	N = 7,6	C11 / C11'	6,98 (t)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,4$	H4, H7
127,5 (s)	-	C4, C7	6,84 - 6,94 (m)	-	H11' / H12'
δP [ppm]	-10,0 (s)		6,59 (d)	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7,1$	H3, H8
			4,75 (vt)	N = 11,2	H1, H2

[‡] Lsgm. C₆D₆, Messfrequenz und Standard siehe Kap. 7

8.2 Röntgenstrukturen

8.2.1 Röntgenstrukturdaten von 34

Tabelle 42: Kristallographische Daten von 34

Formel	C ₂₈ H ₂₈ NP
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temperatur [K]	295(2)
Zelldimensionen	a = 8,9456(12) Å b = 11,3591(14) Å c = 22,556(3) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	2292,1(5)
Kristallgröße [mm]	0,52 x 0,44 x 0,44
Z	4
Dichte [g cm ⁻³]	1,187
Strahlung	CuK _{α}
Scan-Methode	ω -Scan
hkl-Messbereich	0 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 17
max. 2 θ	137,62
gemessene Reflexe	2728
unabhängige Reflexe	2456
beobachtete Reflexe	2369
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,150
R _{int}	0,0140
Parameter	302
R ₁ (alle Daten)	0,0304
wR ₂ (alle Daten)	0,0763
Goodness-of-fit on F ²	1,066
Flack-Parameter	0,00(2)

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **34**

N-C1	1,419(3)	P-C8	1,854(2)
N-C9	1,484(3)	P-C15	1,849(3)
N-C12	1,483(3)	P-C21	1,832(3)
C8-C8a	1,446(3)	C1-C8a	1,431(3)

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **34**

C21-P-C15	99,39(10)	C1-N-C12	118,9(2)
C21-P-C8	102,54(11)	C1-N-C9	114,9(2)
C15-P-C8	102,00(11)	C12-N-C9	105,1(2)
C8a-C1-P	123,0(2)	N-C1-C8a	119,3(2)

Tabelle 45: Ausgewählte Diederwinkel [°] in **34**

C8a-C8-P-C15	-178,73(19)	C8a-C1-N-C9	-82,08(26)
C8a-C8-P-C21	-76,14(21)	C8a-C1-N-C12	152,21(22)
C8-P-C21-C22	-6,36(23)	C8-P-C15-C16	-94,36(22)

8.2.2 Röntgenstrukturdaten von 40a

Tabelle 46: Kristallographische Daten von 40a

Formel	C ₃₆ H ₂₆ P ₂
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Temperatur [K]	295(2)
Zelldimensionen	a = 9,6419(13) Å b = 9,9488(13) Å c = 15,611(2) Å α = 100,687(10)° β = 96,001(11)° γ = 109,117(10)°
Zellvolumen [Å ³]	1368,2(3)
Kristallgröße [mm]	0,58x 0,50 x 0,44
Z	2
Dichte [g cm ⁻³]	1,263
Strahlung	CuK α
Scan-Methode	ω -Scan
hkl-Messbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
max. 2 θ	137,98
gemessene Reflexe	5687
unabhängige Reflexe	5084
beobachtete Reflexe	4817
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,610
R _{int}	0,0206
Parameter	370
R ₁ (alle Daten)	0,0390
wR ₂ (alle Daten)	0,1016
Goodness-of-fit on F ²	1,070

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **40a**

P1- C1	1,829(2)	P2- C2	1,820(2)
P1- C15	1,833(2)	P2- C21	1,833(2)
P1- C9	1,836(2)	P2- C27	1,833(2)
C1-C2	1,380(2)	C2a-C8b	1,406(2)
C1-C8a	1,485(2)	C8a-C8b	1,414(2)
C2-C2a	1,475(2)	C8-C8a	1,376(2)
C2a-C3	1,379(2)		

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **40a**

C1-P1-C15	101,93(7)	C2-P2-C21	104,52(7)
C1-P1-C9	103,37(7)	C2-P2-C27	102,69(7)
C15-P1-C9	102,15(8)	C21-P2-C27	103,38(7)
C2-C1-C8a	108,36(13)	C3-C2a-C8b	118,16(14)
C2-C1-P1	120,82(11)	C3-C2a-C2	135,8(2)
C8a-C1-P1	130,81(11)	C8b-C2a-C2	106,03(13)
C1-C2-C2a	108,88(13)	C8-C8a-C8b	117,31(14)
C1-C2-P2	121,40(11)	C8-C8a-C1	137,0(2)
C2a-C2-P2	129,72(12)	C8b-C8a-C1	105,67(13)
C2a-C8b-C8a	111,05(13)		

Tabelle 49: Ausgewählte Diederwinkel [°] in **40a**

C1-C2-P2-C21	-101,16(13)	C2-C1-P1-C9	-179,44(12)
C1-C2-P2-C27	151,18(12)	C2-C1-P1-C15	74,81(13)
C1-P1-C9-C10	82,36(14)	C2-P2-C21-C22	144,70(13)
C1-P1-C15-C16	16,35(16)	C2-P2-C27-C28	129,18(14)

8.2.3 Röntgenstrukturdaten von 40c

Tabelle 50: Kristallographische Daten von 40c

Formel	C ₃₆ H ₅₀ P ₂
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Temperatur [K]	295(2)
Zelldimensionen	a = 20,856(3) Å b = 9,6632(12) Å c = 16,192(2) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 96,307(10)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	3243,5(7)
Kristallgröße [mm]	0,58x 0,28 x 0,22
Z	4
Dichte [g cm ⁻³]	1,115
Strahlung	CuK _{α}
Scan-Methode	ω -Scan
Hkl-Messbereich	-21<=h<=25, -11<=k<=11, -17<=l<=19
max. 2 θ	137,92
gemessene Reflexe	4225
unabhängige Reflexe	3013
beobachtete Reflexe	2426
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,360
R _{int}	0,0413
Parameter	199
R ₁ (alle Daten)	0,0563
wR ₂ (alle Daten)	0,1244
Goodness-of-fit on F ²	1,038

Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **40c**

P1- C1	1,830(2)	C1-C8a	1,490(2)
P1- C15	1,856(2)	C8a-C8b	1,405(2)
P1- C9	1,870(2)	C8-C8a	1,381(3)
C1-C2	1,382(3)		

Tabelle 52: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **40c**

C1-P1-C15	104,10(8)	C2-C1-C8a	108,28(9)
C1-P1-C9	102,52(9)	C2-C1-P1	121,58(5)
C15-P1-C9	103,87(9)	C8a-C1-P1	130,12(12)
C8-C8a-C8b	117,48(17)	C8b-C8a-C1	106,15(15)
C8-C8a-C1	136,35(17)	C8a-C8b-C2a	111,08(21)

Tabelle 53: Ausgewählte Diederwinkel [°] in **40c**

C2-C1-P1-C9	105,43(21)
C2-C1-P1-C14	-146,57(20)

8.2.4 Röntgenstrukturdaten von 42

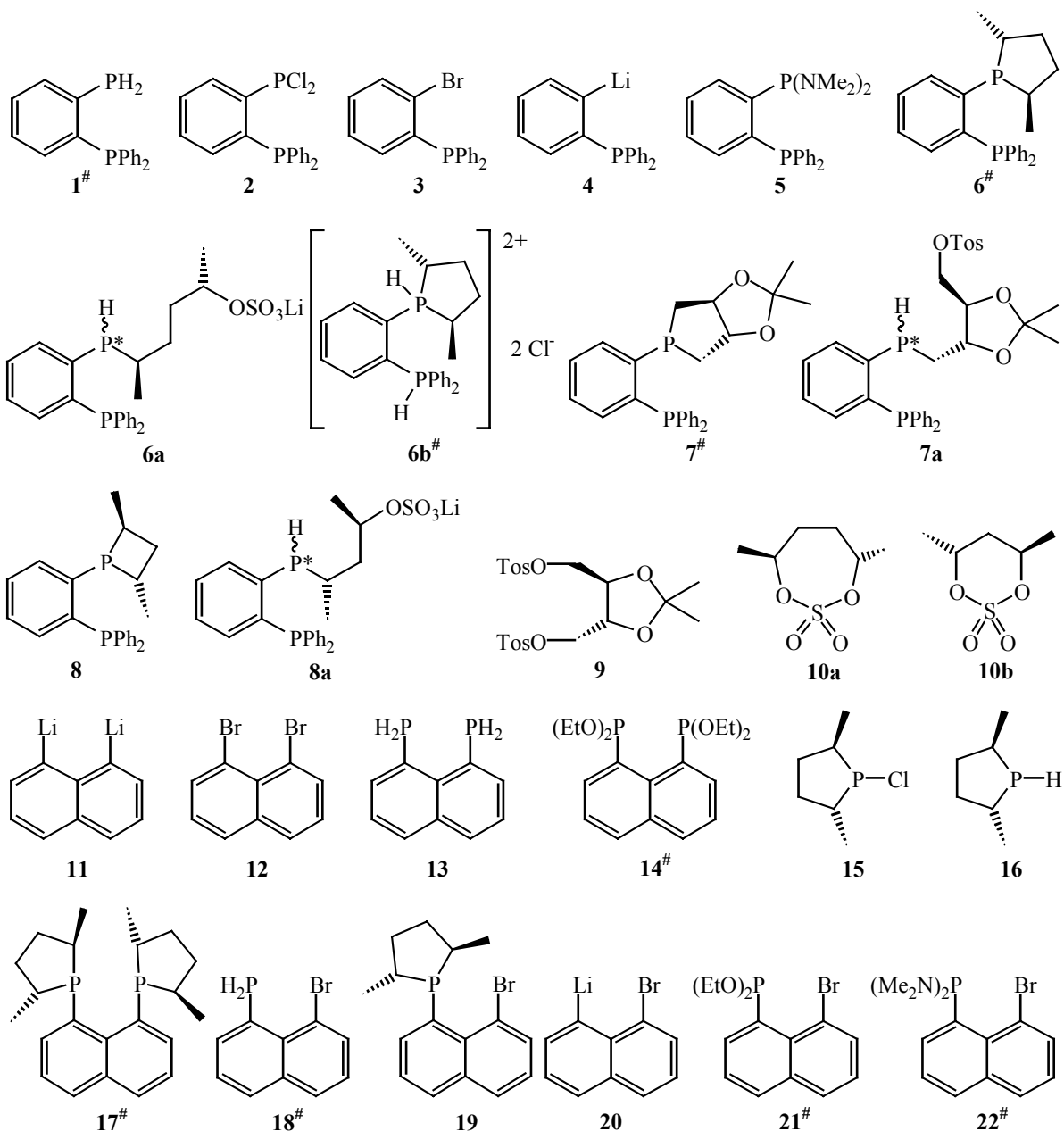
Tabelle 54: Kristallographische Daten von 42

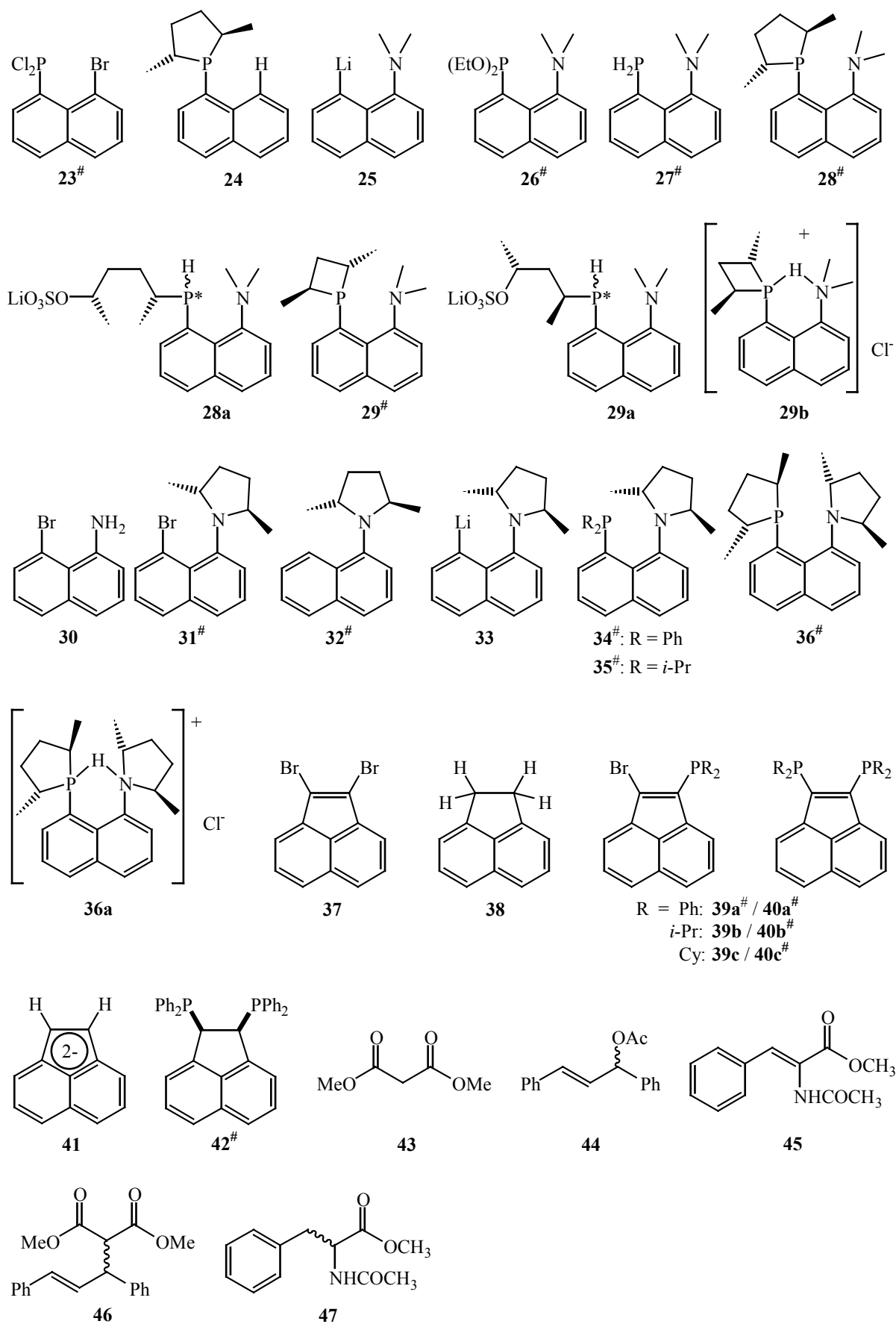
Formel	$C_{36}H_{28}P_2$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur [K]	295
Zelldimensionen	$a = 13,0947(21) \text{ \AA}$ $b = 16,3166(25) \text{ \AA}$ $c = 15,9535 (27) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 97,590(13)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	3378,78
Z	4
Dichte [g cm^{-3}]	1,027
Strahlung	MoK_α
Scan-Methode	ω -Scan
Hkl-Messbereich	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
max. 2θ	39,98
gemessene Reflexe	3480
unabhängige Reflexe	3151
beobachtete Reflexe	2141
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,15
R_{int}	0,0175
Parameter	343
R_1 (alle Daten)	0,1900
wR_2 (alle Daten)	0,4322
Goodness-of-fit on F2	2,92

9 Verbindungsverzeichnis

Literaturbekannte Verbindungen, die lediglich zu Vergleichszwecken erwähnt werden, sind mit „L“ und einer individuellen Ordnungsnummer gekennzeichnet. Diese Verbindungen sind nicht in diesem Verzeichnis aufgeführt.

XX[#]: neue Verbindung, in Substanz isoliert, vollständig charakterisiert





10 Literaturverzeichnis

- [1] C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds* **2002**, Hersg.: B. Cornils, W.A. Herrmann, VCH, Weinheim, *Bd. 1*, S. 29.
- [2] P. Torrence in [1], S. 104.
- [3] D. Vogt in [1], S. 240.
- [4] J.A. Osborne, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [5] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034.
- [6] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [7] a) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10.
b) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
c) W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- [8] K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126.
- [9] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108.
- [10] W.S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.
- [11] a) H.B. Kagan, T.P. Dang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
b) H.B. Kagan, T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [12] M.D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
- [13] a) J. Holz, M. Quirnbach, U. Schmidt, D. Heller, R. Stürmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8031.
b) D. Carmichael, H. Doucet, J.M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 261.
- [14] D.J. Brauer, S. Schenk, S. Roßenbach, M. Tepper, O. Stelzer, T. Häusler, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 116.
- [15] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4053.
- [16] M.J. Burk, J.E. Feaster, W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125.
- [17] W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- [18] H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 285.
- [19] J.K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581.
- [20] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614.
- [21] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- [22] T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6325.
- [23] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996.
- [24] a) B.M. Trost, D.L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
b) B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1966**, *29*, 355.
c) G. Consiglio, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257.
d) C.G. Frost, J. Howarth, J.M.J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089.

- [25] a) B. Jandeleit, H.W. Turner, T. Uno, J.A.M. van Beek, W.H. Weinberg, *CATTECH* **1998**, *2*, 101.
b) B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648.
- [26] a) A. Marinetti, V. Kruger, F.-X. Buzin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2947.
b) A. Marinetti, J.-P. Genêt, S. Jus, D. Blanc, V. Ratovelomanana-Vidal, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1160.
c) A. Marinetti, S. Jus, J.-P. Genêt, L. Ricard, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 95.
- [27] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Yin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1598.
- [28] a) C. Liek, *Diplomarbeit* **1999**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal.
b) P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1029.
- [29] M.T. Reetz, A. Gosberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2129.
- [30] S. Harder, L. Brandsma, J.A. Kanters, A. Duisenberg, J.H. van Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143.
- [31] a) U. Kühner, *Diplomarbeit* **1999**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal.
b) K.W. Kottsieper, U. Kühner, O. Stelzer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1159.
- [32] T.S. Schull, D.A. Knight, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 207.
- [33] M.J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518.
- [34] Y. Gao, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7538.
- [35] a) D.J. Brauer, P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 65.
b) J. Holz, A. Kless, S. Borns, S. Trinkhaus, R. Selke, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1973.
- [36] A. Marinetti, D. Carmichael, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 201.
- [37] a) A. Marinetti, F. Labrue, J.-P. Genêt, *Synlett* **1999**, *12*, 1975.
b) A. Marinetti, S. Jus, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8365.
c) U. Berens, M.J. Burk, A. Geralch, W. Hems, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2057.
d) A. Ohashi, S. Matsukawa, T. Imamoto, *Heterocycles* **2000**, *52*, 905.
e) A. Marinetti, S. Jus, F. Labrue, A. Lemarchand, J.-P. Genêt, L. Ricard, *Synthesis* **2001**, *14*, 2095.
- [38] D.H. Williams, R.S. Ward, R.G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 966.
- [39] S.O. Grim, A.W. Yankowsky, *Phosphorus, Sulfur* **1977** *3*, 191.
- [40] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen* **1993**, Bd. 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [41] J. Hahn in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* **1987**, Herg.: J.G. Verkade, L.D. Quinn, VCH Publisher Inc., Deerfield Beach, S. 331.
- [42] L.D. Quinn in Lit. [41], S. 417f.
- [43] R.H. Contreras, J.E. Peralta, *Prog. NMR. Spectrosc.* **2000**, *37*, 321.
- [44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1995**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 106ff.
- [45] C. Benezra, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6890.
- [46] L.D. Quinn, M.J. Gallagher, G.T. Cunkle, D.B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3136.
- [47] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie* **1984**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 535ff.
- [48] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie* **1995**, 2. Aufl., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, S. 112.
- [49] gNMR 3.6.5, IvorySoft, Cherwell Scientific Publishing.

- [50] Software HyperChem 5.01, Hypercube Inc., **1996**; Geometrieoptimierung: Methode PM3 (semi-empirisch), Geometrieoptimierung Polak-Ribiere (conjugate gradient), Konvergenzkriterium $< 0,01$ kcal / mol.
- [51] D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 504.
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [53] R.W. Alder, P.S. Bowman, W.R.S. Steele, D.R. Winterman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 723.
- [54] H. Einspahr, J.-B. Robert, R.E. Marsh, J.D. Roberts, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 1611.
- [55] a) M.R. Truter, B.L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 395.
b) D. Pyżalka, R. Pyżalki, T. Borowiak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, 211.
- [56] H.A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895.
- [57] A. Karaçar, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.* **1997**, *8*, 539.
- [58] L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 504.
- [59] P. Wehman, H.M.A. van Donge, A. Hagos, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 183.
- [60] K.H. Shaughnessy, P. Kim, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123.
- [61] S.L. James, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 299.
- [62] A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1.
- [63] A. Karaçar, M. Freytag, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1571.
- [64] G.P.C.M. Dekker, A. Buijs, J. Elsevier, K. Vriente, P.W.N.M. van Leeuwen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, Y.F. Wang, C.H. Stam, *Organometallics* **1992**, *11*, 1937.
- [65] T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1374.
- [66] a) R.D. Jackson, S. James, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3.
b) J. van Soolingen, R.-J. de Lang, R. den Besten, P.A.A. Klusener, N. Veldman, A.L. Spek, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1741.
- [67] A. Karaçar, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1485.
- [68] P.H.M. Budzelaar, J.A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 420.
- [69] A. Karaçar, M. Freytag, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1571.
- [70] H. Brunner, R. Sievi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 71.
- [71] a) H.W. Kruse, A. Kinting, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 485.
b) G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega, G. Tossing, H. Kessler, R. Schuck, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1053.
- [72] H. Brunner, S. Limmer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 55.
- [73] a) H. Bunner, M. Janura, *Synthesis* **1998**, 45.
b) A. Kinting, H.-W. Krause, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 259.
- [74] S. Schenk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] a) T. Nickel, *Dissertation* **2000**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal.
b) S. Schenk, C. Liek, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [76] L. Brandsma, H.D. Verkuijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry* **1987**, *Bd. 1*, Springer-Verlag, Heidelberg, p. 195.
- [77] a) D. Seyferth, S.C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 173.

- b) P.A.A. Klusener, J.C. Hanekamp, L. Brandsma, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1320.
c) R.L. Letsinger, J.A. Gilpin, W.J. Vullo, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 672.
d) J.S. Kiely, L.L. Nelson, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1480.
e) M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshino, N. Furusho, T. Kawata, S. Ohba, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3735.
- [78] a) K. Issleib, G. Döll, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2664.
b) S.J. Coote, G.J. Dawson, C.G. Frost, J.M.J. Williams, *Synlett* **1993**, 509.
c) G. Elsner in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* **1982**, 4. Aufl., Bd. *El*, Herg.: M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 134.
- [79] a) J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, C75.
b) A.J. Kirby, J.M. Percy, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6903.
- [80] a) F. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, N.K. Nayyar, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 147.
b) M. Chauhan, C. Chuit, A. Fruchier, C. Reyé, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1336.
c) F.H. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, W.E. Douglas, D.M.H. Guy, C. Reyé, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 647.
d) M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reyé, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 173.
- [81] a) H. Kubota, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6689.
b) J.P. Cahill, P.J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4301.
c) J.P. Cahill, D. Cunneen, P.J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4157.
- [82] a) T. Hattori, Y. Komuro, N. Hayashizaka, H. Takahashi, S. Miyano, *Enantiomer* **1997**, *2*, 203.
b) S. Miyano, T. Hattori, Y. Komuro, H. Kumobayashi, US-Patent No. 5,756,760.
- [83] M. Pichon, B. Figadère, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 927.
- [84] J.P. Cahill, F.M. Bohnen, R. Goddard, C. Krüger, P.J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3831.
- [85] a) J.A. Sweet, J.M. Cavallari, W.A. Price, J.W. Ziller, D.V. McGrath, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 207.
b) J.M. Chong, I.S. Clarke, I. Koch, P.C. Olbach, N.J. Taylor, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 409.
- [86] L.F. Fieser, A.M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 136.
- [87] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., **1992**, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, S.723.
- [88] M. H. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **1967**, *5*, 227.
- [89] K. Diemert, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 17.
- [90] J.C. Tebby (Herg.), *CRC Handbok of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data* **1991**, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, S. 8ff.
- [91] Lit. [47], S. 452.
- [92] Lit. [47], S. 463, S. 479.
- [93] Lit. [47], S. 150f.
- [94] a) E. Vincent, L. Verdonck, G.P. van der Kelen, *Spectrochimica Acta* **1980**, *36A*, 699.
b) T.A. Modro, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3681.
c) K. Diemert, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 17.
d) G.A. Gray, S.E. Cremer, K.L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109.
- [95] Lit. [40], S. 135f.

- [96] M.J. Burk, J.E. Feaster, R.L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 569.
- [97] C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, C. Rey , J.-P. Declercq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 171.
- [98] L.D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus: systems based on the carbon-phosphorus bond* **1981**, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, S. 328f.
- [99] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1985**, 91. - 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, S. 552.
- [100] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [101] G. Bernardinelli, H.D. Flack, *Acta. Cryst., Sect. A* **1991**, 47, 392.
- [102] E.W. Garbisch, Jr., *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 402
- [103] A. Bosch, R.K. Brown, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 715.
- [104] B.M. Trost, D.R. Brittelli, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2620.
- [105] a) G.I. Borodkin, I.R. Elanov, M.M. Shakirov, V.G. Shubin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1991**, 27, 765, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1991**, 27, 889.
b) K. Rasheed, *Tetrahedron* **1966**, 22, 2957.
- [106] W.E. Rhine, J.H. Davis, G. Strucky, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 139.
- [107] Lit. [40], S. 10.
- [108] Lit. [40], S. 56.
- [109] E. Lindner, H. Kern, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 790.
- [110] F.H. Greenberg, S. Schenendorf, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2033.
- [111] M. Duncan, M.J. Gallagher, *Org. Magn. Res.* **1981**, 15, 37.
- [112] E.W. Garbisch, Jr., *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 480.
- [113] persönliche Mitteilung von Prof. Dr. D.J. Brauer.
- [114] R.A. Wood, T.R. Welberry, A.D. Rae, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1985**, 451.
- [115] B.M. Trost, P.E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649.
- [116] S. Ramdeehul, P. Dierkes, R. Anguado, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Osborn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3302.
- [117] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 26.
- [118] C. Amatore, A. Jutland, M.A. M'Barki, G. Meyer, L. Mottier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 873.
- [119] a) B.M. Trost, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4545.
b) U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 155.
c) M. Bovens, A. Togni, L.M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, C28.
- [120] a) B.  kermark, B. Krakenberger, S. Hansson, A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, 6, 620.
b) P.S. Pregosin, R. Salzmann, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 35.
- [121] a) J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523.
b) H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2199.
c) G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 203.
- [122] a) P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2046.
b) P. R. Auburn, P.B. Mackenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033.
- [123] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, 48, 2143.
- [124] H. Brunner in Lit. [1], S.195.

-
- [125] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., **1990**, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [126] W. Voskuil, J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, 82, 302.
- [127] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2681.
- [128] P. Machnitzki, *Dissertation* **1998**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal.
- [129] H. Nöth, H.J. Vetter, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1505.
- [130] S. Roßenbach, *Diplomarbeit* **1998**, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal.